

Etude des échanges côte-large au moyen des isotopes du radium : cas de la fertilisation en fer au large des îles Crozet et Kerguelen (Océan Austral)

Virginie Sanial

▶ **To cite this version:**

Virginie Sanial. Etude des échanges côte-large au moyen des isotopes du radium : cas de la fertilisation en fer au large des îles Crozet et Kerguelen (Océan Austral). Océan, Atmosphère. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2015. Français. NNT : 2015TOU30118 . tel-01344351

HAL Id: tel-01344351

https://theses.hal.science/tel-01344351

Submitted on 11 Jul 2016

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.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue le 20 Juillet 2015 par :

Virginie Sanial

Etude des échanges côte-large au moyen des isotopes du radium: cas de la fertilisation en fer au large des îles Crozet et Kerguelen (Océan Austral)

JURY

Sabine Schmidt	Directrice de Recherche	EPOC Bordeaux
Isabelle Dadou	Professeur	Université de Toulouse 3
Bruno Hamelin	Professeur	Université d'Aix-Marseille
Matthew Charette	Senior Scientist	WHOI (USA)
Matthieu Roy-Barman	Professeur	Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines
Jordi Garcia-Orellana	Professeur	Universitat Autònoma de Barcelona (Espagne)

École doctorale et spécialité :
SDU2E : Océan, Atmosphère et Surfaces Continentales
Unité de Recherche :
Laboratoire d'Études en Géophysique et Océanographie Spatiales
Directeur de Thèse :
Pieter van Beek, Professeur, Université de Toulouse 3
Rapporteurs :
Sabine Schmidt et Bruno Hamelin

Remerciements

Pour commencer cette liste de remerciements adressée à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, en sciences ou non, à faire en sorte que cette thèse soit commencée, vécue/survécue, rédigée, soutenue (puis fêtée !), je tiens à remercier sincèrement mon directeur de thèse. Pieter, je te remercie pour m'avoir fait partager ta passion pour la recherche. J'ai pris beaucoup de plaisir pendant ces trois années passées sous ta direction. Tu m'as permis de découvrir l'intérêt pour les radioéléments, le goût pour les conférences et les missions en mer (ça ce n'était pas très dur !). Je me suis aussi rendue compte au fil de la thèse (très vite en fait) que j'avais de la chance que mon directeur me permette d'intégrer son réseau français et international qu'il avait certainement mis des années à construire et c'est grâce à ça, à toi finalement, que j'ai pu décrocher mon post-doc à Woods Hole. Je sais aussi que je suis de nature têtue et que ça n'a pas dû être facile tout le temps mais quelque part tu as « gagné », maintenant je mets tout le temps les mots latin en italique, je saute des lignes entre les paragraphes, je ne dis plus « prélever sur des bouteilles Niskin » mais « au moyen de bouteilles Niskin » ...

J'ai également bénéficié de l'intégration au sein d'une super équipe de recherche. C'est un confort immense pour faire une thèse que de se retrouver dans un environnement de recherche convivial, amical, familial. Je remerciement chaleureusement Catherine, Elena, Kathy, François et Marc pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe, pour leurs conseils et leur soutien. Catherine, j'ai apprécié embarquer en mer avec toi, découvrir que derrière le « Jeandel et al. et son cerveau qui marche tout seul » il y a une personne simple à qui parler et qui est toujours prête pour aider (à nous faire acquérir les derniers crédits de l'école doctorale, à jouer les entremetteuse avec les gros poissons en conférence et j'en passe !). Elena, quand j'allais en conférence, j'étais toute fière de dire tout haut que l'ipo de GEOTRACES était à Toulouse en France mais ils mériteraient aussi de savoir que derrière ipo@geotraces.com (et la page facebook GEOTRACES) se cache une seule femme discrète, « gentillissime » et brillante. Du côté des « propres » de cette petite équipe, Kathy, j'ai apprécié ton franc-parler, ta franchise et ta simplicité pendant ces trois années. Ton optimiste est inversement proportionnel à ta taille ! Chez toi, tout problème a une solution parfois très simple d'ailleurs (pourquoi s'embêter !). François, je respecte ta

rigueur, ta discipline et ta dextérité. Tu peux facilement impressionner au premier contact, mais en creusant un tout petit peu il est facile de trouver le François drôle et d'agréable compagnie que j'estime. Enfin, Marc, merci pour ta bonne humeur quotidienne qui surgit parfois sous de multiples facettes (meilleure copine, iron man, kangourou, pompier ... et je suis sure que je n'ai pas encore tout vu !). C'était un réel plaisir de travailler et d'apprendre à tes côtés.

Je remercie également les anciens membres de cette équipe. Marie, tu es un quelqu'un que j'apprécie beaucoup. Tu es simple, entière et gentille (entre autre !), une chouette personne que je suis très heureuse de compter parmi mes amis. Ester, Bruno, vous faites partie des supers rencontres que j'ai eu la chance de faire pendant ma thèse, j'espère sincèrement qu'on restera en contact dans l'avenir. Je remercie également Mélanie, Nolwenn (ton rire est légendaire ici au labo ! Il nous a bien manqué après ton départ), Cyril, Tristan, Viet et Vincent. Je vous souhaite à tous une bonne continuation.

Je remercie également mon jury de thèse d'avoir accepté et consacré du temps à l'évaluation de mon travail de thèse. C'était un honneur pour moi de vous compter parmi les membres de mon jury.

Je remercie chaleureusement toute l'équipe administrative et informatique indispensable au fonctionnement du laboratoire. Merci à Agathe, Brigitte, Nadine, Martine, Bruno, Christian et Matthieu. Malgré l'amputation progressive de ses membres, cette équipe continue d'opérer dans l'ombre et fait tout pour régler nos problèmes et réparer nos maladresses administratives. Je remercie également Yves Morel, directeur du LEGOS, pour sa disponibilité et son accessibilité. Je remercie également l'équipe SDU2E, et en particulier Marie-Claude Cathala, pour leur accompagnement et leur patience.

Je remercie également toute l'équipe de WHOI, Erin, Lauren, Dan, Ken Buesseler, Matt Charette, Paul, Spike. Merci de m'avoir si bien accueilli au sein de votre équipe et d'avoir fait preuve de patience envers mon « franglais ». Je suis mélancolique à l'idée de quitter l'équipe TIM du LEGOS mais très impatiente et ravie (et stressée quand même de ne pas arriver à votre hauteur !) à l'idée de travailler à vos côtés. Je remercie particulièrement Matt Charette de m'avoir donné l'opportunité de participer à la mission GEOTRACES Pacifique. Je remercie également Ken Buesseler et Matt Charette d'accepter de continuer le chemin en post-doc avec moi.

Un grand merci à Elodie ! On peut presque dire que tu fais partie de TIM tant on t'a (je t'ai, en fait !) donné de travail pendant ma thèse ! Merci pour ta disponibilité et pour ta patience avec mon ignorance de matlab ! J'ai apprécié faire mes premiers pas sur le sol

américain avec toi (j'ai toujours quelque part cette photo où j'ai réussi à te faire rentrer dans un photomaton pour touristes !) Je garde mon ticket pour aller voir les baleines pour la fois où tu viendras me voir !

Je remercie également toute la troupe des « Etoiles brillent pour tous » et particulièrement son responsable Thierry et mon associé dans cette aventure, Lucie. J'ai trouvé l'aventure très enrichissante personnellement et j'ai aussi pris beaucoup de plaisir à monter et présenter cette petite conférence avec toi Lucie. Thierry, grâce à toi, je pourrais maintenant dire que je suis déjà allée en prison, que j'en suis sortie et qu'en plus, j'ai aimé ça !

Je remercie mon parrain de thèse, Alexandre Ganachaud. C'était parfois pas évident de faire correspondre nos emplois du temps, mais en tout cas j'ai apprécié les quelques réunions philosophiques autour d'un café que l'on a eu ensemble.

Merci également à Karine Gadré et Etienne Berthier pour avoir entretenu toute au long de ces trois années mon quota de vulgarisation scientifique et tout simplement pour leur sympathie.

Merci aux copains de labo devenu pour la plupart de vrais amis. Merci à Audrey, Aurélie, Clara, Cori, Charlotte, Haizea (parfois j'oublie que tu n'es pas du labo), Hela, Laurence, Marie-Lou, Marines L. et R., Stelly, Vanessa, Adalbert, Antoine, Etienne, Guillaume, Kévin, Nico, Oscar, Séverin, Thomas. Merci également aux amis toulousains et non toulousains (Cathelle, Célia, Edith, Morgane, Nadine, Adrien, Cédric, James, Jeff, Marc, Maxi, Valenti...). Audrey, au final on a partagé seulement une année ensemble au labo mais tu as continué à être un énorme soutien outre-Atlantique. Haizea et Stelly, c'est assez récemment que j'ai fait votre connaissance et j'en ressors grandement enrichie. Hela, sache que j'ai passé un super séjour en Tunisie avec toi et toute la bande. Je suis très contente d'avoir rencontré ta famille, d'avoir assisté à ton superbe mariage et d'avoir découvert ton magnifique pays à travers le Hammam, la nourriture et le piment... et aussi la balade en chameau sur la plage (en fait c'était un dromadaire). Vanessa, je te souhaite pleins de jolies choses pour l'avenir, tu es une fille toujours très agréable, gentille et drôle et ça fait du bien ! (j'ai en tête cette photo en Tunisie dans le musée ! ! hahaha). Oscar, tu as apporté la touche d'exotisme à cette bande, merci beaucoup pour ton aide (ça m'a beaucoup aidé à passer à autre chose). Bon vent pour l'avenir, j'espère que nos chemins se recroiseront. Marine, je te souhaite bien sûr le meilleur pour l'avenir, j'espère qu'on aura l'occasion de se recroiser. Enfin, Edith et Cori (je garde les meilleures pour la fin !). Edith, ta présence en juillet est la raison pour laquelle j'ai consenti à préparer cette thèse en juillet en 20 jours. Je ne réalise toujours pas tout le chemin que tu as fait

depuis la naissance de notre binôme de TP sur les bancs de la fac (je vais garder sous silence toutes les ruses que l'on a dû employer pour y arriver ;-). J'admire ton parcours, le cran que tu as eu de partir. Je suis très fière de toi et d'être ton amie aujourd'hui, merci pour tout. Je remercie aussi très chaleureusement tes parents, Christine et Jacques, merci beaucoup d'avoir fait le déplacement pour ma soutenance, d'avoir participé à la préparation du pot et de m'avoir fait une petite place dans votre famille ! Cori, merci pour tout... Cori, tu es la preuve vivante que les Bisounours existent réellement (ici vous aurez une idée de qui est Cori pour moi en tout cas : http://sectedesbisounours.e-monsite.com/pages/theories/espece-de-bisounours.html). Je ne peux pas lister tout ce que tu as fait pour moi mais je tenais à te remercier pour être ce que tu es, d'avoir essayé de réparer les nombreuses boulettes sociales que j'ai semées un peu partout autour de moi, de n'avoir jamais dit non lorsque je venais te chercher désespérément pour m'aider à faire mes figures matlab (il faut dire que tu m'as aidé pour près de 99% d'entre elles...). Je ne peux pas m'étendre sur tout le monde, mais je remercie chacun d'entre vous de m'avoir entouré pendant ces trois années.

Enfin, j'ai une pensée particulière pour ma famille que je remercie énormément pour leur soutien, leur aide et leur réconfort tout au long de mes 26 années.

Résumé

L'**Océan Austral** est connu pour être la plus vaste zone "**High-Nutrient, Low-Chlorophyll**" de l'océan mondial. Bien que les concentrations en nutriments (nitrates, phosphates, silicates) soient élevées, le développement du phytoplancton est paradoxalement limité principalement par les faibles concentrations en fer (Martin et al., 1990). Les **archipels de Crozet et des Kerguelen**, situés dans le secteur Indien de l'océan Austral, constituent deux obstacles topographiques importants à l'écoulement vers l'Est du Courant Circumpolaire Antarctique. L'interaction du courant avec les sédiments des plateaux peu profonds alimente en fer les eaux en aval de ces îles, générant ainsi d'importants **blooms phytoplanctoniques** (Blain et al., 2007; Pollard et al., 2007a). Ceux-ci constituent des laboratoires à ciel ouvert uniques pour étudier la réponse des écosystèmes et l'impact de la **fertilisation naturelle en fer** sur les cycles biogéochimiques.

Cette thèse s'inscrit sans le cadre du **projet KEOPS-2**. Les **isotopes du radium** (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra et ^{228}Ra), qui constituent de puissants outils pour étudier la circulation océanique et le mélange, sont les principaux outils utilisés ici. Les quatre isotopes du radium ont des périodes radioactives allant de quelques jours à plus d'un millier d'années et sont produits par la décroissance radioactive du thorium dans le sédiment. Ils sont apportés à l'océan par des processus de diffusion et d'advection où ils se comportent comme des traceurs conservatifs de telle manière que la masse d'eau garde la signature de son contact avec les sédiments modulée par la période radioactive des isotopes du radium. Par conséquent, les isotopes du radium ont été utilisés pour (i) tracer l'**origine et la dispersion des éléments chimiques - y compris le fer - libérés par les sédiments** et (ii) **estimer les échelles de temps** du transit des eaux de surface depuis les plateaux continentaux vers le large. Les informations acquises avec les isotopes du radium ont été comparées aux informations issues d'outils physiques (flotteurs dérivant de surface et modèle Lagrangien dérivé de l'altimétrie).

Premièrement, la comparaison de ces trois méthodes indépendantes - géochimiques et physiques - dans la région de Crozet a permis de valider leur utilisation. Deuxièmement, nous avons montré que le panache de phytoplancton associé aux îles Crozet est alimenté

par deux sources différentes d'eau qui ont interagi avec soit le plateau ouest soit le plateau est. Troisièmement, cette approche couplée physique-géochimique a également été utilisée dans la région des Kerguelen et a aidé à contraindre l'origine de la fertilisation en fer dans cette zone. L'observation d'activités significatives de ^{223}Ra et ^{224}Ra dans les eaux de surface à l'est des îles Kerguelen indique que ces eaux ont récemment interagi avec des sédiments peu profonds. La variabilité spatiale de ces activités en surface au sud du Front Polaire (PF) suggère que le passage des eaux et des éléments chimiques à travers ou *via* le PF peut varier à la fois spatialement et temporellement. Cette voie constituerait donc un mécanisme de fertilisation (en fer et autres micronutriments) du bloom phytoplanctonique qui se développe au large des îles Kerguelen. Ces résultats indiquent que le PF n'agirait donc pas comme une barrière physique aussi forte qu'on le pensait, pour les masses d'eau et les éléments chimiques. Ces conclusions pourraient également s'appliquer à d'autres systèmes de fronts de l'océan mondial. Finalement, j'ai compilé les distributions de ^{226}Ra et de baryum dissous (Ba) au large des îles Crozet et Kerguelen dans le but de fournir des contraintes supplémentaires sur la circulation locale. En particulier, des variations temporelles des rapports ^{226}Ra/Ba dans la phase dissoute ont été observées. Parmi les hypothèses potentielles, on peut évoquer (i) des changements de la circulation ou (ii) un impact des processus biologiques sur les concentrations de Ra et Ba de la phase dissoute.

Mots clés : Océan Austral, Crozet, Kerguelen, KEOPS-2, Radium, Baryum, Fertilisation naturelle en fer

Abstract

The **Southern Ocean** is known to be the largest **High-Nutrient, Low-Chlorophyll** region of the global ocean. While nutrient concentrations (nitrate, phosphate, silicate) are high, the phytoplankton development is paradoxically limited mostly because of the low dissolved iron concentrations of the Southern Ocean waters (Martin et al., 1990). The **Crozet and Kerguelen Archipelagos**, located in the Indian sector of the Southern Ocean, constitute two major topographic obstacles to the eastward-flowing Antarctic Circumpolar Current. The interaction of the current with the sediments of the shallow Crozet and Kerguelen plateaus contributes to the supply of iron downstream of these islands, thus leading to large **phytoplankton blooms** in these regions (Blain et al., 2007; Pollard et al., 2007a). These phytoplankton blooms constitute unique open-air laboratories to study the response of the ecosystems and the impact on biogeochemical cycles to **natural iron fertilization**.

This PhD thesis was done in the framework of the **KEOPS-2 project**. Radium isotopes (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra and ^{228}Ra), that are powerful tools to study the ocean circulation and mixing, are the main tools used here. The four natural occurring isotopes display half-lives ranging from a few days to thousands of years and are produced by the decay of particle-bound thorium isotopes in sediments. They are delivered to the open ocean by diffusion and advection processes where they behave as conservative tracers in such a way that the water body keeps the signature of its contact with the sediments modulated by the half-lives of the radium isotopes. Therefore, we used Ra isotopes to (i) **investigate the origin and the dispersion of the sediment-derived inputs** - including iron - and (ii) to **estimate the timescales** of the transfer of surface waters between the shelf and offshore waters. We compared the Ra dataset with data acquired using physical tools (surface drifters and Lagrangian model derived from altimetry).

Firstly, the use of three independent methods - including geochemical and physical methods - in the Crozet region allowed us to validate each method. Secondly, we show that the Crozet Island phytoplankton plume is fed by two different flows of water that interacted with either the western plateau or the eastern plateau. Thirdly, this physical-

geochemical coupled approach was also used in the Kerguelen region and helped us to constrain the origin of the iron fertilization in that area. The observation of ^{223}Ra and ^{224}Ra in surface waters east of the Kerguelen Islands, south of the polar front (PF), indicates that these waters have recently interacted with shallow sediments. The spatial variability observed in the ^{223}Ra and ^{224}Ra distribution in surface waters south of the PF suggests that the input of waters and associated chemical elements across or via the PF – potentially driven by wind stress or eddies – act as sporadic pulses that may highly vary in both space and time. This pathway may thus constitute a mechanism that contributes to fertilizing the phytoplankton bloom with iron and other micronutrients east of the Kerguelen Islands. This finding also suggest that the PF may not act as a strong barrier for surface waters and associated chemical elements, a finding that may also apply for other frontal systems of the world's ocean. Finally, we investigated the ^{226}Ra and barium (Ba) distributions offshore from the Crozet and Kerguelen islands, with the aim to provide additional constraints on the circulation patterns in this area. In particular, we observed temporal changes in the dissolved ^{226}Ra/Ba ratios. Among potential hypothesis, one can invoke (i) changes in the circulation patterns or (ii) the impact of biological processes on the dissolved Ra and Ba concentrations.

Key words : Southern Ocean, Crozet, Kerguelen, KEOPS-2, Radium, Barium, Natural iron fertilization, Sediment inputs

Liste des Acronymes

AABW Eau Antarctique de Fond
AAIW Eau Antarctique Intermédiaire
AASW Eau Antarctique de Surface
ACC Courant Antarctique Circumpolaire
AF Front des Aiguilles
AGU American Geophysical Union
AIEA Agence Internationale de lÉnergie Atomique
ARC Courant de Retour des Aiguilles
AW Eau Atlantique
AZ Zone Antarctique
CDW Circumpolar Deep Water
CFC Chlorofluorocarbones
COM Collectivités d'outre-mer
CTD Conductivity Temperature Depth
DSOW Eau d'Overflow du Détroit du Danemark
DWBC Courant Profond de Bord Ouest
EGC Courant Est du Groenland
EPZT East Pacific Zonal Transect
GEOSECS Geochemical Ocean Section Study
HNLC High Nutrient Low Chlorophyll
ICP-MS Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer
IPEN Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares
IPEV Institut Polaire Français Paul Emile Victor
ISOW Eau d'Overflow Islande Écosse
KEOPS-2 Kerguelen Ocean Plateau compared Study 2
LAFARA Laboratoire d'étude de Faibles Radioactivités
LC Courant du Labrador
LCDW Eau Profonde Circumpolaire
LEGOS Laboratoire d'Études en Géophysique et Océanographie Spatiales

LSW Eau de la mer du Labrador
MC-ICP-MS Multi Collector ICP-MS
MOC Meridional Overturning Circulation
MW Eau Méditerranéenne
NAC Courant Nord Atlantique
NACW Eau Centrale Nord Atlantique
NADW Eau Profonde Nord Atlantique
OMZ Zone de Minimum d'Oxygène
PF Front Polaire
PFZ Zone Frontale Polaire
PMT Photo-multiplicateur
POC Carbone Organique Particulaire
PON Azote Organique Particulaire
RaDeCC Radium Delayed Coincidence Counter
REE Terres Rares
SAF Front Subantarctique
SASW Eau Subantarctique de Surface
SAZ Zone Subantarctique
SGD Décharges d'eau souterraine en mer
SPMW Eau Modale Subpolaire
STF Front Subtropical
STSW Eau de Surface Subtropicale
STZ Zone Subtropicale
TAAF Terres Australes et Antarctiques Françaises
TEI Élements Traces et Isotopes
TIMS Thermal Ionization Mass Spectrometry
TSG Termosalinographe
TTO Transient Tracers in the Ocean
UAB Universitat Autònoma de Barcelona
UCDW Eau Profonde Circumpolaire
VMP Vertical Microstructure Porfilers
WGC Courant Ouest du Groenland
WHOI Woods Hole Oceanographic Institution
WW Eau d'Hiver

Sommaire

1 Introduction **17**

1.1 Cadre général . . . 19
1.2 Les grands programmes d'étude d'éléments traces . . . 21
1.2.1 Les programmes GEOSECS et TTO . . . 21
1.2.2 Le programme GEOTRACES . . . 22
1.3 Les Objectifs de la thèse . . . 24

2 Contexte de l'étude **27**

2.1 Les zones d'étude . . . 29
2.1.1 L'Océan Austral : une zone clé pour le climat de notre planète . . . 29
2.1.1.1 Circulation et hydrologie de l'Océan Austral . . . 29
2.1.1.2 Le paradoxe des zones HNLC . . . 30
2.1.1.3 Les sources de fer à l'océan . . . 32
2.1.1.4 Les expériences de fertilisation artificielle en fer . . . 33
2.1.1.5 Les régions naturellement fertilisées en fer . . . 35
2.1.2 Les îles Crozet et Kerguelen . . . 37
2.1.2.1 Description géographique . . . 37
2.1.2.2 Circulation et hydrologie de la zone Crozet-Kerguelen . . . 38
2.1.2.3 Les blooms phytoplanctoniques associés aux plateaux des îles Crozet et Kerguelen . . . 41
2.2 Le projet KEOPS-2 . . . 43
2.3 Les isotopes du radium . . . 44
2.3.1 Généralités . . . 44
2.3.2 Les trois familles radioactives naturelles . . . 45
2.3.3 Propriétés physiques et chimiques du radium . . . 46
2.3.4 Les sources de radium à l'océan . . . 48
2.3.5 Le radium dans l'océan . . . 50
2.3.5.1 Quelles activités dans l'eau de mer ? . . . 50
2.3.5.2 Quelles activités dans les particules marines ? . . . 54
2.3.6 Les isotopes du radium, quels outils pour étudier l'océan ? . . . 54
2.3.6.1 Traceur des masses d'eau . . . 54
2.3.6.2 Traceur du mélange vertical et horizontal . . . 55
2.3.6.3 Estimation du temps de transit d'une masse d'eau . . . 57
2.3.7 Le baryum : analogue chimique du radium . . . 58

3 Matériels et Méthodes **61**
3.1 Comment pré-concentrer et analyser le radium ? . . . 63
3.1.1 Pré-concentrer le radium . . . 63
3.1.2 Analyser le radium . . . 64
3.2 Échantillonnage et pré-concentration sur fibre Mn . . . 65
3.2.1 Échantillonnage des eaux de surface . . . 65
3.2.2 Échantillonnage des eaux en profondeur . . . 67
3.2.3 Pré-concentration du radium sur fibre Mn . . . 67
3.3 Échantillonnage et pré-concentration sur cartouches Mn . . . 68
3.3.1 Principe des pompes *in situ* . . . 68
3.3.2 Utilisation de cartouches Mn pour séparer les radioéléments de l'eau de mer . . . 70
3.3.3 Préparation des cartouches Mn . . . 71
3.3.3.1 Imprégnation des cartouches des pompes *in situ* . . . 71
3.3.3.2 Rendement des cartouches Mn . . . 72
3.4 Méthodes analytiques . . . 73
3.4.1 Détermination des activités ^{223}Ra et ^{224}Ra *via* le RaDeCC . . . 73
3.4.1.1 Principe du RaDeCC . . . 73
3.4.1.2 Analyse au moyen du RaDeCC . . . 75
3.4.1.3 Calibration du RaDeCC . . . 77
3.4.2 Détermination des activités ^{226}Ra et ^{228}Ra par spectrométrie gamma bas niveau . . . 78
3.4.2.1 Principe de la spectrométrie gamma . . . 78
3.4.2.2 Présentation de LAFARA . . . 80
3.4.2.3 Analyse par spectrométrie gamma . . . 83
3.4.2.4 Calibration des spectromètres gamma . . . 86
3.4.3 Détermination des activités ^{226}Ra par émanation du radon . . . 87
3.4.3.1 Principe . . . 87
3.4.3.2 Analyse . . . 88
3.4.3.3 Calibration . . . 88
3.5 Validation des méthodes . . . 89
3.5.1 Intercalibration de la mesure des isotopes du radium entre instruments 89
3.5.2 Intercalibration de la mesure des isotopes du radium entre laboratoires 90

4 Étude de l'origine et des mécanismes de la fertilisation naturelle en fer au large des îles Crozet et Kerguelen **91**
4.1 Introduction . . . 93
4.2 Etude du bloom phytoplanctonique de Crozet . . . 94
4.2.1 *Article : Study of the phytoplankton plume dynamics off the Crozet Islands (Southern Ocean) : A geochemical-physical coupled approach* 94
4.3 Etude du bloom phytoplanctonique de Kerguelen . . . 106
4.3.1 *Article : Use of Ra isotopes to deduce rapid transfer of sediment-derived inputs off Kerguelen* . . . 106
4.4 Conclusion . . . 123

5 Distribution des activités ^{226}Ra et des concentrations de Ba dissous dans la région Crozet-Kerguelen **125**
5.1 Introduction . . . 128
5.2 Materials and Methods . . . 130
5.2.1 The KEOPS projects . . . 130
5.2.2 Radium Data . . . 132
5.2.3 Dissolved Barium Data . . . 132
5.2.4 GLORYS currents . . . 133
5.3 Hydrography and Frontal Structure . . . 133
5.4 Results . . . 134
5.4.1 Distribution of Ba_d concentrations . . . 134
5.4.2 Distribution of ^{226}Ra activities . . . 135
5.4.3 Distribution of $^{226}Ra/Ba_d$ ratios . . . 135
5.4.4 Station A3 . . . 137
5.4.4.1 Vertical Profiles of temperature . . . 138
5.4.4.2 Vertical profiles of chlorophyll *a* . . . 140
5.4.4.3 Vertical profiles of ^{226}Ra activities, Ba_d concentrations and $^{226}Ra/Ba_d$ ratios . . . 140
5.4.4.4 Barite saturation index . . . 141
5.4.4.5 Lagrangian backward analysis . . . 141
5.5 Discussion . . . 143
5.5.1 Is there a relationship between ^{226}Ra, Ba_d, $^{226}Ra/Ba_d$ and the different water masses ? . . . 143
5.5.2 Study of the temporal variability of the ^{226}Ra, Ba_d and $^{226}Ra/Ba_d$ signatures at station A3 . . . 147
5.6 Conclusion . . . 148

6 Conclusions et Perspectives **155**
6.1 Conclusions . . . 156
6.2 Perspectives . . . 159

Annexes **161**

A Le projet GEOVIDE : Océan Atlantique Nord **163**
A.1 Contexte général . . . 164
A.2 Le projet GEOVIDE . . . 164
A.3 Présentation des traceurs étudiés . . . 166
A.3.1 Le Radium . . . 166
A.3.2 Le Béryllium-7 . . . 166
A.3.3 Le Plomb-210 . . . 167
A.4 Ma contribution au projet GEOVIDE . . . 168
A.5 Résultats préliminaires . . . 168
A.5.1 Activités déterminées dans les particules en suspension . . . 168
A.5.2 Activités déterminées dans l'eau de mer . . . 170

B Le projet EPZT : Océan Pacifique Tropical Est **173**
B.1 Contexte général 174
B.2 Le projet EPZT 174
B.3 Ma contribution au projet EPZT 175
B.4 Résultats préliminaires 175
B.4.1 La section d'activités ^{226}Ra 176
B.4.2 Corrélation ^{226}Ra - Silicates (Si) 176

Table des figures **179**

Liste des tableaux **185**

Bibliographie **187**

Chapitre 1

Introduction

Sommaire

1.1 Cadre général 19
1.2 Les grands programmes d'étude d'éléments traces 21
1.2.1 Les programmes GEOSECS et TTO 21
1.2.2 Le programme GEOTRACES 22
1.3 Les Objectifs de la thèse 24

1.1 Cadre général

L'augmentation spectaculaire des émissions de gaz à effet de serre, en particulier du dioxyde de carbone (CO_2) dont la concentration atmosphérique est passée de 280 ppm en 1850 à 390 ppm en 2014, a de nouveau été soulignée par le Groupe Intergouvernemental d'Experts sur le Climat dans son dernier rapport publié en 2014 (IPCC et al., 2014). L'océan, qui représente 71 % de la surface de notre planète, a absorbé environ 30 % du CO_2 anthropique émis dans l'atmosphère depuis le début de l'industrialisation par le biais de la "pompe physique" et de la "pompe biologique" du CO_2 (IPCC et al., 2014). L'océan joue par conséquent un rôle clé dans la régulation du climat de la Terre.

La pompe physique est générée par une différence de pression partielle du CO_2 entre l'océan et l'atmosphère et se matérialise par la dissolution du CO_2 dans l'eau de mer. La solubilité du CO_2 dépend de la température de l'eau : les eaux froides des hautes latitudes favorisent la dissolution du CO_2, tandis que les eaux chaudes de l'équateur ont tendance à dégazer du CO_2. Un changement des températures atmosphériques, et donc océaniques, pourrait donc induire des variations de la pompe physique de l'océan et par conséquent, impacteraient les concentrations atmosphériques de CO_2. La dissolution du CO_2 dans l'eau conduit ensuite à la formation d'acide carbonique (H_2CO_3) réduisant ainsi le pH de l'eau de mer. Le pH des eaux de surface a diminué de 0,1 depuis le début de l'ère industrielle (IPCC et al., 2014) et cette acidification des océans aurait d'importantes conséquences sur les écosystèmes marins (Riebesell et al., 2000; Doney et al., 2009).

La pompe biologique, quant à elle, représente la fixation dans la couche de surface du carbone inorganique par des organismes photosynthétiques qui transforment le carbone inorganique en carbone organique (Volk and Hoffert, 1985). Le carbone organique est ensuite exporté vers le sédiment ; cependant, seulement 1 % de ce carbone atteint le sédiment (Martin et al., 1987). Tout au long de sa chute dans la colonne d'eau, le carbone organique est reminéralisé par les bactéries et converti en carbone inorganique à nouveau. La pompe biologique dans les océans est contrôlée par de nombreux facteurs tels que la concentration en sels nutritifs, la stratification de la couche de surface, la concentration des consommateurs primaires (zooplancton) etc. Les micro-nutriments, comme par exemple le fer, le cuivre ou encore le zinc, jouent également un rôle essentiel car ils sont nécessaires pour le développement du phytoplancton. Apporter des réponses aux questions comment ? en quelle quantité ? d'où ? ces éléments chimiques sont apportés à l'océan est donc essentiel. Ces éléments, également appelés "métaux traces", sont présents en faible quantité dans l'océan. Leurs principales sources à l'océan sont les poussières atmosphériques, la dissolution des particules apportées par les rivières, les cheminées hydrothermales, les sédiments déposés sur les plaines abyssales ou sur les marges continentales, ou encore les décharges

d'eaux souterraines. D'autres sources anthropiques peuvent s'ajouter à ces sources naturelles (exploitations minières ou fonderies) (Ware, 2000). L'apport des métaux traces par les sédiments déposés sur les marges continentales a longtemps été négligé dans l'estimation des flux de matière apportés à l'océan (Jeandel et al., 2011). La contribution des marges continentales est maintenant considérée comme significative. Par exemple, l'apport de fer dissous par les sédiments déposés sur les marges continentales serait ainsi 2 à 10 fois supérieur à l'apport de fer par les poussières atmosphériques (Elrod et al., 2004; Thullner et al., 2010; Jickells et al., 2005) ou encore 23 fois supérieur à l'apport de fer par les rivières (Jeandel et al., 2009; Jeandel and Oelkers, 2015). La distribution des métaux dans l'océan est gouvernée par des processus biologiques (*e.g.* assimilation par le phytoplancton, broutage par le zooplancton, reminéralisation par les bactéries), physiques (*e.g.* mélange vertical et horizontal, circulation océanique, upwelling) et chimiques (*e.g.* réactions de dissolution, adsorption, désorption). Ces éléments traces exercent un contrôle sur les processus biologiques dans l'océan, influençant ainsi la dynamique des écosystèmes marins et le cycle du carbone, cycle qui est largement impacté par l'homme depuis l'industrialisation (Broecker et al., 1982). Comprendre le cycle de ces éléments traces et leur sensibilité face aux changements environnementaux subis par les océans constitue donc une étape importante pour la compréhension du système océan.

Les isotopes, stables et radioactifs, se révèlent être des outils puissants pour étudier les cycles des éléments traces dans l'océan. Les isotopes agissent comme des "colorants" et constituent donc des traceurs. Ils permettent d'étudier différents processus de transformation que subissent les éléments chimiques dans l'océan mais également de déterminer les termes sources et puits et de quantifier les flux. Ainsi, les isotopes stables du néodyme (^{143}Nd et ^{144}Nd) sont utilisés comme des traceurs du flux de matières d'origine lithogénique à l'océan ou encore comme traceur des trajectoires et du mélange des masses d'eau (Jeandel, 2007; Garcia-Solsona et al., 2014). Les isotopes stables du fer (^{54}Fe et ^{56}Fe), quant à eux, sont des outils puissants pour identifier les sources de fer à l'océan ou encore dissocier les processus physiques, chimiques ou biologiques qui interviennent dans le cycle océanique interne du fer (Lacan et al., 2008; Zhu et al., 2000; Radic et al., 2011; Labatut et al., 2014). Les isotopes radioactifs, naturels ou d'origine anthropique, ont la double fonction de traceur et de chronomètre. Les isotopes radioactifs permettent d'étudier le mélange dans l'océan, de suivre et de chronométrer les masses d'eau (*e.g.* isotopes du Ra, ^{227}Ac ; (Broecker et al., 1976; Moore, 1972; Nozaki, 1993)), de quantifier les flux de carbone exportés vers l'océan profond (^{234}Th ; *e.g.* (Buesseler et al., 1995)), de dater les sédiments marins (^{137}Cs ; (Pennington et al., 1973)) etc.

L'étude des éléments traces et des cycles biogéochimiques dans l'océan est relativement récente. Nos connaissances sont encore limitées par les incertitudes autour des termes

puits et sources et sur leurs cycles internes. De grands programmes internationaux tels que GEOSECS, TTO ou plus récemment GEOTRACES, ont été mis en place pour cartographier les éléments traces et leurs isotopes dans les océans afin de (i) comprendre les cycles biogéochimiques et mieux contraindre les sources et puits de ces éléments et (ii) comprendre le fonctionnement du système océan et son rôle joué dans la régulation du climat. Une description détaillée de l'ensemble des processus physiques, chimiques et biologiques qui se produisent dans l'océan est essentielle pour permettre de mieux interpréter les modifications passées et présentes et ainsi prévoir l'évolution future des océans, et *in fine*, de notre climat.

1.2 Les grands programmes d'étude d'éléments traces

1.2.1 Les programmes GEOSECS et TTO

Le programme GEOSECS ("Geochemical Ocean Section Study" ; 1972-1978) a été le premier programme à construire des sections de paramètres physiques et géochimiques de l'Arctique à l'Antarctique dans les trois bassins océaniques du globe, l'Océan Pacifique, l'Océan Atlantique et l'Océan Indien [1]. La figure 1.1 fait le bilan de toutes les stations visitées pendant le programme GEOSECS. Le but de ce programme était de reconstruire la circulation abyssale en utilisant de nouveaux traceurs en plus des outils classiques tels que les nutriments, la salinité et la température. Le programme Geochemical Ocean Section Study (GEOSECS) a notamment permis d'établir une première carte des traceurs comme le carbone-14 (^{14}C), le radium-226 (^{226}Ra), le tritium (^{3}H) etc (Broecker et al., 1982). Ces études ont montré la pénétration dans l'océan profond d'éléments et molécules issus des activités industrielles et militaires tels que le ^{3}H ou le ^{14}C dont le maximum des retombées atmosphériques a eu lieu en 1963 suite aux essais nucléaires. Le programme GEOSECS a également mis en évidence le rôle clé joué par l'Océan Atlantique dans le cycle du carbone.

Le programme TTO ("Transient Tracers in the Ocean") s'est focalisé sur l'Océan Atlantique, avec en 1981 une première zone d'étude centrée sur l'Atlantique nord et en 1983 une seconde centrée sur l'Atlantique tropical (Brewer et al., 1985). L'étude de molécules chimiques issues de l'activité anthropique a été ajoutée à ce programme comme par exemple les Chlorofluorocarbones (CFC) notamment utilisés dans les réfrigérateurs ou le césium produit par les essais nucléaires (^{134}Cs, ^{137}Cs). La figure 1.1 présente le bilan de toutes les stations visitées pendant le programme TTO.

1. Une base de données issues du programme GEOSECS est disponible en ligne http ://odv.awi.de/en/data/ocean/geosecs/

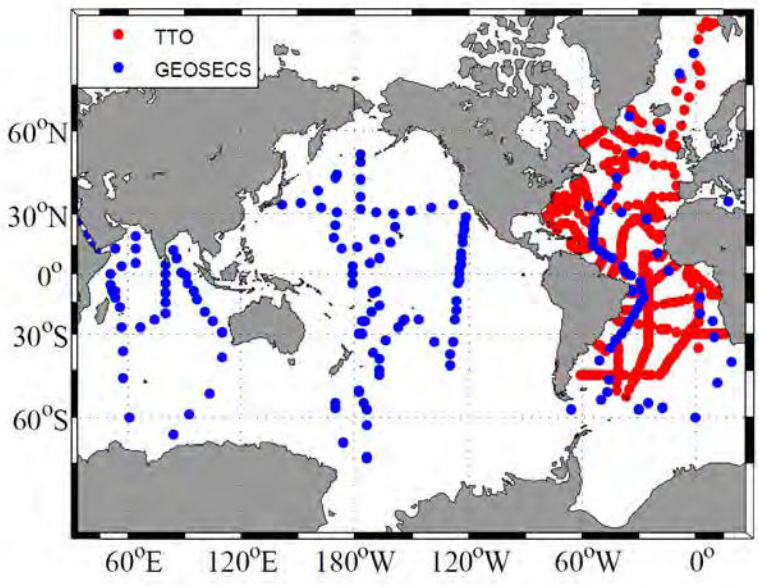


FIGURE *1.1 – Position des stations échantillonnées pendant le programme GEOSECS (1972-1978) en bleu et le programme TTO (1981-1983) focalisé sur l'Océan Atlantique en rouge.*

1.2.2 Le programme GEOTRACES

Le programme GEOTRACES succède aux programmes GEOSECS et TTO. GEOTRACES est un programme international rassemblant près de 35 pays. Lancé en 2010 suite à l'*Ocean Science Meeting* de Portland, il est prévu sur au moins 10 ans. La mission du programme GEOTRACES s'articule autour de trois objectifs :

- "déterminer la distribution dans l'océan global d'un large spectre d'éléments traces et de leurs isotopes et évaluer leurs sources, leurs puits et leur cycle interne dans le but de caractériser les processus physiques, chimiques et biologiques qui régule leur distribution"

- "comprendre la réponse du cycle de ces éléments traces et de leurs isotopes au changement global pour aider à prédire le futur"

- "améliorer l'utilisation de proxies pour étudier les changements passés des océans."

Pour atteindre ces objectifs, les différents pays impliqués dans le programme GEOTRACES se sont répartis des sections à réaliser à travers tous les océans du globe (Figure 1.2). Ces campagnes visent à échantillonner aussi bien l'eau de mer que des particules marines et ainsi à cartographier l'ensemble des océans pour un grand nombre de paramètres clés. En comparaison, le nombre de paramètres était beaucoup plus restreint dans les programmes GEOSECS et TTO. Ces paramètres clés sont les micro-nutriments essentiels à la vie dans l'océan (*e.g.* Fe, Zn, Cd, Cu), les traceurs de processus actuels dans l'océan (*e.g.* Al, Mn, δ ^{15}N), les éléments significativement perturbés par les ac-

tivités humaines (*e.g.* Pb) et les proxies permettant de reconstruire le passé (*e.g.* ^{231}Pa, ^{230}Th, isotopes du Nd).

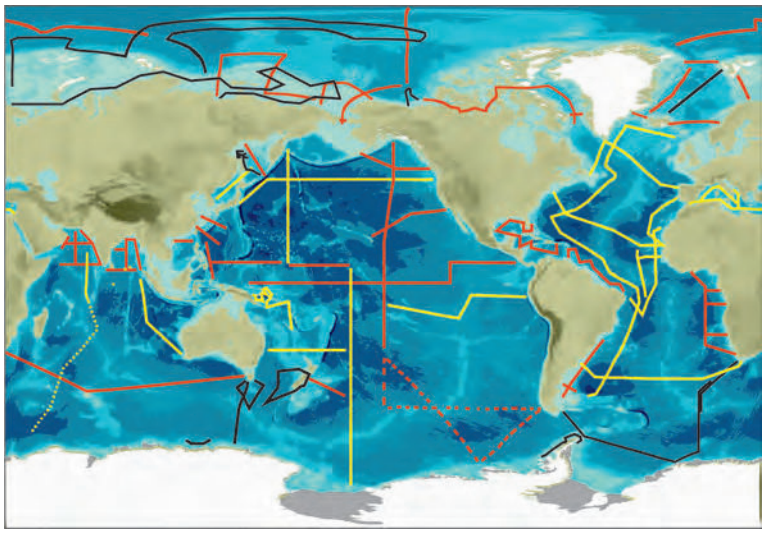


FIGURE *1.2 – Carte des sections planifiées dans le cadre du programme international GEOTRACES en rouge, les sections qui restent à accomplir ; en jaune, les sections réalisées ; en noir, les sections réalisées dans le cadre de la contribution à l'année polaire internationale (IPY)*http://www.geotraces.org/.

Au cours de ma thèse, j'ai participé à plusieurs projets du programme GEOTRACES. J'ai tout d'abord travaillé sur le projet KEOPS-2 validé comme une étude de processus du programme GEOTRACES. La campagne KEOPS-2 a eu lieu en 2011, avant le début de ma thèse, au large des îles Kerguelen dans l'Océan Austral. Des échantillons d'eau de mer et de particules ont été prélevés au large des îles Crozet et Kerguelen. J'ai ensuite participé à l'analyse en laboratoire des isotopes du radium dans les échantillons d'eau de mer. Pendant ma thèse j'ai également eu l'occasion d'embarquer sur deux longues missions en mer, soit plus de 100 jours en mer au total, pendant lesquelles j'ai effectué des prélèvements d'eau de mer et de particules et réalisé l'analyse des isotopes du radium (^{223}Ra et ^{224}Ra). La première mission EPZT à laquelle j'ai participé est une section de GEOTRACES U.S. réalisée entre le Pérou et Tahiti. La seconde mission GEOVIDE à laquelle j'ai participé est une section réalisée entre le Portugal et Terre-Neuve au Canada. Le contexte scientifique de ces deux missions GEOTRACES ainsi que les résultats préliminaires sont présentés en annexes A et B. Un récapitulatif des différents projets sur lesquels j'ai pu travailler durant ma thèse est présenté dans le tableau 1.1. Les trajets des campagnes en mer associées aux projets sont visibles dans la figure 1.3.

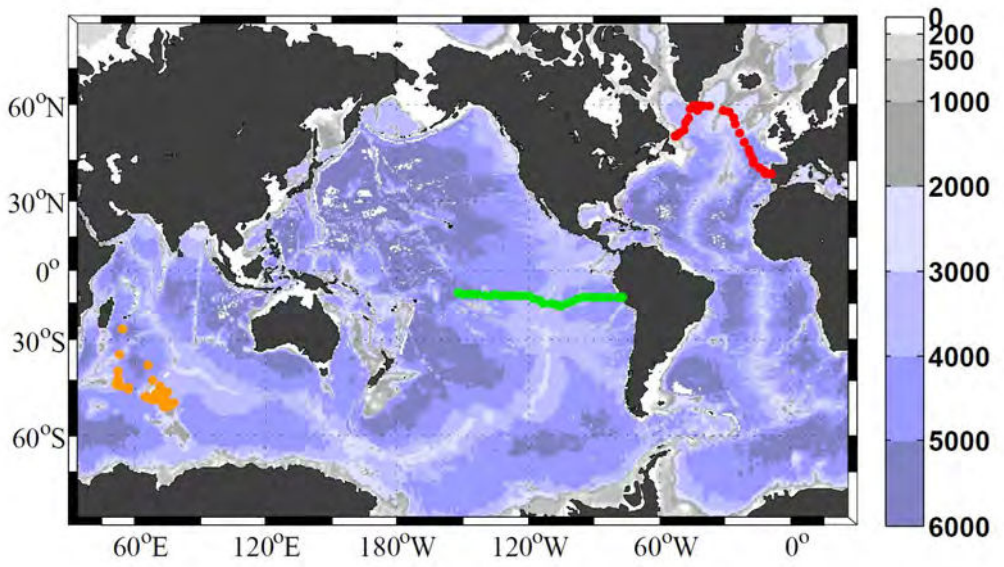


FIGURE *1.3 – Trajet des différentes campagnes océanographiques dont sont issus les résultats de ce travail : campagne KEOPS-2 au large des îles Kerguelen en orange, section EPZT (U.S.) dans l'Océan Pacifique Tropical en vert, section GEOVIDE dans l'Océan Atlantique Nord en rouge.*

Campagne	PI	Date	Zone d'étude
KEOPS-2	Stéphane Blain	2011 Octobre - Novembre	Océan Austral Iles Crozet et Kerguelen
EPZT (U.S.)	James Moffet Chris German	2013 25 Octobre - 22 Décembre 57 jours en mer	Océan Pacifique Tropical Section Pérou - Tahiti
GEOVIDE	Géraldine Sarthou Pascale Lherminier	2014 15 Mai - 30 Juin 47 jours en mer	Océan Atlantique Nord Section Portugal - Terres Neuves

TABLE *1.1 – Synthèse des différentes missions abordées dans cette thèse.*

1.3 Les Objectifs de la thèse

Mon sujet de thèse s'inscrit dans le contexte du programme international GEOTRACES dont le but est de déterminer et comprendre la distribution et le cycle des éléments traces dans l'océan mondial. J'ai ainsi participé à trois projets ; le projet KEOPS-2 dans l'Océan Austral, le projet EPZT dans l'Océan Pacifique Tropical (GEOTRACES US) et le projet GEOVIDE dans l'Océan Atlantique Nord. Dans le cadre de ces trois projets, mon travail de thèse s'est concentré sur le traçage des éléments chimiques libérés par les marges continentales, considérées comme une source significative d'éléments traces à l'océan. Les objectifs principaux de ce travail sont (i) d'étudier les échanges côte-large, (ii)

de mieux contraindre l'origine des éléments chimiques libérés par les sédiments des marges et (iii) d'étudier le devenir de ces éléments chimiques dans l'océan du large. Pour atteindre ces objectifs, les principaux outils utilisés dans cette thèse sont les isotopes radioactifs et naturels du radium (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra). En effet, ces éléments sont introduit à l'océan, entre autre, par diffusion depuis les sédiments déposés sur les marges continentales et sur les plaines abyssales et sont donc utilisés comme traceur et chronomètre des masses d'eau entrées en contact avec les marges continentales (Koczy, 1958; Moore, 1969; Cochran and Krishnaswami, 1980; Chan et al., 1976). Mes principaux résultats ont été obtenus dans le cadre du projet KEOPS-2 dont la zone d'étude est centrée sur les îles Crozet et Kerguelen. Ces îles sont situées dans l'Océan Austral, la plus vaste zone *"High Nutrients, Low Chlorophyll"* (HNLC) du monde où le développement du phytoplancton est limité par les faibles concentrations en fer (Martin et al., 1990). Les marges continentales y jouent alors un rôle clé car elles fertilisent en fer les eaux du large permettant ainsi le développement de large bloom phytoplanctonique en aval de ces îles. J'ai étudié la distribution des isotopes du radium dans la région des îles Crozet et Kerguelen pour tracer un apport potentiel de fer - et autres micro-nutriments - d'origine sédimentaire.

Suite à ce premier chapitre qui présente le cadre général et les objectifs de la thèse (1), un second chapitre décrit le contexte de l'étude. Ce chapitre 2 présente une description des zones d'études (Océan Austral, îles Crozet et Kerguelen) une présentation du projet KEOPS-2 ainsi qu'une introduction générale aux isotopes du radium.

Les différentes méthodes de prélèvement d'eau de mer et d'analyse du radium utilisées dans cette thèse sont présentées dans le chapitre 3. En raison des très faibles activités radium de l'Océan Austral, l'analyse des isotopes du radium nécessite (i) de mettre en oeuvre des techniques de prélèvement de grands volumes d'eau de mer et des méthodes de pré-concentration adaptées à ces grands volumes et enfin (ii) d'utiliser des instruments de mesure sensibles.

Les résultats principaux de cette thèse sont décrits dans deux chapitres différents. Le chapitre 4 présente les résultats obtenus à partir de l'étude des isotopes du radium dans les zones naturellement fertilisées en fer des îles Crozet et Kerguelen. Ces résultats ont fait l'objet de deux publications. Le chapitre 5 présente les concentrations en baryum dissous (Ba_d) qui ont été analysées dans la région Crozet-Kerguelen en complément des isotopes du radium. Les concentrations ainsi que les rapports ^{226}Ra/Ba sont discutés sous la forme d'un article en préparation.

Les résultats issus des deux autres campagnes en mer auxquelles j'ai participé (EPZT et GEOVIDE) sont encore préliminaires. Une brève présentation de la zone d'étude, des

objectifs des projets EPZT et GEOVIDE ainsi que les premiers résultats obtenus dans le cadre de cette thèse sont présentés en annexes A et B. Les différentes méthodes de prélèvement et d'analyse utilisées dans le cadre de ces deux projets sont évoquées dans le chapitre 3.

Enfin, le chapitre 6 est consacré aux conclusions et perspectives de cette thèse.

Chapitre 2

Contexte de l'étude

Sommaire

2.1 Les zones d'étude 29
2.1.1 L'Océan Austral : une zone clé pour le climat de notre planète 29
2.1.1.1 Circulation et hydrologie de l'Océan Austral 29
2.1.1.2 Le paradoxe des zones HNLC 30
2.1.1.3 Les sources de fer à l'océan 32
2.1.1.4 Les expériences de fertilisation artificielle en fer 33
2.1.1.5 Les régions naturellement fertilisées en fer 35
2.1.2 Les îles Crozet et Kerguelen 37
2.1.2.1 Description géographique 37
2.1.2.2 Circulation et hydrologie de la zone Crozet-Kerguelen 38
2.1.2.3 Les blooms phytoplanctoniques associés aux plateaux des îles Crozet et Kerguelen 41
2.2 Le projet KEOPS-2 43
2.3 Les isotopes du radium 44
2.3.1 Généralités 44
2.3.2 Les trois familles radioactives naturelles 45
2.3.3 Propriétés physiques et chimiques du radium 46
2.3.4 Les sources de radium à l'océan 48
2.3.5 Le radium dans l'océan 50
2.3.5.1 Quelles activités dans l'eau de mer ? 50
2.3.5.2 Quelles activités dans les particules marines ? 54
2.3.6 Les isotopes du radium, quels outils pour étudier l'océan ? . . . 54
2.3.6.1 Traceur des masses d'eau 54
2.3.6.2 Traceur du mélange vertical et horizontal 55
2.3.6.3 Estimation du temps de transit d'une masse d'eau . . 57
2.3.7 Le baryum : analogue chimique du radium 58

2.1 Les zones d'étude

2.1.1 L'Océan Austral : une zone clé pour le climat de notre planète

L'Océan Austral joue un rôle clé dans le climat de notre planète. Il constitue un important puits de carbone puisque environ 20 % du CO_2 mondial est absorbé par l'Océan Austral (Sarmiento and Sundquist, 1992; Takahashi et al., 2009). L'Océan Austral apparaît également comme l'océan le plus sensible au changement climatique ce qui le place donc au centre des préoccupations actuelles liées au changement climatique (Sarmiento et al., 1998; Marinov et al., 2006; Lequéré et al., 2007).

2.1.1.1 Circulation et hydrologie de l'Océan Austral

La rotation de la Terre combinée au gradient de pression atmosphérique Nord-Sud induit de forts vents d'ouest connus sous les noms de $40^{èmes}$ rugissants (entre 40 et 50 °S) et $50^{èmes}$ hurlants (entre 50 et 60 °S). La très forte interaction océan-atmosphère au niveau de ces hautes latitudes engendre la formation du courant le plus puissant du monde, le Courant Antarctique Circumpolaire (Antarctic Circumpolar Current, ACC). L'absence de barrières continentales autour de l'Antarctique permet à l'ACC de connecter les trois bassins océaniques entre eux, l'Océan Indien, l'Océan Pacifique et l'Océan Atlantique (Figure 2.1). L'ACC, dont la largeur varie de 200 à 1000 km, se compose de plusieurs fronts zonaux (Orsi et al., 1995; Belkin and Gordon, 1996; Pollard and Read, 2001; Rintoul et al., 2001) délimitant des zones aux propriétés physico-chimiques et géochimiques distinctes, telles que la température, la salinité, la densité ou encore les concentrations en macro-nutriments, radium ou en baryum.

Les principaux fronts de l'ACC du nord au sud sont : le Front Subtropical (Subtropical Front, STF), le Front Subantarctique (Subantarctic Front, SAF) et le Front Polaire (Polar Front, PF). Le STF, situé en moyenne à 40°S, représente la limite Nord de l'Océan Austral et délimite les eaux subtropicales chaudes et salées au nord des eaux subantarctiques froides et moins salées au sud. Le SAF est caractérisé par une remontée des isothermes (Sievers and Emery, 1978). Sa position varie dans l'Océan Austral. Dans le secteur Atlantique de l'Océan Austral, le SAF est délimité par l'isotherme 4 °C (Peterson and Whitworth III, 1989). Dans le secteur Indien de l'Océan Austral, le SAF est délimité par l'isotherme 6 °C (Park et al., 1993). Le PF est caractérisé par la limite nord de l'isotherme 2 °C en subsurface (Taylor et al., 1978).

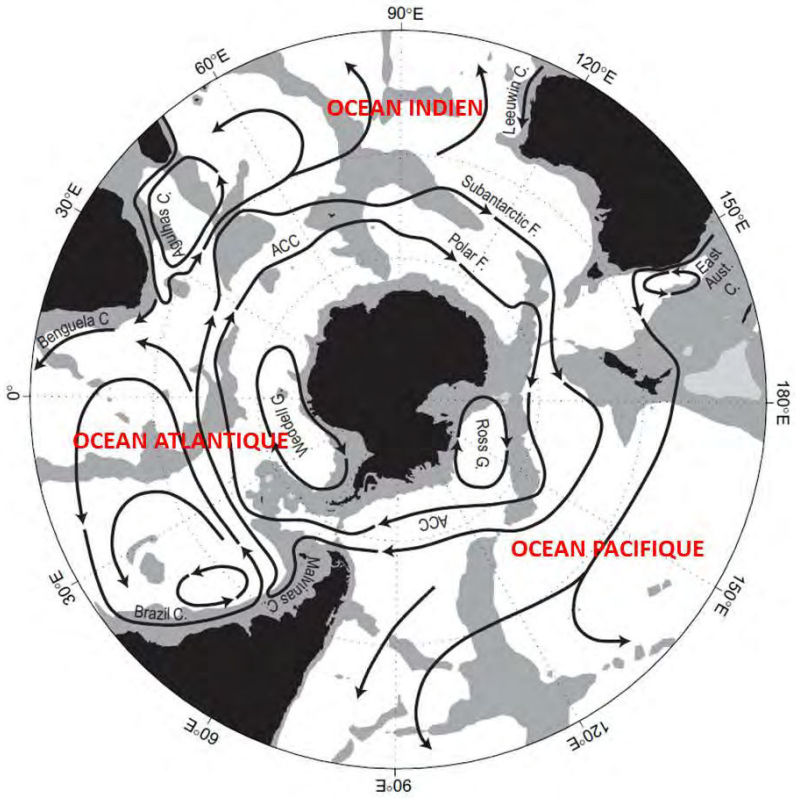


FIGURE *2.1 – Schéma de la circulation zonale de l'Océan Austral au sud de 20 °S. Les zones comprises entre la surface et 3500 m de profondeur sont grisées. Schéma adapté de Rintoul et al. (2001).*

L'Océan Austral joue également un rôle majeur dans la transformation des masses d'eau de par leur interaction avec les glaces antarctiques et l'atmosphère des hautes latitudes (Figure 2.2). Les Eaux Circumpolaires Profondes (Upper and Lower Circumpolar Deep Water, UCDW et LCDW) ainsi que les eaux profondes Nord Atlantique (North Atlantic Deep Water, NADW) remontent à la surface par pompage d'Ekman au sud du Font Polaire. Ces eaux sont ensuite soit advectées vers le nord avant de replonger pour former les Eaux Intermédiaire Antarctique (Antarctic Intermediate Water, AAIW) soit transformées en Eaux Antarctique de Fond (Antarctic Bottom Water, AABW) avant de plonger le long du continent Antarctique (Speer et al., 2000). La modification des masses d'eau dans l'Océan Austral assure la ventilation d'une grande partie des océans du globe.

2.1.1.2 Le paradoxe des zones HNLC

L'Océan Austral est la plus vaste des zones "High-Nutrient Low-Chlorophyll" (HNLC) du globe devant l'Océan Pacifique Tropical Est et l'Océan Pacifique Nord. Ces zones HNLC sont caractérisées par de fortes concentrations en macro-nutriments (phosphates, nitrates et silicates) essentiels à la croissance du phytoplancton. Paradoxalement, la con-

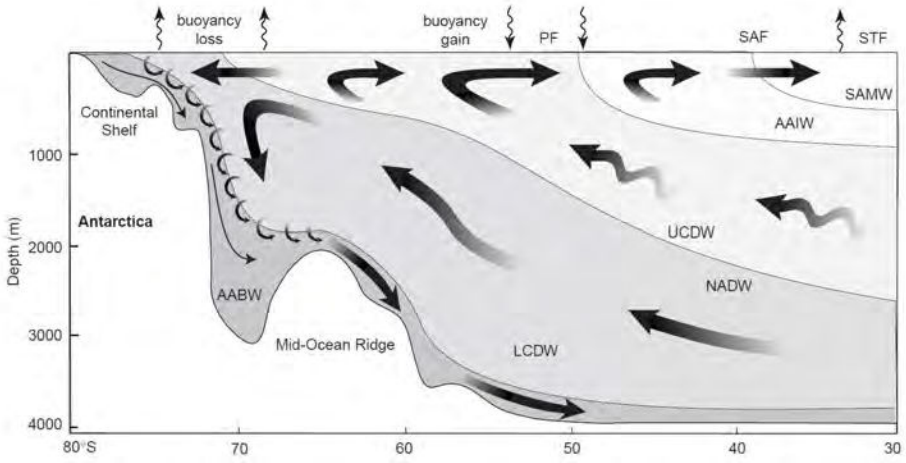


FIGURE *2.2 – Coupe méridienne de la circulation dans l'Océan Austral. Les fronts : PF, Polar Front ; SAF, Subantarctic Front ; STF, Subtropical Front. Les masses d'eau : SAMW, Subantarctic Modal Water ; AAIW, Antarctic Intermediaire Water ; NADW, North Atlantic Deep Water ; UCDW et LCDW, Upper and Lower Circumpolar Deep Water ; AABW, Antarctic Bottom Water. Figure extraite de Speer et al. (2000).*

centration en chlorophylle y est particulièrement faible (Figure 2.3). La production primaire annuelle de l'Océan Austral a été estimée à 14.2 GtC par an dont 80 % se situe entre 30°S et 50°S (Moore and Abbott, 2000).

Plusieurs hypothèses ont été émises dans les années 90 pour expliquer la faible production primaire dans l'Océan Austral. Parmi ces hypothèses, Mitchell et al. (1991) évoquent l'effet limitant de la lumière consécutif à la faible stratification en densité et d'un grand angle d'incidence des rayons du soleil, réduisant ainsi l'énergie interceptée par unité de surface à ces hautes latitudes. Frost (1991) et Banse (1996) évoquent, quant à eux, le rôle clé joué par le broutage par le zooplancton du stock de phytolancton pour expliquer la faible consommation des macro-nutriments dans cette région. Même si ces deux premiers paramètres jouent vraisemblablement un rôle significatif dans la limitation du développement du phytoplancton, la faible concentration en fer des eaux de l'Océan Austral jouerait le rôle majeur dans la limitation du développement du phytoplancton (Martin et al., 1990; de Baar et al., 1995). Le fer mais également le zinc, le cuivre, le cadmium, le cobalt ou encore le molybdène font partie de ces micro-nutriments essentiels au développement du phytoplancton. En effet, ces métaux sont des co-facteurs d'enzymes (ils interviennent par exemple dans les chaînes de respiration et dans la synthèse de la chlorophylle) mais ont également un rôle structurel (indispensables pour la structure de certaines molécules).

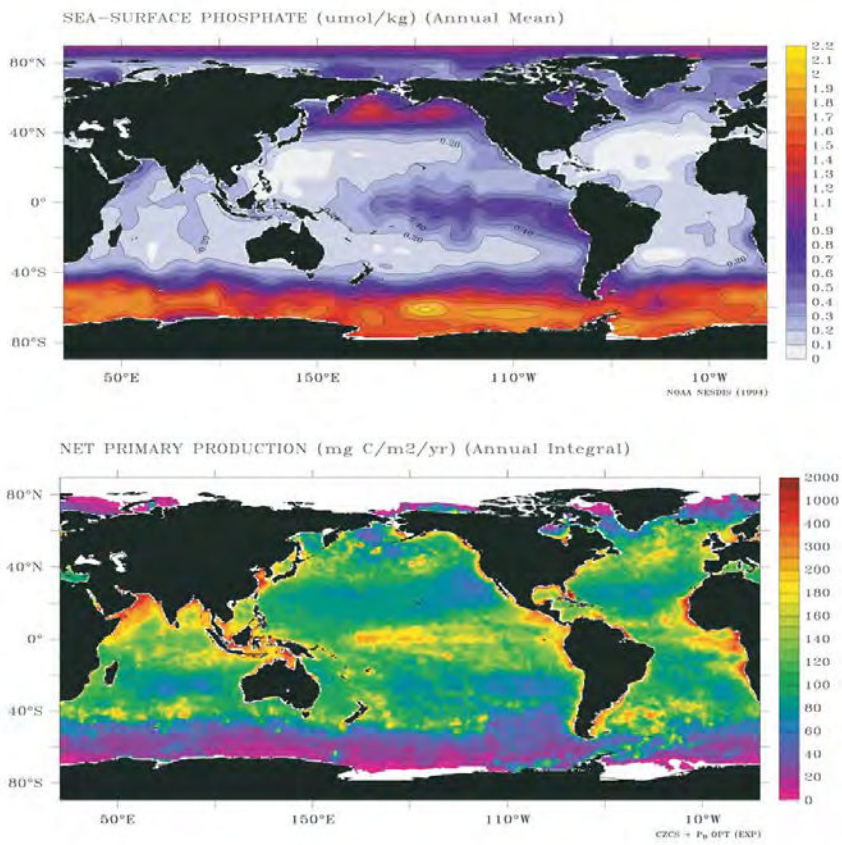


FIGURE *2.3 – Concentration des eaux de surface en phosphates (µmol/kg) et moyenne annuelle de la production primaire ($mgC/m^2/an$)* http://www.earthobservatory.nasa.gov/GlobalMaps/.

2.1.1.3 Les sources de fer à l'océan

Les principales sources de fer externes à l'océan sont les poussières atmosphériques (e.g. Duce and Tindale 1991; Jickells et al. 2005), les marges continentales *via* les sédiments (e.g. Coale et al. 1996; Lacan and Jeandel 2001; Blain et al. 2001; Zhang et al. 2008; Jeandel and Oelkers 2015), les rivières (e.g. Mackenzie et al. 1979), l'hydrothermalisme sous-marin (e.g. Bennett et al. 2008; Tagliabue et al. 2010) ou encore la fonte des glaces (e.g. Sedwick and DiTullio 1997; Smith et al. 2007; Raiswell et al. 2008; Raiswell and Canfield 2012).

La situation géographique particulière de l'Océan Austral l'isole de la plupart de ces sources potentielles de fer. En effet, le faible nombre de rivières se déversant dans l'Austral limite les apports de fer (Milliman and Meade, 1983). De même, la couverture permanente de glace de l'Antarctique et l'éloignement de l'Océan Austral par rapport aux continents limitent les apports de fer par les poussières (Moore and Braucher, 2008). La figure 2.4,

issue d'une étude de Tagliabue et al. (2010) combinant observations et modèle, synthétise les sources de fer dissous à l'Océan Austral et souligne l'importance des apports de fer par les sédiments.

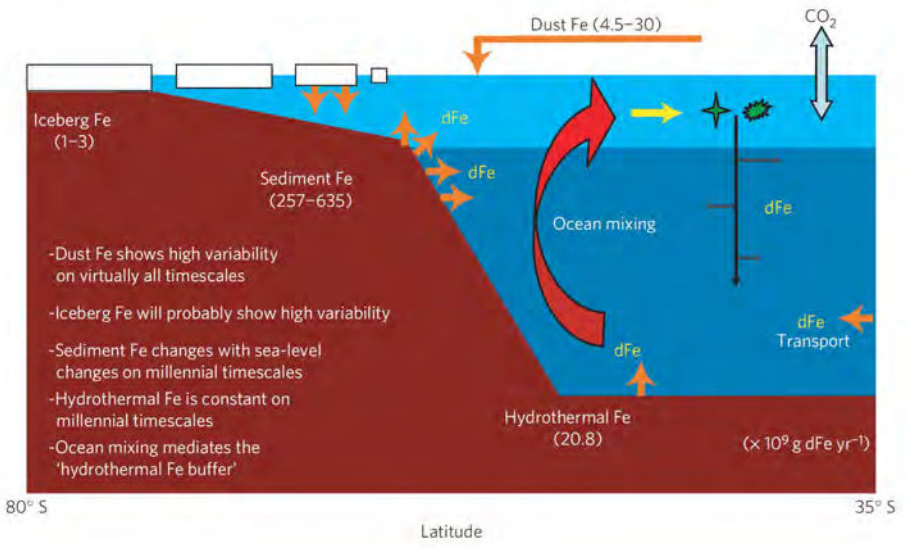


FIGURE *2.4 – Présentation des différentes sources de fer dissous à l'Océan Austral. Les flux sont indiqués en 10^9 g dFe/an. Figure extraite de Tagliabue et al. (2010).*

L'apport de fer à l'océan a ainsi pu varier au fil des temps géologiques. La concentration de fer aurait été plus importante pendant le dernier maximum glaciaire qu'aujourd'hui (Martin et al., 1990), ce qui aurait contribué à environ 30 % de la chute de 80 ppm de CO_2 atmosphérique pendant le dernier maximum glaciaire en stimulant la pompe biologique de l'océan (Key et al., 1985).

2.1.1.4 Les expériences de fertilisation artificielle en fer

En été 1987, Martin and Fitzwater (1988) ont démontré que l'ajout de fer stimulait la croissance du phytoplancton de l'eau de mer prélevée dans la zone HNLC du Pacifique Nord. De nombreuses expériences d'incubation d'eau de type HNLC mise en contact avec des solutions enrichies en fer ont ensuite appuyé l'hypothèse de la limitation du développement du phytoplancton par les faibles concentrations en fer des eaux Antarctique Circumpolaire (de Baar et al., 1990; Martin et al., 1990; Buma et al., 1991; VanLeeuwe et al., 1997; Scharek et al., 1997). Ces évènements ont donné naissance à "L'âge de fer" de l'océanographie (Coale et al., 1999).

Bien que ces expériences d'incubation aient démontré le contrôle effectué par le fer sur la croissance du phytoplancton, les possibles artefacts associés à ces expériences *in*

vitro ont conduit les chercheurs à développer des expériences *in situ* de fertilisation artificielle en fer. Douze expériences de fertilisation artificielle en fer ont ainsi été réalisées *in situ* entre 1993 et 2005 dont la synthèse est détaillée dans de Baar et al. (2005) et Boyd et al. (2007) : IronEx-1 (1993), IronEx-2 (1995), SEEDS-1 (2001), SEEDS-2 (2004) SERIES (2002) dans les eaux HNLC du Pacifique Nord et Equatorial ; SOIREE (1999), CARUSO/EisenEx, SOFeX-North/South (2002), EIFEX (2004) et SAGE (2004) dans les eaux HNLC de l'Océan Austral et FeeP (2004) dans la gyre subtropicale de l'Atlantique Nord (Figure 2.5). L'objectif principal de ces expériences était de vérifier que l'apport de fer *in situ* stimulait la production primaire des eaux HNLC. L'impact sur l'export de matière organique vers les abysses et sur le pompage de CO_2 atmosphérique a également été évalué. Ces expériences ont donc consisté à ajouter du fer directement à l'océan et à étudier la réponse de l'écosystème en terme de concentration en chlorophylle *a*, d'export de carbone, de fugacité du CO_2 (fCO_2) etc. A titre d'exemples, 450 kg de fer ont été répartis sur 64 km^2 pendant IronEx-1 (Martin et al., 1994) ou encore 1700 kg au total pendant SOFeX-North (Coale et al., 2004).

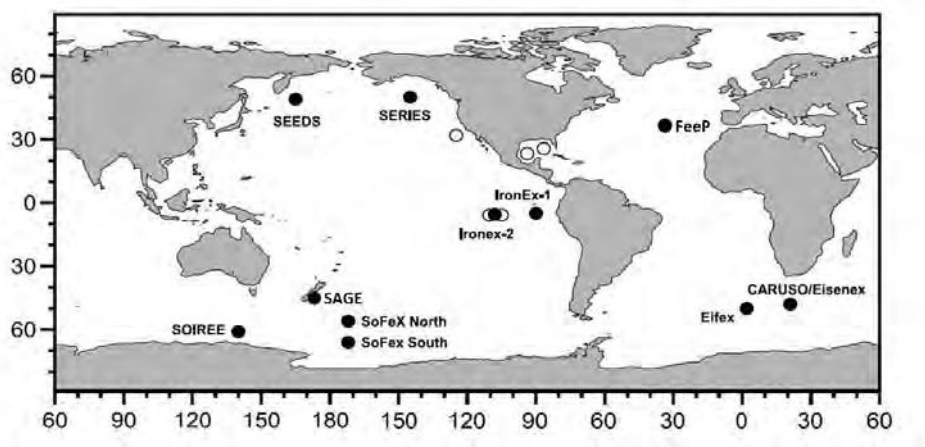


FIGURE *2.5 – Localisation des douze expériences de fertilisation artificielle in situ en fer réalisées entre 1993 et 2005. Figure modifiée de de Baar et al. (2005).*

Ces expériences ont montré que l'ajout de fer (i) stimulait la croissance du phytoplancton (augmentation de la concentration en chlorophylle *a*), (ii) entrainait une diminution de la fCO_2 et (iii) augmentait l'export de carbone (Figure 2.6 ; de Baar et al. 2005). Cependant, ces expériences ont rapidement montré leurs limites. L'export de carbone suite à l'ajout de fer reste fortement dépendant des conditions de température de l'eau puisque la croissance du phytoplancton s'est avérée plus rapide dans les eaux chaudes (de Baar et al., 2005). La pénétration de la lumière ou encore la profondeur de la couche de mélange jouent également des rôles clés (de Baar et al., 2005; Boyd et al., 2007). Ensuite, seule une petite proportion du fer dissous ajouté ($\sim$ 20 %) reste biodisponible pour le phytoplanc-

ton. Enfin, environ 35 millions de tonnes de fer par an seraient nécessaires pour compenser le taux d'émission de CO_2 anthropique émis dans l'atmosphère (estimation faite en 2005 ; de Baar et al. 2005). La mise en place d'une telle fertilisation à grande échelle relève de l'impossible. De plus, l'ajout de fer n'est pas une solution puisque d'autres nutriments deviendraient à leur tour limitant (*e.g.* de Baar 1994).

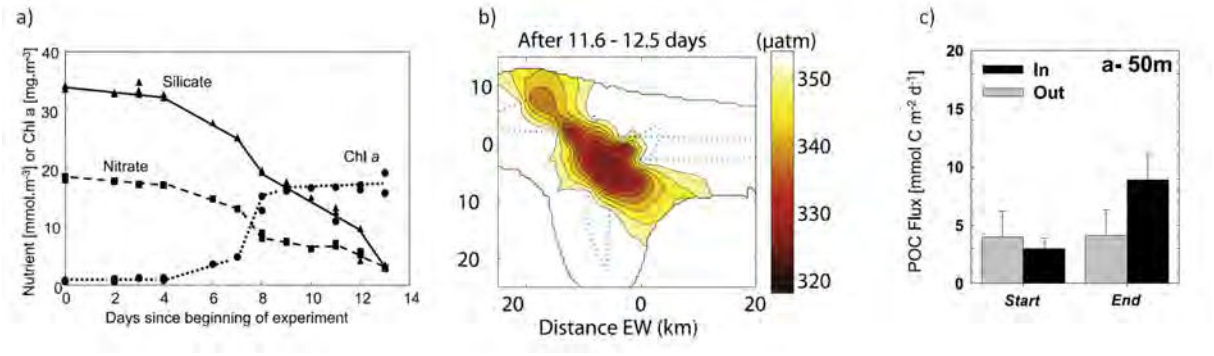


FIGURE *2.6 – a) Augmentation de la concentration en chlorophylle a et diminution de la concentration en nutriments en fonction du temps observées pendant SEEDS. b) Diminution de la fCO_2 dans les eaux de surface pendant SOIREE (mesurée en 10^{-6} atm). c) Augmentation de l'export de carbone particulaire (POC) dans le bloom (IN) comparée à l'extérieur du bloom (OUT) à la fin du $28^{ème}$ jour de l'expérience SOFeX-South. Figures extraites de de Baar et al. (2005).*

2.1.1.5 Les régions naturellement fertilisées en fer

Au sein même des eaux HNLC de l'Océan Austral, on observe localement de fortes concentrations en chlorophylle *a*, signes d'un développement du phytoplancton (Figure 2.7). Ces fortes concentrations en chlorophylle *a* se trouvent à proximité des zones côtières, dans les zones de retrait saisonnier des glaces ou encore au voisinage de l'interaction des fronts avec des obstacles topographiques tels que les îles, les plateaux ou encore les dorsales océaniques. Les plus fortes concentrations en chlorophylle *a* sont associées aux obstacles topographiques (Moore and Abbott, 2000).

Des blooms phytoplanctoniques apparaissent ainsi annuellement dans l'Océan Austral, notamment dans le voisinage des îles Crozet (Pollard et al., 2002), des îles Kerguelen (Blain et al., 2001), de la Georgie du Sud (Korb and Whitehouse, 2004; Korb et al., 2004) ou des zones côtières associées à l'Afrique, l'Australie, la Nouvelle Zélande et l'Antarctique (Moore and Abbott, 2000). Les eaux des mers de Weddell et de Ross présentent également des concentrations en chlorophylle *a* relativement élevées (Moore and Abbott, 2000). Ces blooms phytoplanctoniques constituent de vrais laboratoires à ciel ouvert pour étudier les mécanismes et les sources de la fertilisation naturelle en fer de l'Océan Austral. C'est en

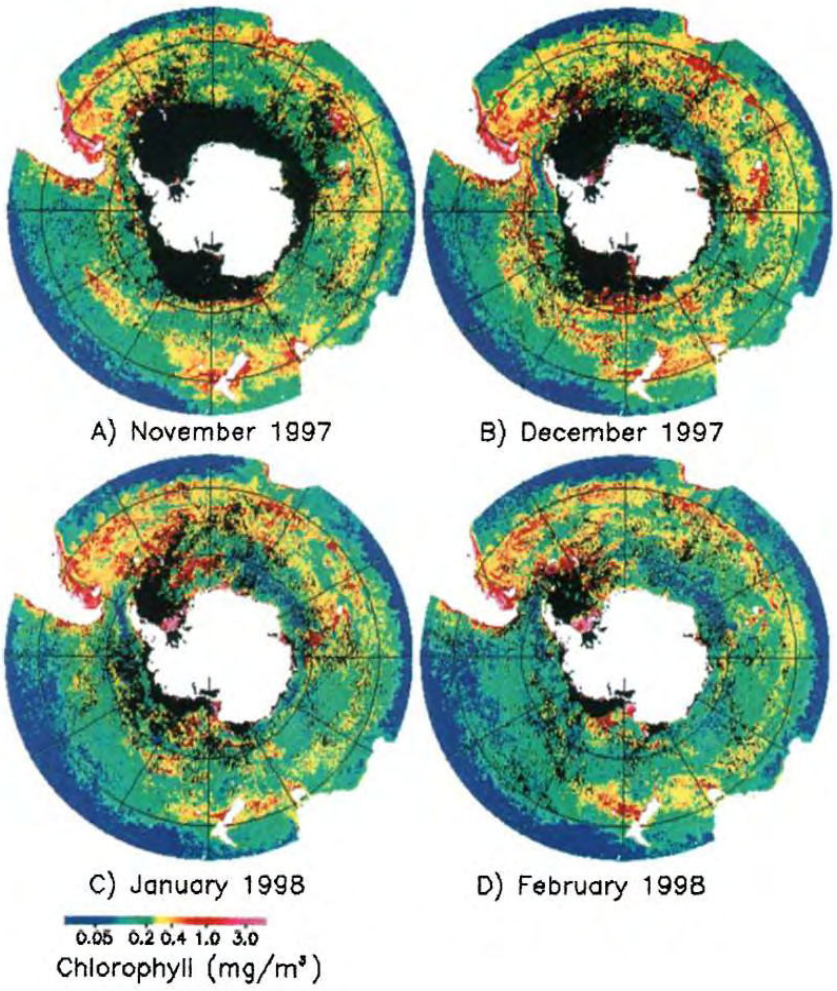


FIGURE *2.7 – Images SeaWiFS de concentration mensuelle en chlorophylle a (mg/m^3) sur la période Novembre 1997 - Février 1998. Figure extraite de Moore and Abbott (2000).*

1992 qu'une première mission d'observation d'une zone naturellement fertilisée en fer dans le secteur Atlantique de l'Océan Austral a été conduite (Antarktis X/6 ; Smetacek et al. 1997). Cette première expérience donnera lieu à une deuxième mission sur le même secteur en 1995-1996 (Antarktis XIII/2 ; Strass et al. 2002). Plusieurs blooms phytoplanctoniques naturels ont ensuite fait l'objet d'études dans le cadre de grands projets tels que le projet CROZEX au large des îles Crozet (CROZet natural iron bloom and Export experiment ; 2004-2005 ; Pollard et al. 2007a) et le projet KEOPS au large des îles Kerguelen (KErguelen Ocean compaPared Study ; 2004-2005 ; Blain et al. 2007). D'autres projets plus petits se sont également focalisés sur des zones naturellement fertilisées en fer tels que le projet BWZ au large de la Péninsule Antarctique au niveau du passage de Drake (Blue Water Zone ; 2004-2006 ; Zhou et al. 2010), le projet Discovery 2010 au niveau des îles de la Géorgie du Sud (2006-2009 ; Tarling et al. 2012) ou encore le projet DynaLiFe (2009 ; Arrigo and Alderkamp 2012).

La principale différence entre les expériences de fertilisation en fer artificielle et naturelle réside dans le fait qu'une fertilisation artificielle ne représente pas tout à fait la nature dans toute sa complexité (maturité de l'écosystème etc). La comparaison des expériences de fertilisation artificielle et naturelle est également très difficile car chaque cas diffère de part la zone géographique de l'étude, les conditions physiques (température, profondeur de la couche de mélange, pénétration de la lumière etc) ou encore de part l'état d'avancement du bloom phytoplanctonique (Quéguiner, 2013).

2.1.2 Les îles Crozet et Kerguelen

2.1.2.1 Description géographique

Les archipels de Crozet et Kerguelen, situés dans le secteur Indien de l'Océan Austral, font partie des Terres Australes et Antarctiques Françaises (TAAF) et constituent des collectivités d'outre-mer (COM) de la France avec les îles Eparses, les îles Saint-Paul et Nouvelle-Amsterdam et la Terre-Adélie (Figure 2.8). Les îles Kerguelen furent découvertes le 12 février 1772 par un breton Yves Joseph de Kerguelen de Trémarec. Elles se situent à 2000 km des côtes de l'Antarctique et 3400 km de l'île de la Réunion. Les îles Crozet, situées environ à 1400 km à l'ouest des îles Kerguelen, ont été découvertes par Marc-Joseph Marion-Dufresne le 24 Janvier 1772 mais c'est son second, Julien Crozet, qui débarqua le premier sur l'île et lui donna son nom.

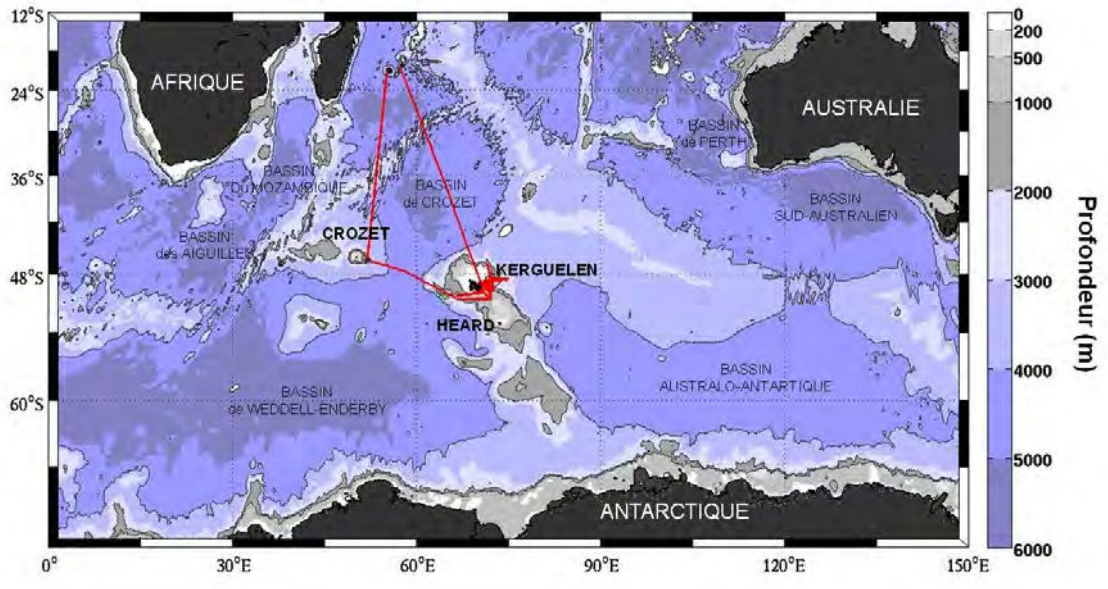


FIGURE *2.8 – Section Indien de l'Océan Austral. Le trajet effectué par le R/V Marion Dufresne lors de la mission KEOPS-2 au départ de l'île de la Réunion est représenté en rouge. La gamme de couleurs représente la bathymétrie en mètres.*

Le plateau des Kerguelen est le plus grand plateau sous-marin de l'Océan Austral (environ quatre fois la superficie de la France). Quasiment entièrement immergé sous 2000 m de fond au maximum, il s'étend sur plus de 2200 km dans la direction Nord-Ouest/Sud-Est. Le plateau des Kerguelen regroupe environ 300 îles volcaniques regroupées sous le nom d'"îles Kerguelen" (ou encore "îles de la Désolation"). L'île principale de l'archipel est la 3ème plus grande île Française (3/4 de la superficie de la Corse). Le plateau des Kerguelen comprend également des îles australiennes, McDonald et Heard, situées plus au sud. Le plateau de Crozet est bien plus étroit que le plateau des Kerguelen (environ 170 km de large), il comprend cinq îles volcaniques séparées en deux groupes : le groupe occidental comprenant l'île aux Cochons, les îles des Pingouins et les îlots des Apôtres et le groupe oriental formé de l'île de la Possession et l'île de L'Est.

2.1.2.2 Circulation et hydrologie de la zone Crozet-Kerguelen

Les plateaux de Crozet et Kerguelen constituent des obstacles majeurs à l'écoulement de l'ACC (Figure 2.9). Le plateau des îles Crozet est situé au nord du Front Polaire. Les deux principaux fronts dans cette zone sont le SAF et le front des Aiguilles (Aghulas Front, AF) associé au courant de retour des Aiguilles (Aghulas Return Current, ARC). L'ARC s'écoule vers l'est entre 40°S et 42°S. Le SAF entre dans le bassin de Crozet par le sud, entre le Del Caño rise et le plateau des îles Crozet, avant de s'écouler de nouveau zonalement vers l'est (Pollard et al., 2007b). L'ACC se divise en trois branches à proximité du plateau des Kerguelen. La branche principale de l'ACC, associée au SAF, contourne le plateau des Kerguelen par le nord. Une autre branche importante de l'ACC s'écoule par le passage du Fawn Trough entre les parties nord et sud du plateau des Kerguelen. Enfin, le courant associé au Front Polaire vient longer le flanc est de l'île des Kerguelen en direction du nord pour former un méandre cyclonique en aval des îles Kerguelen (Park et al., 2009). Les courants sur les plateaux des îles Crozet et Kerguelen sont généralement faibles, permettant ainsi le développement du phytoplancton (Pollard et al., 2002; Park et al., 2008b).

La succession des fronts zonaux délimite des zones : la zone Subtropicale (Subtropical Zone, STZ) s'étend au nord du STF ; la zone Subantarctique (Subantarctic Zone, SAZ) se situe entre le STF et le SAF ; la zone du Front Polaire (Polar Frontal Zone, PFZ) se situe entre le SAF et le PF ; la zone Antarctique (Antarctic Zone, AZ) se trouve au sud du PF. Des gradients méridionaux de température et de salinité de surface (Nowlin and Klinck, 1986; Orsi et al., 1995; Rintoul et al., 2001; Sokolov and Rintoul, 2009; Park et al., 2014a) de macro-nutriments (Blain et al., 2014; Christaki et al., 2014; Closset et al., 2014), et d'autres éléments chimiques sont observés au travers de ces différentes zones. Une synthèse des principaux fronts et des différentes zones est présentée figure 2.10.

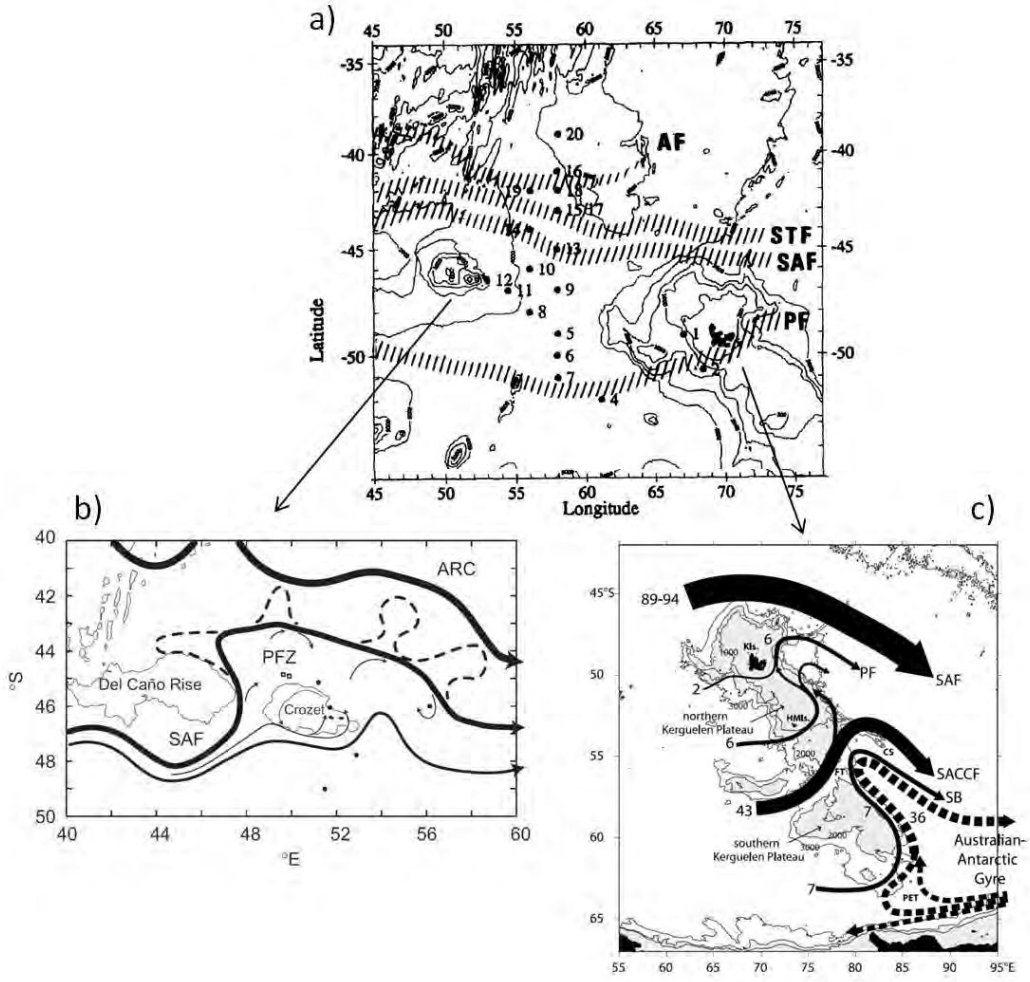


FIGURE *2.9 – a) Schéma général de la zone Crozet-Kerguelen, modifié de Park and Gambéroni (1995). b) Schéma de la circulation autour de Crozet issu de Pollard et al. (2007b). c) Schéma de la circulation générale dans la région des Kerguelen issu de Park et al. (2009). AF, Front des Aiguilles ; STF, Front Subtropical, STF ; SAF, Front Subantarctique ; PF, Front Polaire ; PFZ, Zone Polaire Frontale.*

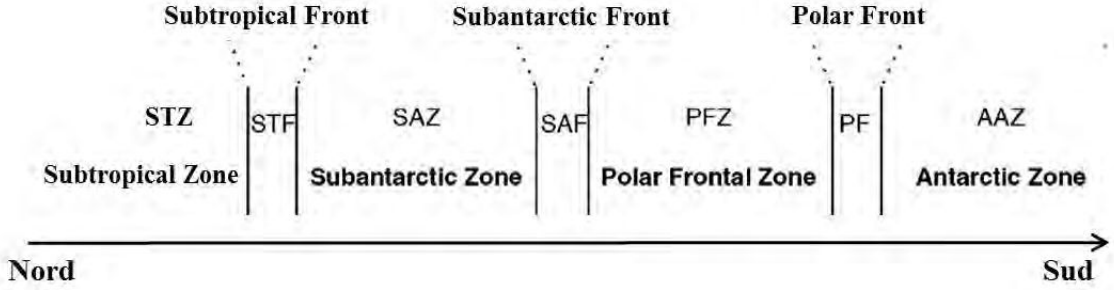


FIGURE *2.10 – Synthèse des différents fronts et zones de la région de Crozet-Kerguelen. Figure modifiée de (Pollard et al., 2002).*

Les différentes masses d'eau se trouvant dans le bassin de Crozet sont identifiées sur le diagramme Température potentielle - Salinité de la figure 2.11. Trois différentes masses d'eau en surface ont été identifiées pendant la mission KEOPS-2 : les Eaux Subtropicales (Subtropical Surface Water, STSW) principalement au nord du STF, les Eaux Subantarctiques (Subantarctic Surface Water, SASW) au nord du SAF et les Eaux Antarctiques (Antarctic Surface Water, AASW) au sud du PF. Un minimum de température est trouvé sur les profils θ-S de la campagne KEOPS-1 et quelques profils de la campagne KEOPS-2. Ce minimum de température est associé aux Eaux d'Hiver (Winter Water, WW) présentes au sud du PF. En profondeur, on trouve les Eaux Profondes Circumpolaires (Circumpolar Deep Water, CDW) et les Eaux Antarctique de Fond (Antarctic Bottom Water, AABW). Les propriétés de ces différentes masses d'eau de la zone Crozet-Kerguelen associées aux missions KEOPS-1 et KEOPS-2 sont reportées dans le tableau 2.1.

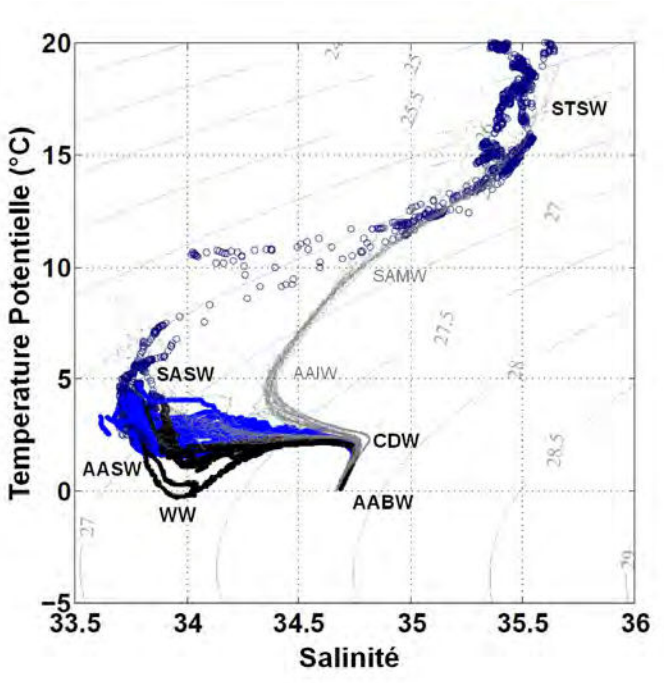


FIGURE *2.11 – Diagramme Température Potentielle (θ en °C) versus Salinité. Les profils θS en gris sont issus de la climatologie du programme eWOCE (http://www.ewoce.org/data/index.html). Ces profils θ-S correspondent aux profils réalisés dans la zone (45-75°E ; 35-45°S) et permettent de visualiser les masses d'eau dans le secteur Indien de l'Océan Austral (Figure 2.9). Les profils en noir et bleu sont issus des profils CTD, respectivement, des missions KEOPS-1 et KEOPS-2. Les cercles bleus foncés sont issus des mesures de température et salinité du TSG de la mission KEOPS-2. Le nom des masses d'eau en noir sont celles trouvées pendant les missions KEOPS. STW, Eau subtropicale de surface ; SAMW, Eau subantarctique Modale ; AAIW, Eau Antarctique Intermédiaire ; SASW ; Eau subantarctique de surface ; AASW, Eau Antarctique de surface ; CDW, Eaux Circumpolaires Profondes ; AABW, Eau Antarctique de Fond ; WW, Eau d'Hiver.*

Acronyme	Nom anglais	Propriétés physiques		
		Temp. (°C)	Salinité	Oxygène (mL/L)
STSW	Subtropical Surface Water	T > 11.5	S > 35.1	<6.0
SASW	Subantarctic Surface Water	3.2<T<15.0	34.0>S	>6.5
AASW	Antarctic Surface Water	-1.0T<5.0	34.0<S<34.6	>7.0
WW	Winter Water	-1<T<-0.5	34.0<S<34.2	
CDW	Circumpolar Deep Water	0.1<T<2.0	34.6<S<34.7	4.2<O_2 <4.8
AABW	Antarctic Bottom Water	-0.9<T<1.7	34.8<S<35.0	5.4

TABLE *2.1 – Synthèse des acronymes et propriétés des masses d'eau rencontrées dans la zone de Crozet-Kerguelen lors des missions KEOPS (Gordon, 1971; Emery and Meincke, 1986; Park et al., 1993, 1998; Rintoul et al., 2001).*

2.1.2.3 Les blooms phytoplanctoniques associés aux plateaux des îles Crozet et Kerguelen

La stratification des eaux de surface, la progression saisonnière de la pénétration de la lumière ainsi que des apports de fer libéré par les sédiments peu profonds des plateaux permettent le développement du phytoplancton en aval des îles Crozet (Venables et al., 2007) et Kerguelen (Blain et al., 2001) au printemps austral (Figure 2.12). Le développement de ces blooms phytoplanctoniques se traduit par la consommation des nutriments par les producteurs primaires. Or, des études à la fois théoriques et basées sur des modèles ont montré que la concentration en CO_2 atmosphérique est sensible à l'utilisation des nutriments dans les eaux de surface, et par conséquent, aux changements de la biologie de l'Océan Austral (Marinov et al., 2008).

La surface du bloom phytoplanctonique au large des îles Crozet a été estimée à 90 000 km^2 et au large des îles Kerguelen à 45 000 km^2. Les blooms phytoplanctoniques qui se développent au large des îles Crozet et Kerguelen sont fortement influencés par la circulation, elle-même contrainte par la bathymétrie. Le bloom phytoplanctonique de Crozet est ainsi restreint au nord et à l'ouest par le SAF (Pollard and Read, 2001; Pollard et al., 2002). De la même façon, le méandre formé par le Front Polaire en aval des îles Kerguelen sépare le bloom phytoplanctonique : un premier panache de chlorophylle est rattaché aux îles Kerguelen et un deuxième s'étend au nord de l'île Heard. La position du Front Polaire est visible par une bande étroite de faible concentration en chlorophylle à l'est des îles Kerguelen.

Une synthèse des budgets de fer dissous et de carbone a été faite par Morris and

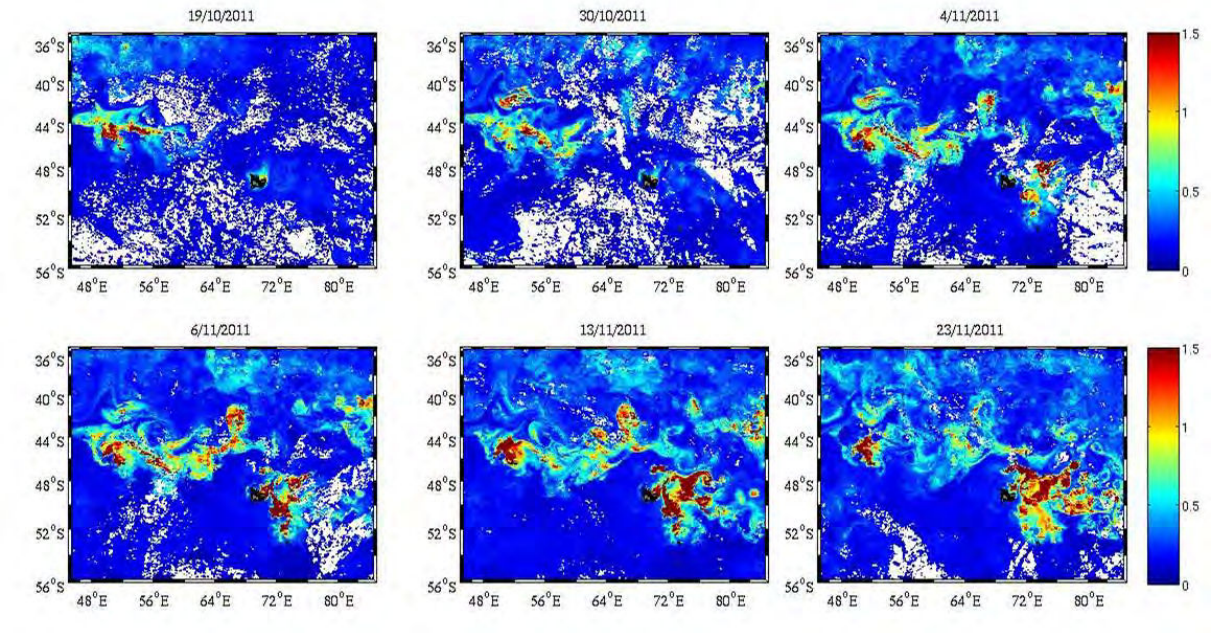


FIGURE *2.12 – Concentration en chlorophylle (mg/m^3) issue d'une moyenne pondérée sur 10 jours. Produit délivré par Ssalto/Duacs et CLS (Collecte Localisation Satellites, Toulouse, France) avec le support du CNES (Centre National d'Etudes Spatiales, France).*

Charette (2013) entre autre pour les zones naturellement fertilisées en fer au large des îles Crozet et Kerguelen issue des projets CROZEX et KEOPS (Tableau 2.2 ; Blain et al. 2007; Charette et al. 2007; Planquette et al. 2007; Park et al. 2008a; Pollard et al. 2009; Dulaiova et al. 2009; Chever et al. 2010; Morris and Sanders 2011; Frants et al. 2013). Cette synthèse souligne (i) que le fer dissous est principalement apporté par transport horizontal dans les deux zones d'études, (ii) que l'export de carbone organique (POC) est 3,3 fois supérieur dans la région des blooms phytoplanctoniques comparé à la zone HNLC environnante et (iii) que l'export de POC dans la région du bloom phytoplanctonique des îles Kerguelen est plus important que celui dans la région du bloom phytoplanctonique des îles Crozet.

La taxonomie complète de la communauté zooplanctonique présente au niveau du bloom associée aux îles Kerguelen est décrite par Carlotti et al. (2015), celle de la communauté phytoplanctonique est décrite par Armand et al. (2008). La communauté phytoplanctonique des blooms associés aux îles Kerguelen est dominée par de larges diatomées et dinoflagellés (Blain et al., 2001). Cinquante-huit espèces de diatomées ont été recensées en 2005, l'espèce dominante étant *Thalassiothrix antarctica* (Armand et al., 2008), suivi de *Fragilariopsis kerguelensis* (Armand et al., 2008; Sackett et al., 2014). La communauté zooplanctonique est majoritairement composée de copépodes (Blain et al., 2001; Carlotti et al., 2008). Vingt-six espèces de copépodes ont été recensées pendant le bloom

Caractéristiques des bloom phytoplanctoniques	Iles Crozet	Iles Kerguelen
Surface du bloom (km^2)	90 000	45 000
Durée du bloom (jours)	58	75-105
Flux atmos. DFe ($nmol/m^2/d$)	100	2
Flux vertical DFe ($nmol/m^2/d$)	34	31
Flux horizontal DFe ($nmol/m^2/d$)	390	189
Flux total DFe ($mmol/m^2$)	0.083	0.023

TABLE *2.2 – Caractéristiques des blooms phytoplanctoniques associés aux îles Crozet et Kerguelen issues d'études conduites dans le cadre des projets CROZEX et KEOPS, respectivement. Tableau extrait de Morris and Charette (2013).*

de KEOPS-2 en 2011, l'espèce dominante étant *Ctenocalanus citer* (Carlotti et al., 2015). La communauté phytoplanctonique des blooms associés aux îles Crozet est dominée par des diatomées et *Phaeocystis antarctica* (Poulton et al., 2007; Seeyave et al., 2007).

2.2 Le projet KEOPS-2

Une grande partie de mon travail de thèse s'est effectué dans le cadre du projet KEOPS-2 (PI : Stéphane Blain) financé par ANR/INSU. KEOPS est un projet international et multidisciplinaire (biologie, physique, géochimie). Le projet KEOPS regroupe deux missions effectuées sur le navire de recherche *Marion Dufresne* (IPEV : Institut Polaire Français - Paul Emile Victor ; TAAF : Terres Australes et Antarctiques Françaises). Une première campagne KEOPS-1 (19 Janvier au 13 Février 2005) a été réalisée pendant l'été austral sur le plateau des Kerguelen, entre les îles Kerguelen et l'île Heard, (Blain et al., 2007) et une deuxième campagne KEOPS-2 a été réalisée pendant le printemps austral (14 Octobre au 23 Novembre 2011) à l'est des îles Kerguelen dans la région du PF (Figure 2.8).

Le projet KEOPS-2 vise à étudier les mécanismes de la fertilisation naturelle en fer et l'impact de cette fertilisation sur les écosystèmes marins et les cycles biogéochimiques. L'étude est basée sur l'observation de la fertilisation naturelle en fer autour du plateau des îles Kerguelen où se développe un des plus grands blooms phytoplanctoniques de l'Océan Austral. Les principaux objectifs soulevés par le projet KEOPS-2 sont :

- Identifier les sources de fer et étudier son transport vers les eaux du large

- Évaluer l'impact des apports de fer sur la séquestration du carbone et le puits de CO_2 atmosphérique

- Étudier les interactions entre la disponibilité en fer et les écosystèmes

- Étudier le couplage/ découplage entre les cycles biogéochimiques du fer et des principaux macro-nutriments.

Le projet KEOPS-2 est une étude de processus du programme GEOTRACES. Une approche couplée physique-(bio)géochimie-biologie a été conduite pendant le projet KEOPS-2. Des données altimétriques (couleur de l'eau, niveau de la mer etc) ont été spécialement produites pour la région des Kerguelen par Ssalto/Duacs et CLS avec le support du CNES (d'Ovidio et al., 2015). Quarante-huit flotteurs dérivants lagrangiens ont également été mis à l'eau pendant la mission KEOPS-2 (Zhou et al., 2014). Un large nombre de paramètres biologiques (Carlotti et al., 2015; Christaki et al., 2014; Fourquez et al., 2014; Georges et al., 2014), physiques (*e.g.* température, salinité Park et al. 2014a ; diffusion verticale Park et al. 2014b) et biogéochimiques (*e.g.* azote, Cavagna et al. 2014; González et al. 2014 ; gaz à effet de serre, Farías et al. 2014 ; fer dissous et particulaire, van der Merwe et al. 2015; Quéroué et al. 2015 etc) a été analysé. Les isotopes du radium constituent également des outils puissants pouvant apporter des réponses aux questions posées par le projet KEOPS-2. Ce sont eux qui sont utilisés dans cette thèse.

Les premiers résultats du projet KEOPS-2 ont été publiés dans une spéciale issue de *Biogeosciences* KEOPS2 : Kerguelen Ocean and Plateau Study 2 éditée par S. Blain, I. Obernosterer, B. Queguiner, T. Trull, and G. Herndl (`http://www.biogeosciences.net/special_issue164.html`).

2.3 Les isotopes du radium

2.3.1 Généralités

Henri Becquerel (1852-1908) découvrit la radioactivité en 1896. Le processus de la radioactivité a lieu dans le noyau atomique. Il correspond à une désintégration spontanée exoénergétique. La désintégration du noyau d'un élément radioactif s'accompagne de l'émission de particules ou d'un rayonnement électromagnétique. Ernest Rutherford (1871-1937) s'aperçut que l'uranium émettait trois types de rayonnement. Il les nomma selon les trois premières lettres de l'alphabet grec alpha (α), bêta (β) et gamma (γ) :

- Le rayonnement alpha désigne l'émission d'un noyau d'hélium ($^4_2$He), appelé particule α, qui peut être stoppé par une simple feuille de papier (Équation 2.1). Suite à l'émission de la particule α, un nouveau noyau (noyau fils) est créé (Z est le nombre de protons de l'élément et A-Z est le nombre de neutrons de l'élément).

$$^A_ZX \longrightarrow ^{A-4}_{Z-2}Y + ^4_2He \tag{2.1}$$

- Le rayonnement bêta désigne soit l'émission d'une particule chargée négativement (électron e^-) et d'un antineutrino ($\bar{\nu_e}$) dans le cadre d'un rayonnement β^- (Équation

2.2) soit l'émission d'une particule chargée positivement (positon e^+) et d'un neutrino (ν_e) dans le cadre d'un rayonnement β^+ (Équation 2.3). Le rayonnement bêta peut être stoppé par une feuille d'aluminium d'épaisseur 6 mm.

$$ {}^{A}_{Z}X \longrightarrow {}^{A}_{Z+1}Y + e^- + \bar{\nu_e} \tag{2.2} $$

$$ {}^{A}_{Z}X \longrightarrow {}^{A}_{Z-1}Y + e^+ + \nu_e \tag{2.3} $$

- Le rayonnement gamma est un rayonnement électromagnétique qui désigne l'émission d'un photon de haute énergie. Le rayonnement gamma est produit par la désexcitation d'un noyau atomique. Lors de l'émission d'un rayonnement gamma, le nombre de protons et de neutrons du noyau atomique reste inchangé (X^* désigne un noyau excité). Le rayonnement gamma peut être atténué par plusieurs centimètres de plomb.

$$ {}^{A}_{Z}X^* \longrightarrow {}^{A}_{Z}X + \gamma \tag{2.4} $$

La décroissance radioactive d'un élément suit une loi exponentielle décroissante (Équation 2.5). X_0 est le nombre de noyaux présents initialement, λ est la constante de désintégration radioactive du radioélément égale à $\ln(2)/T_{1/2}$ avec $T_{1/2}$ la période du radioélément.

$$ X(t) = X_0 \exp(-\lambda t) \tag{2.5} $$

L'unité du système international de mesure de l'activité d'une source radioactive est le becquerel (Bq) en hommage à Henri Becquerel. Un becquerel représente une désintégration par seconde. Une autre unité est souvent utilisée en océanographie du fait des très faibles niveaux de radioactivité présents dans cet environnement dilué : les désintégrations par minute (dpm). Un dpm équivaut à 1/60 Bq ou encore à 4.36 10^6 atomes de radium.

2.3.2 Les trois familles radioactives naturelles

La radioactivité est naturellement présente sur Terre. Elle peut être d'origine terrestre issue de la formation de la Terre ou d'origine cosmique issue du Soleil, des galaxies et des étoiles. Il existe trois familles radioactives issues de la formation de la Terre : la famille de l'Uranium-238 (^{238}U), la famille de l'Uranium-235 (^{235}U) et la famille du Thorium-232 (^{232}Th) (Figure 2.13). L'uranium et le thorium font partie des Actinides. Leur durée de vie est de plusieurs milliards d'années. La lente désintégration radioactive de ces éléments donne naissance à de nouveaux éléments instables qui eux même se désintègrent spontanément jusqu'à la production des isotopes stables du plomb. Les descendants produits dans les différentes familles ont des périodes radioactives très variées (inférieures à la seconde jusqu'au million d'années). On parle d'équilibre séculaire lorsque l'activité du noyau père est identique à l'activité du noyau fils.

Cependant, des processus physico-chimiques peuvent introduire un déséquilibre entre un élément père et un élément fils (ou descendant) ce qui intéresse les géochimistes. Les éléments radioactifs non réactifs vis-à-vis des particules ou "solubles", tels que le radium, restent dans la colonne d'eau et sont utilisés comme des traceurs conservatifs. Ils permettent notamment de suivre les courants, d'estimer le temps de transit des masses d'eau ou d'étudier le mélange dans l'océan. Les éléments réactifs vis-à-vis des particules s'adsorbent sur les particules et sont entraînés par la chute des particules vers les sédiments. Ces éléments permettent donc d'étudier l'export de carbone vers les couches profondes de l'océan, les vitesses de chute des particules, les interactions entre les phases dissoute et particulaire etc. Une fois accumulés dans le sédiments, ces éléments radioactifs permettent entre autre de dater les sédiments et de quantifier les flux de matière qui s'accumulent au fond des océans. Ainsi, le thorium (Th) qui est un élément réactif vis-à-vis des particules se désintègre en radium (Ra) non réactif vis-à-vis des particules dans l'eau de mer. Le radium se désintègre ensuite en radon (Rn) qui est un gaz. Ces éléments radioactifs naturels permettent donc d'étudier des processus variés en fonction de leurs propriétés chimiques et physiques sur des échelles temporelles et spatiales différentes (Broecker et al., 1982; Ivanovich and Harmon, 1992).

2.3.3 Propriétés physiques et chimiques du radium

Le radium (Ra), du latin *radius*, a été découvert en 1898 par Marie Curie et son mari Pierre. Les Curie partagent alors le prix Nobel de physique de 1903 avec Henri Becquerel pour leurs travaux sur les radiations. Marie Curie reçut le prix Nobel de chimie en 1911 pour ses recherches sur le radium. Elle est la seule femme à avoir reçu deux prix Nobel.

Le radium est un métal alcalino-terreux, il fait partie du Groupe 2 (II A) et de la période 7 du tableau périodique des éléments. Son comportement est donc relativement proche de celui du béryllium, du magnésium, du calcium, du strontium et du baryum. De couleur blanc argenté, on peut le trouver dans les minerais d'uranium. Les quantités de radium dans la croûte terrestre sont très faibles, de l'ordre de 1 pour mille milliards. Son point de fusion est à 700 °C, son point d'ébullition est de 1737 °C. Sa masse volumique est de 5 g/cm^3 et son volume molaire est de 41.09 10^{-6} m^3/mol. Son numéro atomique (Z) est 88, sa masse atomique (A) est de 226.0254 u [1]. Le radium se trouve généralement dans un degré d'oxydation +2. En solution aqueuse, il se présente donc sous la forme d'un cation incolore Ra^{2+}. Le radium forme des sels solubles de chlorures, bromures et nitrates. Il est très peu soluble sous forme de sulfate et de carbonate.

1. Une unité de masse atomique (u) est égale à 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12, soit 1.66054 10^{-27} kg

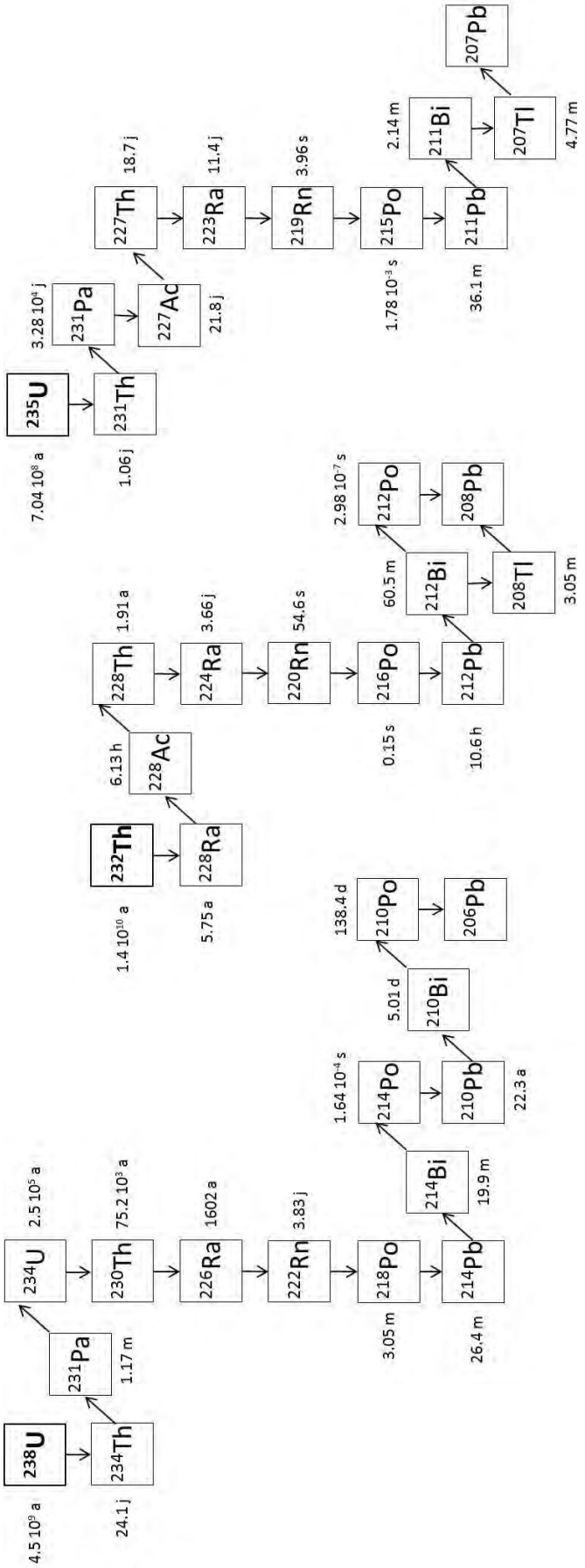


FIGURE *2.13 – Familles radioactives naturelles de l'*^{238}U*, du* ^{232}Th *et de l'*^{235}U*. La période radioactive de chaque élément est précisée. Les flèches verticales (↓) indiquent une désintégration de type alpha (α). Les flèches en diagonale (↗) indiquent une désintégration de type bêta (β).*

Le radium est fortement adsorbé par les particules dans l'eau douce, par exemple dans les rivières, mais est essentiellement sous forme dissoute dans l'eau de mer. Ainsi, au niveau des estuaires, le radium passe des particules dans la fraction dissoute. Cette différence de comportement est due au changement de coefficient d'adsorption du radium entre l'eau salée et l'eau douce.

Radioélément	Période	Gamma		Alpha		Beta	
	$T_{1/2}$	E_γ(keV)	I_γ(%)	E_α(keV)	I_α(%)	E_β(keV)	I_β(%)
^{223}Ra	11.435 jours	144.232	3.22	5539.80	9.2		
		154.21	5.62	5606.73	25.7		
		269.459	13.7	5716.23	52.6		
		323.871	3.93	5747	9.2		
^{224}Ra	3.66 jours	240.986	4.10	5448.6	5.06		
				5685.37	94.92		
^{226}Ra	1602 ans	186.211	3.59	4601	5.55		
				4784.34	94.45		
^{228}Ra	5.75 ans					12.83	30
						25.71	20
						39.23	40
						39.62	10

TABLE *2.3 – Principales énergies E et pourcentages d'émission I associés aux quatre isotopes naturels du radium. Valeurs extraites de* *http://ie.lbl.gov/education/parent/Ra_iso.htm*

Il existe 33 isotopes du radium $^{202-234}$Ra, tous radioactifs. Leur période radioactive varie de la nano seconde au millier d'années. Seuls quatre d'entre eux se trouvent dans la nature : le ^{223}Ra, le ^{224}Ra, le ^{226}Ra et le ^{228}Ra. Ces isotopes sont des émetteurs de rayonnement α, β et/ ou γ et ce sont eux qui sont utilisés dans cette thèse. Les périodes radioactives ainsi que les principales énergies d'émission sont reportées dans le tableau 2.3.

2.3.4 Les sources de radium à l'océan

Les sédiments

La diffusion du radium depuis les sédiments est la source principale de radium à l'océan (Koczy, 1958; Moore, 1969; Cochran and Krishnaswami, 1980; Chan et al., 1976). Le flux de radium depuis les sédiments n'est pas constant ni homogène. Il varie en fonction de l'activité en thorium des sédiments, du taux de sédimentation, de la nature du sédiment et de l'activité de bioturbation (Broecker et al., 1982; Cochran and Krishnaswami, 1980; Chan et al., 1976). Les sédiments déposés sur les plateaux continentaux contribuent à hauteur d'environ 25 % du ^{228}Ra présent dans l'océan global (Kwon et al., 2014).

Les rivières

Les rivières constituent une source de radium à l'océan, essentiellement de ^{226}Ra et ^{228}Ra, les apports de ^{223}Ra et ^{224}Ra étant négligeables à cause de leur très courte période radioactive. Cependant, cette source reste relativement mineure. La contribution des rivières à la concentration de ^{226}Ra océanique a été estimée entre 1 et 5 % (Koczy, 1963; Moore, 1967). Cette estimation a été récemment revue à la hausse, du moins en ce qui concerne le ^{228}Ra, puisqu'elle contribuerait à hauteur de 16 % du ^{228}Ra de l'océan mondial (Kwon et al. 2014 ; Figure 2.14).

Les poussières

En considérant une carte globale des dépôts de poussières (Mahowald et al., 2005) ainsi qu'un taux de désorption du radium évalué à 8.6 10^6 atomes/g par Moore et al. (2008), la contribution des poussières atmosphériques à la concentration de ^{228}Ra de l'océan a été évaluée à moins de 0.5 % par Kwon et al. (2014). L'apport à l'océan de ^{223}Ra et ^{224}Ra par les poussières est considéré comme négligeable.

Les décharges d'eau souterraine en mer

L'importance des décharges d'eau souterraine comme source majeure de radium à l'océan a été montrée depuis une dizaine d'années. Les résurgences d'eau sous-marines, ou *Submarine Ground Water Discharge* (SGD) en anglais, sont définies comme "tout écoulement d'eau au niveau des marges continentales depuis les fonds marins vers l'océan côtier, indépendamment de la composition du fluide et de la force motrice" (Burnett et al., 2003). Autrement dit, les SGD regroupent (i) les résurgences sous-marines qui se déversent directement à l'océan, (ii) l'eau douce issue des précipitations qui percole au travers du sédiment et (iii) l'eau de mer qui recircule au travers du sédiment. Cette dernière constituerait la principale composante des SGD. Les SGD sont des sources de sels nutritifs, de matières organiques, de métaux ou encore de polluants à l'océan *e.g.* (Garcia-Solsona et al., 2010; Charette et al., 2001; Mulligan and Charette, 2009). Moore (1996) suggère pour la première fois que les SGD seraient une source importante de ^{226}Ra pour les eaux côtières de la *South Atlantic Bight*. Puis, en 2008, l'inventaire du ^{228}Ra suggère que les SGD seraient la source principale de ^{228}Ra de l'océan Atlantique (Moore et al., 2008). En effet, en admettant que la concentration de radium est à l'état stationnaire dans l'océan, le terme de perte par décroissance radioactive devrait être égal au terme source défini par les apports par les sédiments ($F_{sediments}$), les rivières ($F_{rivieres}$) et les poussières ($F_{poussieres}$). Or, ce terme source $F_{sediments}$ +$F_{rivieres}$ + $F_{poussieres}$ ne compenserait que 46 % de la perte de ^{228}Ra par décroissance radioactive. La différence entre le terme source et le terme puits a donc été attribuée aux SGD. La contribution des SGD est donc calculée comme F_{SGD} = $F_{decroissance}$ - $F_{sediments}$ - $F_{rivieres}$ - $F_{poussieres}$. Plus récemment, Kwon et al. (2014) évaluent à 58 % la contribution des SGD à la concentration de ^{228}Ra mondiale de l'océan.

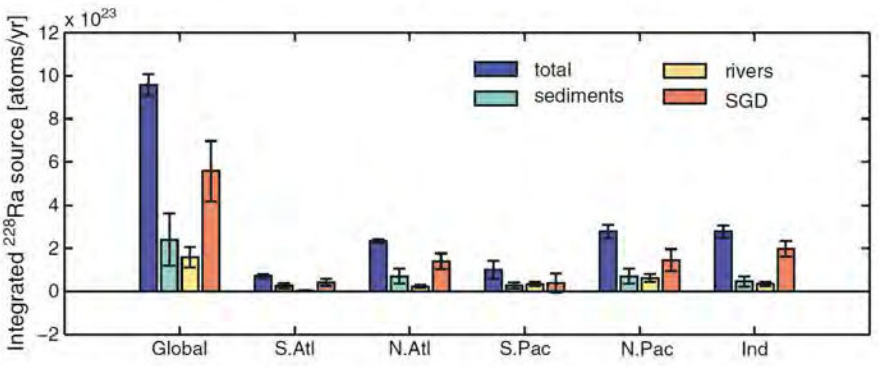


FIGURE *2.14 – Figure synthétisant les flux intégrés des sources majeures (sédiments, rivières et SGD) de ^{228}Ra (en atomes/an) à l'océan. Figure extraite de (Kwon et al., 2014)*

Les sources hydrothermales

Enfin, les eaux à très haute température des sources hydrothermales sont enrichies en radium ^{226}Ra et ^{228}Ra (Krishnaswami and Turekian, 1982; Charette et al., 2015). Pour autant, la contribution des flux hydrothermaux de ^{226}Ra à l'océan reste faible et très localisée puisqu'elle a été estimée à moins de 5 % (Krishnaswami and Turekian, 1982).

2.3.5 Le radium dans l'océan

2.3.5.1 Quelles activités dans l'eau de mer ?

Le radium est très peu concentré dans l'océan de l'ordre de l'attogramme (10^{-18} g) au femtogramme (10^{-15} g) par kilogramme d'eau de mer (Broecker et al., 1967; Kaufman et al., 1973). La quantité totale de radium dans l'océan mondial a été estimée à 92.5 t (Brown et al., 1989). Les quatre isotopes du radium se trouvent en quantité très différentes dans l'océan, le ^{226}Ra étant l'isotope le plus abondant du fait de sa longue période radioactive. Le ^{226}Ra est suffisamment abondant dans l'océan pour être mesuré sur quelques centaines de millilitres d'eau de mer alors que plusieurs dizaines (voir centaines) de litres sont nécessaires à la mesure des isotopes ^{223}Ra, ^{224}Ra et ^{228}Ra.

Activités radium en surface

Les activités ^{226}**Ra** varient d'un bassin océanique à un autre (Figure 2.15). Les activités ^{226}Ra de surface des bassins océanique Atlantique et Indien sont plus fortes (7-10 dpm/100 kg) que celles du bassin Pacifique (5-7 dpm/100L ; (Broecker et al., 1976; Chung and Craig, 1980; Chung, 1987; Ku and Lin, 1976)). Cette différence est due à une dilution plus importante du ^{226}Ra dans les eaux de l'Océan Pacifique en raison de la grande taille

du bassin. Les activités ^{226}Ra en surface augmentent à l'approche de l'Antarctique en raison de la remontée d'eaux profondes (Ku and Lin, 1976; Chung, 1981; Broecker et al., 1976; Hanfland, 2002; Ku et al., 1970). Les activités ^{226}Ra des eaux Antarctique sont ainsi généralement supérieures à 13 dpm/100 L (Ku and Lin, 1976).

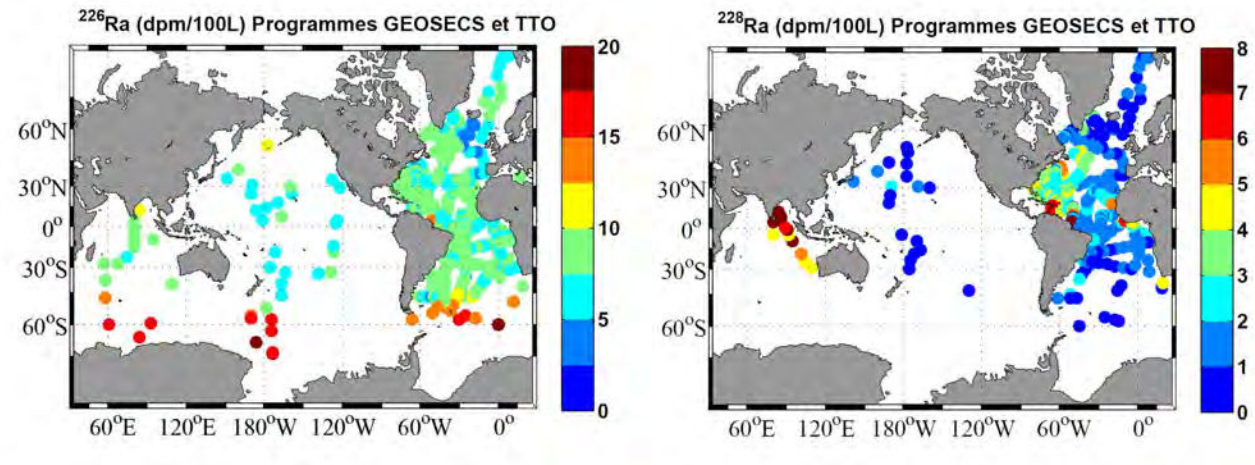


FIGURE *2.15 – Activités ^{226}Ra et ^{228}Ra (dpm/100L) mesurées dans les échantillons prélevés lors des programmes GEOSECS et TTO entre la surface et 10 m de profondeur. (Broecker et al., 1976; Chung and Craig, 1980; Chung, 1987; Ku and Lin, 1976; Key et al., 1992; Kaufman et al., 1973)*

Les mesures de **^{228}Ra** dans l'océan ouvert sont plus rares. Le ^{228}Ra est moins abondant dans l'océan du fait de sa plus courte période radioactive. Les activités ^{228}Ra sont de l'ordre de 1 à 3 dpm/100 L dans les eaux de surface de l'Océan Atlantique (soit 17-50 10^{-18}g/kg) et un ordre de grandeur plus faible dans les eaux de surface de l'Océan Pacifique (Kaufman et al., 1973; Moore, 1969; van Beek et al., 2007; Li et al., 1980). Kaufman et al. (1973) rapportent des activités de ^{228}Ra entre 2.6 et 10.7 dpm/100 L dans l'océan Indien et entre 0.1 à 0.6 dpm/100 L dans l'Océan Austral. A l'inverse du ^{226}Ra dont les activités sont relativement homogènes au sein même d'un bassin, les activités ^{228}Ra varient largement à cause de sa plus courte période radioactive. Les plus fortes activités de ^{228}Ra sont trouvées proches des marges continentales c'est-à-dire proches des sources (sédiments, Moore 1969 ; rivières, Moore et al. 1986 ; SGD, Moore 1996).

La mesure du radium dans l'océan a été longtemps restreinte aux isotopes du radium à longues périodes radioactives, ^{226}Ra et ^{228}Ra. Cependant, de récentes avancées à la fois en terme de prélèvement et d'analyse ont permis d'analyser également les isotopes du radium à courtes périodes radioactives, **^{223}Ra et ^{224}Ra** (Moore and Arnold, 1996; Moore, 2000b,a). Les très courtes périodes radioactives des isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra limitent la pénétration de ces isotopes dans l'océan ouvert. Les activités significatives de ^{223}Ra et

^{224}Ra restent donc relativement proches des marges continentales. Typiquement, les isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra sont détectés dans les cent premiers kilomètres au large des côtes dans la couche de mélange (Moore, 2000b,a; Charette et al., 2015, 2007) et jusqu'à 10-100 m au dessus des sédiments au niveau des plaines abyssales (Charette et al., 2015).

Activités radium en profondeur

Les activités **^{226}Ra** augmentent progressivement avec la profondeur dans tous les bassins océaniques (Figure 2.16). Cette augmentation avec la profondeur est due à plusieurs paramètres, notamment la diffusion du radium depuis les sédiments profonds, le mélange vertical ou encore des processus biologiques tels que la reminéralisation ou chimiques comme la dissolution de particules. La plus forte augmentation est visible sur les profils de ^{226}Ra dans le bassin Pacifique. En effet, le flux de ^{226}Ra depuis les sédiments n'est pas homogène dans tous les bassins océaniques (Broecker et al., 1982) ; plus le taux de sédimentation est fort moins l'activité ^{230}Th est importante dans le sédiment et par conséquent moins le flux de ^{226}Ra est important. Or le taux de sédimentation dans l'Océan Pacifique est plus faible que dans l'Océan Atlantique, d'une part parce que l'Océan Pacifique reçoit moins d'apport continentaux par unité de surface que l'Océan Atlantique et d'autre part car la lysocline est moins profonde dans l'Océan Pacifique que dans l'Océan Atlantique (Broecker et al., 1982). La circulation thermohaline joue également un rôle sur la forte augmentation des activités ^{226}Ra avec la profondeur de l'Océan Pacifique car les eaux qui circulent en profondeur se chargent progressivement en radium, de plus le parcours moyen des eaux de fond entre l'Atlantique Nord et le Pacifique Nord est d'environ 1000 ans et donc inférieur à la période radioactive du ^{226}Ra (Broecker et al., 1982; Matsumoto, 2007).

Les activités **^{228}Ra** augmentent à proximité du fond. Un profil typique de ^{228}Ra présente des activités très faibles dans les eaux intermédiaires. Sarmiento et al. (1982) montrent que le ^{228}Ra originaire des sédiments profonds n'atteint pas les 1000 premiers mètres de la colonne d'eau. L'activité ^{228}Ra est également relativement forte dans les eaux de surface, dû à la diffusion et à l'advection d'eau en surface provenant des marges continentales (Figure 2.16).

Section

La première section haute résolution d'activité ^{226}Ra et ^{228}Ra du programme GEOTRACES (Figure 2.17) a été effectuée dans l'Atlantique Nord entre le Portugal et les Etats-Unis, et a été très récemment publiée par Charette et al. (2015).

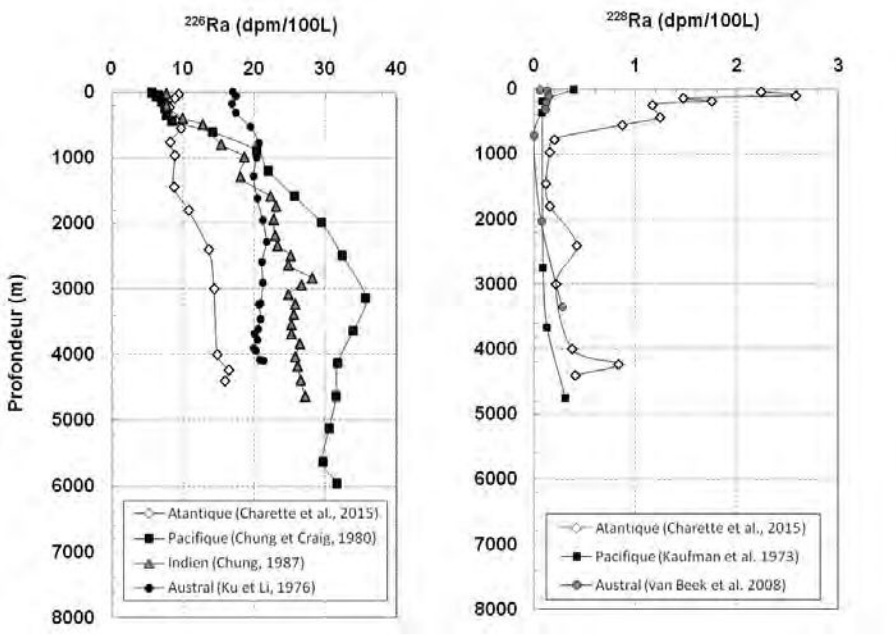


FIGURE *2.16 – Profils verticaux de* ^{226}Ra *et* ^{228} *Ra (dpm/100L) obtenus dans différents bassins océaniques. Valeurs issues du programme GEOSECS.*

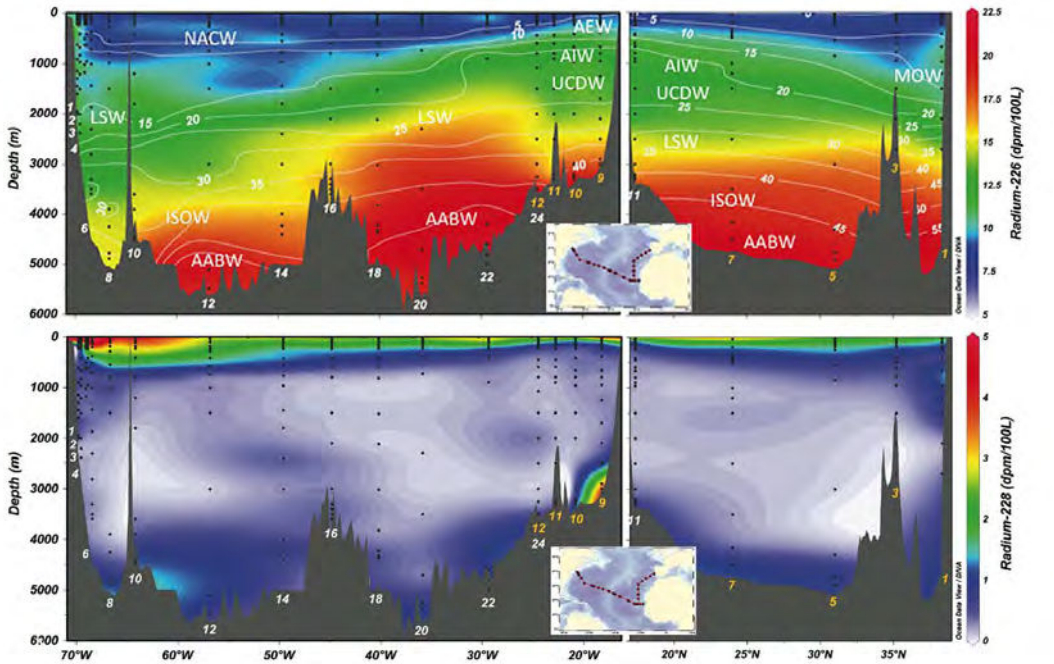


FIGURE *2.17 – Section GEOTRACES d'activités* ^{226}Ra *(en haut) et* ^{228}Ra *(en bas) dans l'Atlantique Nord. Figure extraite de Charette et al. (2015)*

2.3.5.2 Quelles activités dans les particules marines ?

Avec ses 1602 ans de période radioactive, le temps de résidence du ^{226}Ra calculé uniquement sur la décroissance radioactive devrait être de 2400 ans en considérant que le radium se comporte comme un traceur conservatif. Or, son temps de résidence dans les 1000 premiers mètres de l'océan a été estimé à 400 ans (Moore and Dymond, 1991). Broecker et al. (1967) soulignent le fait que les activités ^{226}Ra des eaux de surface sont trop faibles pour être seulement expliquées par la décroissance radioactive. Ils invoquent alors l'existence d'un mécanisme de soustraction du ^{226}Ra de l'eau de mer *via* les particules.

La soustraction du radium dans les eaux de surface peut se faire par (i) adsorption sur les tests de diatomées (Dehairs et al., 1980), (ii) substitution pour le calcium dans les squelettes calcaires (Lea and Boyle, 1989), (iii) incorporation dans les squelettes des Acanthaires ($SrSO_4$) (van Beek et al., 2007) ou (iv) précipitation de la barytine ($BaSO_4$) suite à la reminéralisation de la matière organique et/ ou à la dissolution des squelettes d'Acanthaires (Dehairs et al., 1990). Les Acanthaires sont présents dans les 250 premiers mètres de la colonne d'eau. Sous ces 250 m, la barytine est le principal vecteur de radium particulaire dans la colonne d'eau. La formation de la barytine s'effectue dans les 1000 premiers mètres de la colonne d'eau enregistrant ainsi le rapport ^{228}Ra/^{226}Ra de l'eau de mer (van Beek et al., 2007; Legeleux and Reyss, 1996).

Les activités sont plus fortes dans les particules en suspension prélevées en surface et diminuent avec la profondeur. Les activités radium déterminées dans des particules en suspension sont deux ordres de grandeur inférieurs aux activités radium déterminées dans l'eau de mer, de l'ordre de 0.01-0.06 dpm/100 kg pour le ^{226}Ra et 0.005-0.02 dpm/100 kg pour le ^{228}Ra (van Beek et al., 2007). Les activités mesurées dans les plus grosses particules prélevées par les pièges à sédiments, exprimées en désintégrations par minute et par gramme de matière, sont de l'ordre du 10-20 dpm/ g pour le ^{226}Ra dans le Pacifique (Moore and Dymond, 1991) et 3-11 dpm/ g dans la mer des Sargasses (van Beek et al., 2007) et 0.16-0.76 dpm/ g pour le ^{228}Ra (van Beek et al., 2007). Le flux vertical de ^{226}Ra associé aux particules dans les mille premiers mètres de la colonne d'eau a été estimé sur quatre sites dans le Pacifique à environ 250 dpm/m^2/an (Moore and Dymond, 1991).

2.3.6 Les isotopes du radium, quels outils pour étudier l'océan ?

2.3.6.1 Traceur des masses d'eau

Le radium est principalement le produit de la désintégration du thorium au niveau des sédiments. Étant soluble en eau salée, il diffuse vers la colonne d'eau depuis les sédiments déposés sur les marges continentales et depuis les sédiments profonds. Une masse d'eau au contact des sédiments d'une marge continentale s'enrichit en radium (Figure 2.18).

Lorsque cette masse d'eau est advectée vers le large, elle n'est plus en contact avec la source de radium, le radium commence alors à décroître. Le chronomètre est lancé. Une faible quantité de radium est également produite par la désintégration du thorium dissous dans l'eau de mer. Ce radium est dit "supporté" par le thorium toujours présent dans la masse d'eau lorsqu'elle est advectée vers le large. L'information du contact avec les marges est donnée uniquement par le radium diffusé depuis les sédiments. On cherchera donc à corriger les activités radium de leur partie "supportée". On appelle "en excès" les activités radium corrigées du radium "supporté" : Ra_{ex} = Ra_{total} - $Ra_{supporte}$.

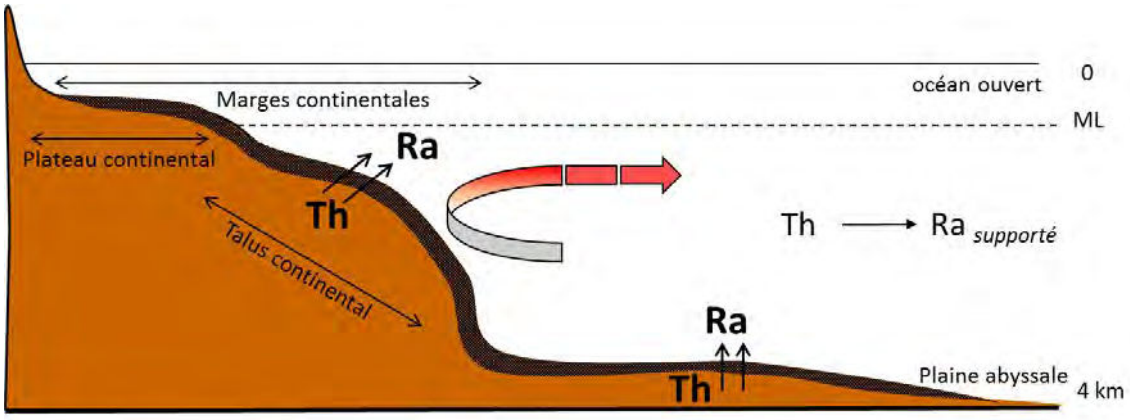


FIGURE *2.18 – Schéma illustrant l'enrichissement d'une masse d'eau en radium lorsqu'elle entre en contact avec les sédiments.*

Lorsqu'une activité radium est déterminée dans une masse d'eau, cela signifie que cette masse d'eau est entrée en contact avec les marges ou les sédiments profonds (Rutgers van der Loeff, 1994; Rutgers van der Loeff et al., 1995). Les différentes périodes radioactives des quatre isotopes permettent de travailler sur des échelles de temps et d'espace très variées. Ainsi, une fois libéré du sédiment le ^{224}Ra dont la période radioactive est la plus courte reste dans l'océan environ 2 à 3 semaines. On peut mesurer le ^{223}Ra jusqu'à 2 mois après diffusion depuis les sédiments et jusqu'à 30 ans pour le ^{228}Ra.

2.3.6.2 Traceur du mélange vertical et horizontal

Les apports d'éléments chimiques à l'océan par les sédiments déposés sur les marges continentales ou sur les plaines abyssales jouent un rôle majeur dans les cycles biogéochimiques de l'océan. Pour autant, ces flux sont très difficilement quantifiables. Les isotopes du radium font partie des rares traceurs offrant la possibilité d'estimer les coefficients de mélange diffusif (horizontaux et verticaux) et ainsi d'estimer les flux d'éléments chimiques dissous apportés par les sédiments (Kaufman et al., 1973; Sarmiento et al., 1976; Moore, 2000b).

Les activités radium diminuent avec l'augmentation de la distance à la côte (Figure 2.19). La décroissance radioactive, la dilution et le mélange sont les seuls facteurs influençant significativement l'activité en radium dans l'eau de mer une fois que la masse d'eau n'est plus en contact avec la source.

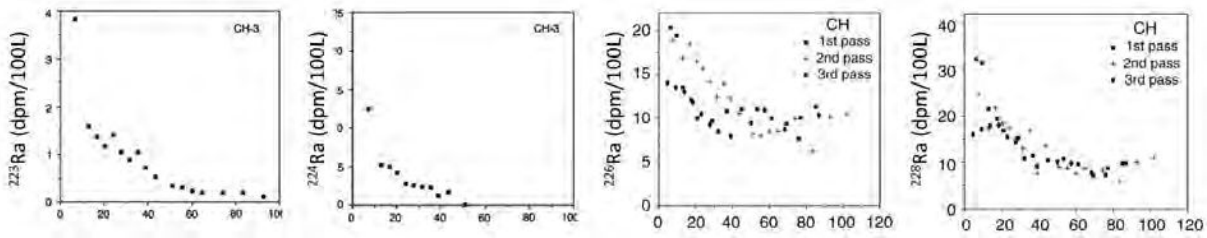


FIGURE *2.19 – Distribution des activités radium en fonction de la distance à la côte. Figure extraite de Moore (2000b)*

En considérant un modèle à une dimension (1D), on peut alors écrire que l'activité (A) du radium varie suivant la distance à la côte (x), selon :

$$\frac{dA}{dt} = K_h \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \omega \frac{\partial A}{\partial x} - \lambda A \tag{2.6}$$

K_h étant le coefficient de diffusion horizontale. ω l'advection suivant x et λ=ln(2)/T la constante de désintégration (Moore, 2000b). En négligeant l'advection et en se plaçant à l'état stationnaire, la concentration A peut s'exprimer :

$$A_x = A_0 \exp\left[-x\sqrt{\frac{\lambda}{K_h}}\right] \tag{2.7}$$

A_0 est l'activité proche de la côte et donc proche du terme source et A_x est l'activité à la distance x de la côte. Les conditions aux limites considérées sont (i) $A_{x\to 0} = A_0$ et (ii) $A_{x\to\infty} = 0$. Le coefficient de diffusion horizontale K_h est donc estimé selon :

$$\ln(A_x) = \ln(A_0) - x\sqrt{\frac{\lambda}{K_h}} \tag{2.8}$$

$$m = \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}} \tag{2.9}$$

De la même façon, on peut estimer le coefficient de diffusion verticale K_z comme étant :

$$\ln(A_z) = \ln(A_0) - z\sqrt{\frac{\lambda}{K_z}} \tag{2.10}$$

$$m = \sqrt{\frac{\lambda}{K_z}} \tag{2.11}$$

A_0 est l'activité proche du fond et donc proche des sédiments profonds et A_z est l'activité à la distance z du fond.

Les estimations de coefficients de diffusion (horizontaux K_h et verticaux K_z) varient suivant l'isotope considéré. Les variations d'estimation des coefficients de diffusion à partir des isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra ont notamment été mises en évidence par Stachelhaus and Moran (2012). Le coefficient de diffusion du ^{224}Ra est généralement supérieur à celui estimé avec le ^{223}Ra. Plusieurs processus peuvent être responsables de ces différences notamment une variation des sources de radium (Colbert and Hammond, 2007). Une étude menée par Li and Cai (2011) souligne le fait que le coefficient de diffusion est fortement sensible à l'advection. L'influence de l'advection est d'autant plus forte que la période radioactive de l'élément augmente et que le coefficient de diffusion est faible. Par exemple, l'estimation du coefficient de diffusion horizontal K_h calculé à partir de l'isotope ^{224}Ra peut presque doubler avec une advection de 1 mm/s.

Le ^{228}Ra est largement utilisé comme traceur du mélange vertical par diffusion dans l'océan profond (Sarmiento et al., 1982, 1976) et au travers de la thermocline (Trier et al., 1972; Moore, 1972). Cet isotope a également été utilisé pour étudier le mélange horizontal entre les eaux côtières et l'océan ouvert (Kaufman et al., 1973; Moore et al., 1995, 1980). Cependant, Moore (1987) souligne le fait que le ^{228}Ra subit des changements saisonniers, en partie à cause des variations saisonnières du débit des rivières et des SGD, et qu'il ne serait pas à l'état stationnaire considérant sa période radioactive. Du fait des courtes périodes radioactives des isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra, leurs sources peuvent être considérées comme constantes au cours du temps ce qui permet de se placer à l'état stationnaire.

2.3.6.3 Estimation du temps de transit d'une masse d'eau

Peu de méthodes permettent d'évaluer le temps de résidence des masses d'eau. La décroissance radioactive du radium dans l'eau de mer fournit des informations sur l'échelle de temps à laquelle le radium est dilué et dispersé dans l'océan, et par conséquent sur la dispersion des autres éléments chimiques diffusés depuis les sédiments. L'utilisation des rapports d'activités entre deux isotopes du radium, typiquement ^{224}Ra/^{223}Ra ou ^{224}Ra/^{228}Ra, fournit de meilleures estimations que les activités seules car les rapports permettent de s'affranchir de la variation spatiale et temporelle de la source de radium le long de la côte par exemple. La variation du rapport d'activités de deux isotopes du radium en fonction du temps peut s'exprimer comme le propose Moore (2000a) selon :

$$\left[\frac{^{224}Ra}{^{223}Ra}\right]_{(t)} = \left[\frac{^{224}Ra}{^{223}Ra}\right]_{(t_0)} * \exp\left[-(\lambda_{224} - \lambda_{223})t\right] \tag{2.12}$$

où $[^{224}Ra/^{223}Ra]_{(t_0)}$ représente le rapport des activités déterminé dans la masse d'eau

au temps initial t_0. $[^{224}Ra/^{223}Ra]_{(t)}$ représente le rapport des activités déterminé dans la masse d'eau au temps t. L'âge apparent d'une masse d'eau peut donc être estimé suivant :

$$t = \ln \frac{\left[\frac{^{224}Ra}{^{223}Ra}\right]_{t_0}}{\left[\frac{^{224}Ra}{^{223}Ra}\right]_{(t)}} * \frac{1}{\lambda_{224} - \lambda_{223}} \tag{2.13}$$

Les hypothèses intrinsèques à ce modèle sont : (i) les activités ^{223}Ra et ^{224}Ra sont constantes dans la région source, et par conséquent le rapport $[^{224}Ra/^{223}Ra]_{(t_0)}$ l'est aussi (ii) les variations du rapport $^{224}Ra/^{223}Ra$ ne sont dues qu'à la désintégration radioactive et enfin, (iii) il n'y a pas de radium, ^{223}Ra et ^{224}Ra, en excès dans les eaux du large.

2.3.7 Le baryum : analogue chimique du radium

Baryum dissous

Comme le radium, le baryum (Ba) est un métal alcalino-terreux (groupe II A). Leurs propriétés chimiques sont donc semblables. Le baryum est alors souvent considéré comme l'isotope "stable" du radium (Wolgemuth and Broecker, 1970). Cependant, leurs termes sources sont différents. Le baryum est principalement apporté à l'océan par les rivières (Dehairs et al., 1980). Son temps de résidence dans l'océan est estimé à 8 800 ans (Broecker et al., 1982). Le baryum est également utilisé comme traceur des masses d'eau et de la circulation (Hoppema et al., 2010; Jeandel et al., 1996; Chan et al., 1977). La distribution verticale du baryum est similaire à celle du ^{226}Ra (Figure 2.20). On observe de plus faibles concentrations de baryum en surface, puis une augmentation avec la profondeur. La plus forte augmentation est observée sur les profils de l'Océan Pacifique.

Baryum dans les particules

Le baryum est influencé par le cycle des particules (Chow and Goldberg, 1960; Jeandel et al., 1996; Chan et al., 1977). La concentration de baryum dans les particules est deux ordres de grandeur inférieurs à la concentration de baryum dans la phase dissoute (Jacquet et al., 2005). Les concentrations en baryum sont élevées en surface et en subsurface et diminuent avec la profondeur (Figure 2.21). Une forte activité biologique en surface coïncide généralement avec une forte concentration en baryum dans les particules en suspension (Jacquet et al., 2007). Les Acanthaires ($SrSO_4$), enrichis en baryum, dans la couche de surface jouent un rôle important dans le cycle particulaire du baryum (Bernstein et al., 1998). Sous la couche de mélange, la barytine ($BaSO_4$) serait la principale source de baryum des particules en suspension (Dehairs et al., 1980). La distribution du baryum dissous est ainsi fortement influencée par la formation et la dissolution de la barytine (Jacquet et al., 2007).

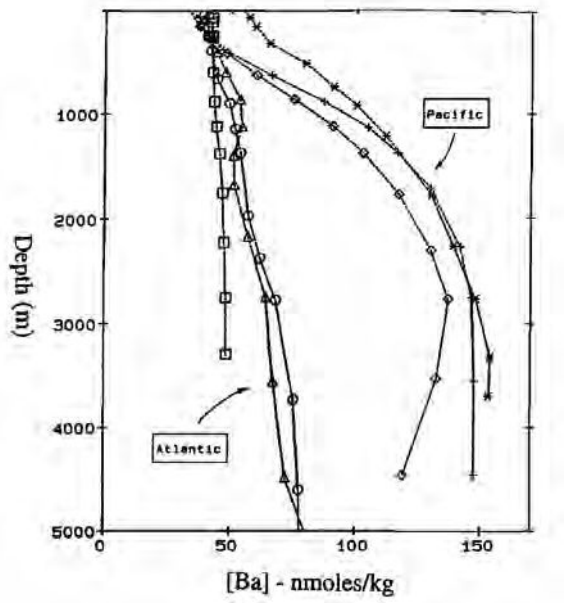


FIGURE *2.20 – Profils verticaux de Ba dissous (nmol/kg) issus du programme GEOSECS. Figure extraite de Francois et al. (1995).*

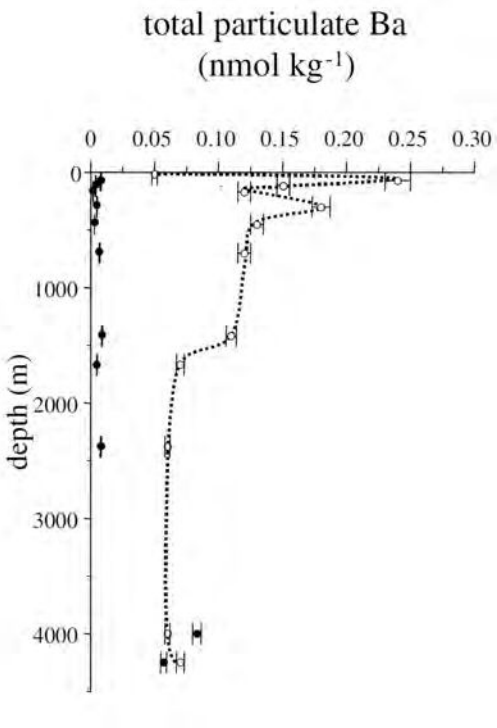


FIGURE *2.21 – Profils verticaux de Ba (nmol/kg) sur des particules en suspension effectués dans la mer des Sargasses. Les ronds blancs indiquent les concentrations de Ba total. Les ronds noirs indiquent les concentrations de Ba lithogénique. Figure extraite de van Beek et al. (2007)*

Relation radium-baryum

Les concentrations de ^{226}Ra et de baryum dans la colonne d'eau océanique sont linéairement corrélées suivant un rapport ^{226}Ra/Ba de 2.3 $\pm$ 0.2 dpm/μmol identique dans tous les bassins océaniques (Li et al. 1973; Chan et al. 1976; Ku et al. 1980 ; Figure 2.22). Cependant, des écarts à la droite Ra-Ba ont été observés. C'est notamment le cas dans les eaux profondes de l'Océan Pacifique où l'on observe un excès de ^{226}Ra relativement au baryum dû à un flux important de ^{226}Ra depuis les sédiments profonds (Chan et al., 1976). Un fractionnement entre le ^{226}Ra et le Ba a également été observé dans les 500 premiers mètres de la colonne d'eau et a été attribué à la présence d'Acanthaires van Beek et al. (2007).

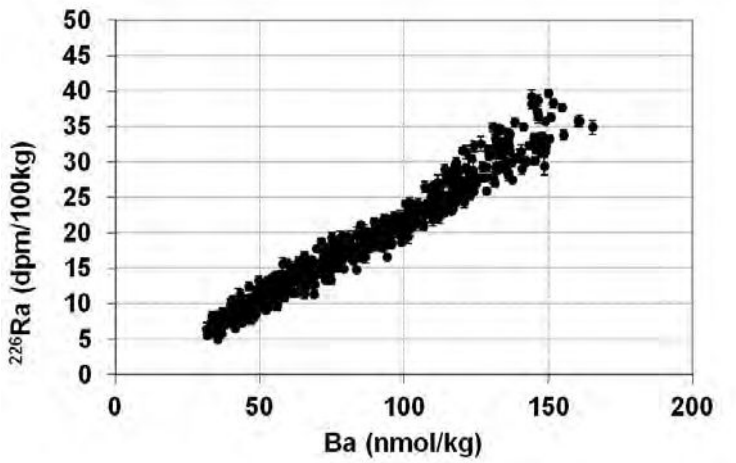


FIGURE *2.22 – Compilation des activités ^{226}Ra (dpm/100 kg) et des concentrations de Ba (nmol/kg) obtenues pendant le programme GEOSECS dans les bassins océaniques Pacifique, Atlantique et Indien. Valeurs extraites du GEOSECS WORLD ATLAS Chan et al. (1976).*

Chapitre 3

Matériels et Méthodes

Sommaire

3.1 Comment pré-concentrer et analyser le radium ? 63
3.1.1 Pré-concentrer le radium 63
3.1.2 Analyser le radium 64
3.2 Échantillonnage et pré-concentration sur fibre Mn 65
3.2.1 Échantillonnage des eaux de surface 65
3.2.2 Échantillonnage des eaux en profondeur 67
3.2.3 Pré-concentration du radium sur fibre Mn 67
3.3 Échantillonnage et pré-concentration sur cartouches Mn . . . 68
3.3.1 Principe des pompes *in situ* 68
3.3.2 Utilisation de cartouches Mn pour séparer les radioéléments de l'eau de mer 70
3.3.3 Préparation des cartouches Mn 71
3.3.3.1 Imprégnation des cartouches des pompes *in situ* . . . 71
3.3.3.2 Rendement des cartouches Mn 72
3.4 Méthodes analytiques 73
3.4.1 Détermination des activités ^{223}Ra et ^{224}Ra *via* le RaDeCC . . . 73
3.4.1.1 Principe du RaDeCC 73
3.4.1.2 Analyse au moyen du RaDeCC 75
3.4.1.3 Calibration du RaDeCC 77
3.4.2 Détermination des activités ^{226}Ra et ^{228}Ra par spectrométrie gamma bas niveau 78
3.4.2.1 Principe de la spectrométrie gamma 78
3.4.2.2 Présentation de LAFARA 80
3.4.2.3 Analyse par spectrométrie gamma 83
3.4.2.4 Calibration des spectromètres gamma 86
3.4.3 Détermination des activités ^{226}Ra par émanation du radon . . . 87
3.4.3.1 Principe 87
3.4.3.2 Analyse 88
3.4.3.3 Calibration 88
3.5 Validation des méthodes 89

3.5.1 Intercalibration de la mesure des isotopes du radium entre instruments 89
3.5.2 Intercalibration de la mesure des isotopes du radium entre laboratoires 90

Dans ce chapitre, une première section présente les méthodes de pré-concentration et d'analyse du radium existantes (section 3.1). Les sections suivantes font référence aux méthodes de prélèvement et de pré-concentration utilisées dans cette thèse soit au moyen de fibres acryliques imprégnées de manganèse ou "fibre Mn" (section 3.2), soit au moyen de cartouches acryliques imprégnées de manganèse ou "cartouches Mn" (section 3.3). La section 3.4 présente les méthodes analytiques qui ont été utilisées pour déterminer les activités des isotopes du radium. Une synthèse des différentes techniques de prélèvement, de pré-concentration et d'analyse du radium utilisées dans cette thèse, pendant KEOPS-2 mais également pendant EPZT et GEOVIDE, est présentée dans le tableau 3.1. Enfin, des exercices d'intercomparaison entre différents laboratoires et entre différents instruments, effectués antérieurement à ma thèse par le LEGOS, sont synthétisés dans la section 3.5. Ces exercices permettent de valider la détermination des activités des quatre isotopes du radium dans l'eau de mer dans cette thèse.

Campagnes	Prélèvement	Pré-concentration	Méthodes Analytiques
KEOPS-2 Océan Austral 2011	Pompe de surface Bouteilles Niskin	Fibre Mn	RaDeCC Spectrométrie γ
EPZT (U.S.) Pacifique tropical 2013	Pompe *in situ*	Cartouches Mn	RaDeCC Spectrométrie γ Émanation du radon
GEOVIDE Atlantique Nord 2014	Pompe de surface Pompe *in situ*	Fibre Mn Cartouches Mn	Spectrométrie γ

TABLE *3.1 – Synthèse des différentes méthodes de prélèvement, de pré-concentration et d'analyse du radium utilisées dans cette thèse suivant les campagnes en mer*

3.1 Comment pré-concentrer et analyser le radium ?

3.1.1 Pré-concentrer le radium

Plusieurs techniques de pré-concentration du radium dans un échantillon d'eau de mer sont possibles. Le choix d'une technique par rapport à une autre se fait en fonction (i) de l'isotope considéré, (ii) de l'ordre de grandeur de la concentration en radium attendue, (iii) du volume de l'échantillon et (iv) de la nature de l'échantillon (eau salée ou eau douce).

Parmi les différentes méthodes de pré-concentration du radium, on peut évoquer (i) l'évaporation (Cazala et al., 2003) ; (ii) la co-précipitation par la barytine $BaSO_4$ (Kaufman et al., 1973; Schmidt and Reyss, 1996), la co-précipitation par le carbonate de calcium

$CaCO_3$ (Foster et al., 2004) ou encore la co-précipitation par le dioxyde de manganèse MnO_2 (Moore, 1976, 1987; Ghaleb et al., 2004; Bourquin et al., 2008; Knauss et al., 1978) ; (iii) l'extraction chromatographique avec des résines à échange cationique (Higuchi et al., 1984), avec des résines de strontium (Sr-spec ; Horwitz et al. 1992) ou de dioxyde de manganèse (Moon et al., 2003) ; (iv) l'utilisation de filtres spécifiques (Radium Rad Disk, Durecová 1997) ; ou (v) l'utilisation de fibre acrylique imprégnée d'hydroxyde de fer (Krishnaswami et al., 1972) ou d'hydroxyde de manganèse MnO_2 (Moore and Reid, 1973). Il est à noter que parmi les différents réactifs permettant la pré-concentration du radium, le MnO_2 présente l'avantage de pré-concentrer une grande variété de radioéléments en plus du radium, comme par exemple le thorium, l'uranium, l'actinium etc (Jeandel et al., 2011). La plupart de ces méthodes sont difficilement applicables pour la pré-concentration des isotopes du radium dans l'océan ouvert, principalement parce que la mesure des isotopes ^{223}Ra, ^{224}Ra et ^{228}Ra requiert de grands volumes d'eau de mer.

Dans cette thèse, les isotopes du radium ont été pré-concentrés au moyen de fibre acrylique imprégnée de MnO_2 (fibre Mn). Cette méthode de pré-concentration du radium présente plusieurs avantages comme (i) une fixation de 100 % du radium (Moore, 2008; van Beek et al., 2010), (ii) la possibilité de travailler sur des échantillons de grands volumes nécessaires à l'analyse du radium dans l'océan, (iii) la réduction des étapes intermédiaires de laboratoire nécessaires entre la pré-concentration et l'analyse du radium, et (iv) la fibre Mn est le support idéal pour déterminer les activités des isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra *via* le Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC) (section 3.4.1). La fibre Mn est donc largement utilisée en océanographie pour pré-concentrer le radium (e.g. Moore et al. 1985; Charette et al. 2007; van Beek et al. 2008).

3.1.2 Analyser le radium

Plusieurs méthodes d'analyse des quatre isotopes du radium sont possibles. Le système RaDeCC, développé par Moore and Arnold (1996), est le système idéal d'analyse des isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra (Moore, 2008). Les activités ^{223}Ra et ^{224}Ra peuvent également être mesurées par spectrométrie gamma (van Beek et al., 2010) mais cette méthode n'est pas adaptée à la détermination des activités des isotopes du radium de courte période pour des échantillons prélevés pendant des campagnes en mer. D'autres instruments permettent de mesurer les activités ^{223}Ra et ^{224}Ra comme par exemple au moyen du RAD-7 (Kim et al., 2001).

La méthode la plus commune en océanographie pour déterminer les activités ^{226}Ra et ^{228}Ra d'un échantillon est la spectrométrie gamma (Michel et al., 1981; Reyss et al., 1995; Schmidt and Reyss, 1996; Charette et al., 2001). La concentration en ^{226}Ra peut aussi

être mesurée par spectrométrie de masse au moyen d'un TIMS (Thermal ionization mass spectrometry, Ghaleb et al. 2004; Ollivier et al. 2008), d'un ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry, Varga 2007) ou d'un MC-ICP-MS (multi collector-inductively coupled plasma mass spectrometry, Foster et al. 2004; Bourquin et al. 2011; Charette et al. 2012; Hsieh and Henderson 2011). L'activité ^{226}Ra peut également être mesurée par scintillation alpha solide après émanation du radon (Rn) suivant la méthode de Key et al. (1979) ou au moyen du système RaDeCC (Waska et al., 2008; Geibert et al., 2013) et par scintillation alpha liquide suivant la méthode PERALS (*e.g.* Burnett and Tai 1992). L'activité ^{226}Ra d'un échantillon peut aussi être déterminée au moyen du RAD-7 (Kim et al., 2001). Le RaDeCC permet également de déterminer les activités ^{228}Ra d'un échantillon via la recroissance du ^{228}Th (*e.g.* Geibert et al. 2013). Vasile et al. (2010) présentent une comparaison de différentes techniques d'analyse des activités ^{226}Ra et ^{228}Ra.

Dans cette thèse, les activités des isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra ont été mesurées au moyen du RaDeCC (section 3.4.1). Les activités des isotopes ^{226}Ra et ^{228}Ra des échantillons prélevés au large des Iles Crozet et Kerguelen ont été analysées par spectrométrie gamma au laboratoire souterrain LAFARA (section 3.4.2). L'analyse des échantillons prélevés dans l'Atlantique Nord par spectrométrie gamma est encore en cours au laboratoire LAFARA. Les échantillons prélevés pendant la section dans le Pacifique tropical sont également en cours d'analyse sur des spectromètres gamma à la fois à WHOI et au laboratoire souterrain de Modane dans les Alpes françaises en collaboration avec Jean-Louis Reyss du LSCE (Annexe B).

3.2 Échantillonnage et pré-concentration sur fibre Mn

3.2.1 Échantillonnage des eaux de surface

L'utilisation de pompes de surface permet d'échantillonner de grands volumes d'eau de mer. Dans le cadre de la campagne KEOPS-2 au large des îles Kerguelen, une pompe permettant de prélever de l'eau a été spécialement conçue par l'IPEV (Institut polaire français Paul Émile Victor) pour le R/V *Marion Dufresne* (Figure 3.1). La pompe de l'IPEV était installée dans la cale du R/V *Marion Dufresne*. Un tuyau passé dans le puits Travocéan du bateau était connecté à la pompe de façon à ce que l'eau prélevée à 7 m sous le niveau de la mer soit ramenée sur le bateau. La pompe est dite "propre" car elle a été conçue uniquement avec des pièces en plastique, de façon à limiter le contact de l'eau avec des pièces métalliques pouvant contaminer l'eau. Plusieurs centaines de litres par échantillon ont ainsi pu être prélevés pour l'analyse du radium. Cette pompe a également permis d'alimenter en eau plusieurs équipes. Dans le cadre de la section dans l'Océan Atlantique Nord, la pompe de surface de l'IPEV n'a pas pu être adaptée au R/V

Pourquoi Pas ?. Un tuyau directement relié à la vanne de prise d'eau de surface du bateau a permis de prélever des échantillons d'eau de mer à 5 m de profondeur.

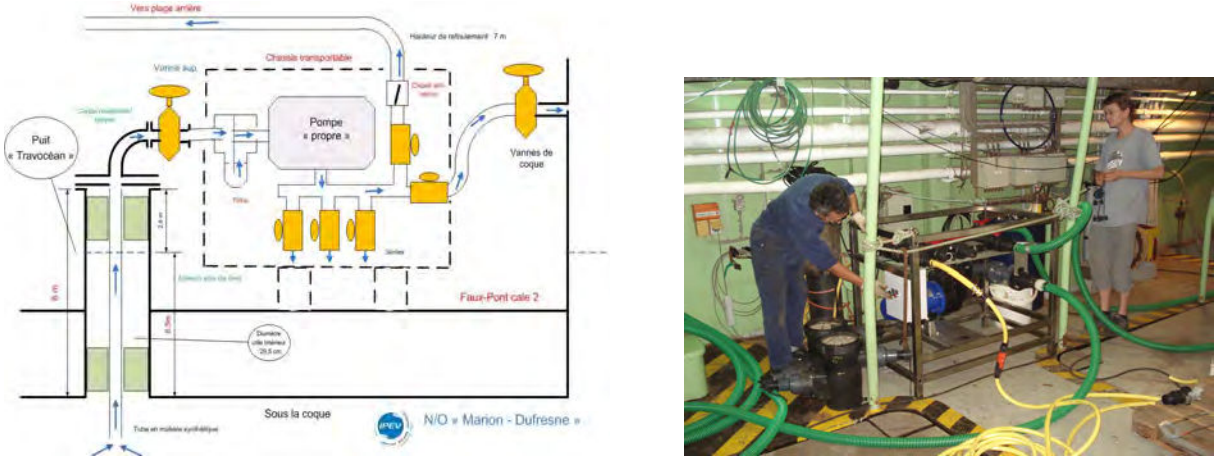


FIGURE *3.1 – A gauche : schéma de la pompe de surface réalisée par l'IPEV (Pierre Sangiardi) en collaboration avec l'équipe de géochimie marine du LEGOS. A droite : Installation du châssis transportable de la pompe de surface pour la campagne KEOPS-2 au large des îles Kerguelen.*

L'eau prélevée en surface est stockée dans des cuves en plastique de 250 ou 450 L (Figure 3.2). Cinq cuves de 450 L et cinq de 250 L ont été installées dans une des cales du R/V *Marion Dufresne* pour collecter les échantillons d'eau de surface prélevés au large des îles Kerguelen. Dans le cadre de la campagne GEOVIDE (Annexe A), cinq cuves de 450 L ont été installées au niveau de la coursive du R/V *Pourquoi Pas ?* pour collecter des échantillons d'eau de surface prélevés dans l'Océan Atlantique Nord.



FIGURE *3.2 – A gauche : cale du R/V Marion Dufresne hébergeant les cuves de stockage des échantillons d'eau de mer prélevés en surface pendant la campagne KEOPS-2. A droite : coursive du R/V Pourquoi Pas ? hébergeant les cuves de stockage des échantillons d'eau de mer prélevés en surface pendant la mission GEOVIDE (Annexe A).*

Cette méthode de prélèvement des eaux de surface présente plusieurs avantages. Elle permet de prélever de grands volumes d'eau de mer indépendamment des autres opérations d'échantillonnage en cours sur un bateau. Elle permet également de prélever aussi bien en station que pendant le transit du bateau. Enfin, son utilisation libère du temps bateau en limitant les opérations avec les bouteilles Niskin.

3.2.2 Échantillonnage des eaux en profondeur

L'eau en profondeur peut être collectée au moyen de bouteilles Niskin. Dans le cadre de KEOPS-2, une rosette équipée de 24 bouteilles Niskin a été déployée. Le volume des échantillons prélevés en profondeur est compris entre 120 L (1/2 rosette) et 250 L (1 rosette entière). Quatre à cinq déploiements de rosette ont donc été nécessaires à la construction d'un profil vertical de radium pendant KEOPS-2. Les grandes quantités d'eau nécessaires à la mesure des isotopes du radium ^{223}Ra, ^{224}Ra et ^{228}Ra expliquent la résolution relativement faible des profils verticaux. L'eau des bouteilles Niskin est ensuite vidée dans des Cubitainers, pesée puis transvasée dans des cuves de stockage en plastique. Dans le cadre de GEOVIDE, des bouteilles Niskin montées sur une rosette ont été utilisées pour construire des profils verticaux haute résolution d'activités ^{226}Ra ($\sim$ 17 échantillons par profil). Le volume des échantillons prélevés est alors d'environ 10 L.

3.2.3 Pré-concentration du radium sur fibre Mn

L'imprégnation de la fibre acrylique par le MnO_2 se fait avec un bain de permanganate de potassium $KMnO_4$ à 70-80 °C. La solution de permanganate s'oxyde partiellement et dépose du MnO_2 sur la fibre acrylique (Moore, 1976). La fibre Mn utilisée pour pré-concentrer les échantillons de GEOVIDE et de KEOPS-2 a été achetée directement imprégnée de MnO_2 à la société Scientific Computer Instruments (Ralph Arnold, Columbia USA).

Des pré-pesées de 20 grammes de fibre Mn sont utilisées pour pré-concentrer le radium des échantillons de large volume prélevés pendant la campagne KEOPS-2. Dans le cadre de GEOVIDE, des pré-pesées de 10 grammes de fibre Mn ont été utilisées pour les échantillons de petits volumes ($\sim$ 10 L) et de 20 grammes pour les grands volumes. La fibre est répartie de façon homogène dans une colonne de PVC. Pour les échantillons de petits volumes ($\sim$ 10 L) prélevés pendant la campagne GEOVIDE (Annexe A), les colonnes de PVC contenant la fibre sont directement connectées aux cubitainers (Figure 3.3). Pour les échantillons de grands volumes prélevés avec la pompe de surface ou les bouteilles Niskin (KEOPS-2 et GEOVIDE), la cartouche de PVC contenant la fibre Mn est connectée à la sortie des cuves de stockage en plastique. La filtration se fait par gravité. Le débit de filtration est fixé inférieur à 0.5 L/min pour assurer une fixation de 100% (Moore,



FIGURE *3.3 – A gauche : pré-concentration d'un échantillon d'eau de mer de grand volume. La cartouche de PVC contenant la fibre Mn est connectée directement en sortie d'une cuve de stockage de 450 L. A droite : pré-concentration du radium des échantillons de petit volume (∼ 10 L) prélevés dans l'Océan Atlantique Nord pendant la campagne GEOVIDE (Annexe A), en vue de la construction d'un profil haute résolution de* ^{226}Ra.

2008). La filtration des 450 L d'eau de mer stockés dans une cuve à un débit maximal de 0.5 L/min dure en moyenne 15 heures. La fibre Mn est ensuite rincée trois fois à l'eau Milli-Q pour retirer le sel retenu par la fibre. Le rinçage est important car le sel peut interférer avec l'émanation du radon de la fibre Mn lors de l'analyse (Sun and Torgersen, 1998).

3.3 Échantillonnage et pré-concentration sur cartouches Mn

3.3.1 Principe des pompes *in situ*

Des pompes *in situ* ont été déployées pendant les trois campagnes évoquées dans cette thèse (Figure 3.4). Les pompes *in situ* permettent de prélever les particules en suspension dans la colonne d'eau. Les pompes sont programmées à l'avance pour une durée de pompage de 4 heures. Elles sont ensuite déployées sur un câble et descendues à la profondeur souhaitée. Le pompage de l'eau de mer démarre simultanément pour toutes les pompes. L'eau passe en premier au travers d'un filtre pour récupérer les particules puis au travers d'un volume-mètre avant de ressortir. Les pompes *in situ* permettent de filtrer de grands volumes d'eau de mer, typiquement entre 800 et 1500 L, permettant ainsi d'analyser une

large liste de paramètres sur les particules (POC, PON, BSi, ^{234}Th, ^{230}Th, ^{228}Th, Mn, Al, ^{231}Pa, REE, Nd etc).

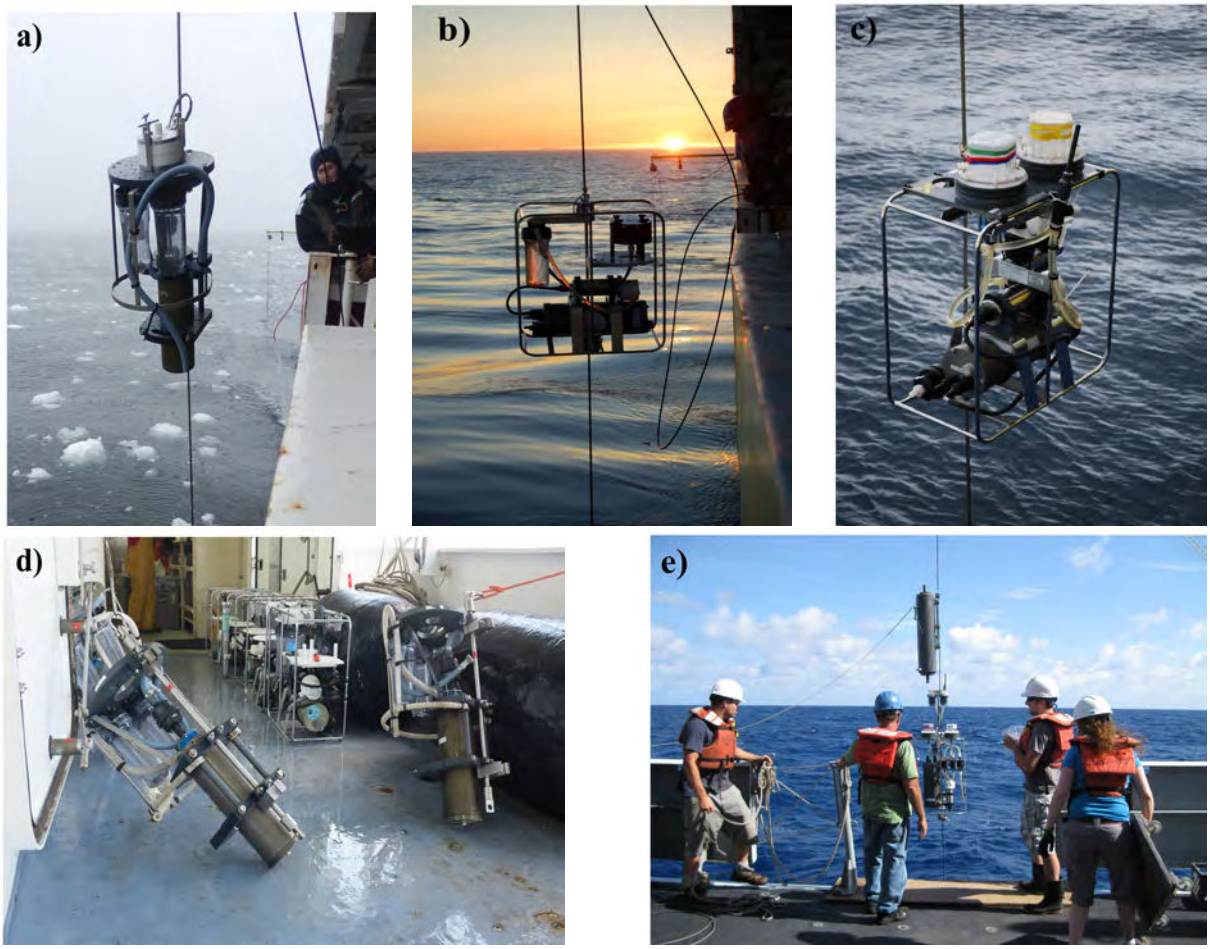


FIGURE *3.4 – a) Pompe in situ de type Challenger (campagne GEOVIDE) ; b) Pompe in situ de type McLane (campagne GEOVIDE, photo de Pascale Lherminier) ; c) Pompe in situ de type McLane modifiée avec deux têtes de filtre (campagne GEOVIDE, photo de Frédéric Planchon) ; d) Pompes in situ en attente d'être déployées (campagne GEOVIDE, photo de la DT INSU) ; e) Pompe in situ de type McLane surmontée d'une bouteille Niskin (campagne EPZT).*

Plusieurs facteurs peuvent influencer le volume d'eau filtré comme le type de pompe utilisé (McLane ou Challenger), la porosité du filtre, ou encore la position de la pompe dans la colonne d'eau. Deux types de filtres de 142 mm de diamètre sont généralement utilisés : des filtres SUPOR de porosité 0.8 μm et des filtres QMA de porosité 1 μm. Les filtres QMA et SUPOR sont ensuite découpés puis répartis entre plusieurs laboratoires

pour permettre l'analyse des différents paramètres. Les analyses des éléments ^{228}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Th, ^{210}Pb et ^{7}Be sur les particules prélevées pendant GEOVIDE et KEOPS-2 sont en cours au laboratoire souterrain LAFARA présenté en section 3.4.2.2.

Des cartouches de fibre acrylique imprégnées de MnO_2 (cartouches Mn) ont été montées sur les pompes *in situ* pendant les campagnes EPZT et GEOVIDE pour séparer les radioéléments de la fraction dissoute de l'eau de mer. Lorsque les cartouches sont montées sur les pompes *in situ*, l'eau passe en premier au travers des filtres (QMA ou SUPOR) puis au travers de ces cartouches Mn. Ces cartouches Mn permettent de pré-concentrer entre autre le radium, le thorium, le béryllium des grands volumes d'eau de mer filtrés par les pompes *in situ*.

3.3.2 Utilisation de cartouches Mn pour séparer les radioéléments de l'eau de mer

Le débit élevé des pompes *in situ*, typiquement entre 4 et 8 L/min, ne permet pas un rendement de fixation de 100 % du radium. Le rendement de fixation est variable, ce qui ne permet pas de déterminer les activités radium mais seulement d'accéder au rapport entre les différents isotopes. Pour déterminer le rendement de fixation du radium sur la cartouche Mn, un échantillon discret d'eau de mer doit être prélevé au moyen d'une bouteille Niskin déployée à la même profondeur. L'activité ^{226}Ra est déterminée sur cet échantillon discret. Connaissant le rapport des isotopes sur la cartouche Mn, on peut alors déterminer les activités de chaque isotope grâce à l'activité ^{226}Ra déterminée sur l'échantillon discret et déterminer ainsi le rendement de fixation du radium sur la cartouche.

Dans le cadre de la campagne GEOVIDE, une rosette équipée de bouteilles Niskin était systématiquement déployée pour collecter les échantillons discrets. Dans le cadre de la campagne EPZT, les échantillons discrets étaient prélevés (i) soit au moyen de bouteilles Niskin accrochées sur le câble juste au dessus de chaque pompe *in situ*, (ii) soit au moyen d'une rosette équipée de bouteilles Niskin. Pendant les déploiements profonds des pompes *in situ* (entre 1000 m et le fond), les pompes *in situ* étaient suffisamment espacées pour insérer une bouteille Niskin au-dessus de chaque pompe (Figure 3.4e). Pendant les déploiements peu profonds des pompes *in situ* (entre la surface et 1000 m), les pompes *in situ* étaient trop rapprochées pour fixer une bouteille Niskin au-dessus de chaque pompe *in situ*. L'échantillon discret était alors collecté avec la rosette de bouteille Niskin. L'eau de mer prélevée est ensuite filtrée sur fibre Mn comme présenté dans la section 3.2.3 pour pré-concentrer le radium.

3.3.3 Préparation des cartouches Mn

3.3.3.1 Imprégnation des cartouches des pompes *in situ*

Le protocole d'imprégnation des cartouches de fibre acrylique proposé par Henderson et al. (2012) consiste en un pré-trempagne de 48 heures dans un bac contenant de l'eau Milli-Q, suivi par un bain de 48 heures à température ambiante dans une solution de 0.5 M de permanganate de potassium ($KMnO_4$). Ce protocole a été utilisé pour préparer les cartouches de la campagne EPZT (cartouches préparées à WHOI par la méthode de Henderson et al. (2012)).

Pour la campagne GEOVIDE, nous avons préparé des cartouches en utilisant le protocole de Henderson et al. (2012) légèrement modifié. Les cartouches de fibre acrylique, de porosité 5 μm, mesurent 254 mm (10 pouces). Elles sont découpées pour obtenir une taille de 77 mm $\pm$ 0.4 mm. Les cartouches ont été pré-trempées dans un bain d'eau Milli-Q pendant 48 heures. Puis, afin d'améliorer l'imprégnation de $KMnO_4$ des cartouches - et ainsi augmenter le rendement de fixation du radium - un système d'imprégnation des cartouches "à cœur" a été mis au point au LEGOS. Ce système, présenté sur la figure 3.5, permet de faire circuler la solution de $KMnO_4$ au cœur des cartouches et imprègne ainsi les cartouches en maintenant un flux de $KMnO_4$ au travers des cartouches (contrairement à la méthode de Henderson et al. (2012) développée à Woods Hole Oceanographic Institution).

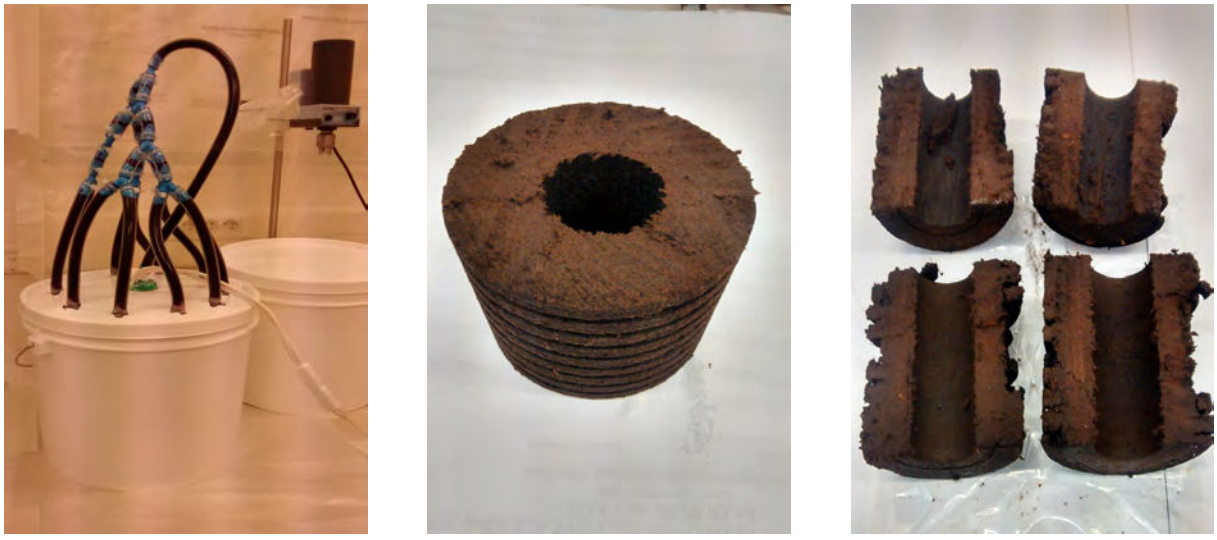


FIGURE *3.5 – Système d'imprégnation "à cœur" des cartouches par le MnO_2 et photos des cartouches imprégnées de MnO_2.*

Ce dispositif reproduit le chemin qu'effectue l'eau de mer lorsque les cartouches sont placées sur les pompes *in situ* et devrait donc favoriser l'imprégnation des cartouches.

Le système comprend un premier seau contenant la solution de 0.5 M de $KMnO_4$ et un deuxième seau qui contient 30 cartouches de fibre acrylique vierges. Les cartouches sont disposées en cercles sur 3 étages et sont séparées par des joints. Un bras mélangeur permet d'agiter la solution de $KMnO_4$. Une pompe immergée fait circuler la solution de $KMnO_4$ directement au cœur des cartouches. Une pompe péristaltique permet de fermer le circuit en faisant circuler la solution depuis le contenant des cartouches vers celui avec le bras mélangeur. Le système de pré-concentration est mis en route pendant 48 heures pour assurer une bonne pré-concentration. Les cartouches sont ensuite rincées à l'eau Milli-Q jusqu'à ce que l'eau en sortie soit claire.

3.3.3.2 Rendement des cartouches Mn

Le rendement de fixation du radium sur les cartouches Mn imprégnées au LEGOS a été testé à l'étang de La Palme (proche de Narbonne) avant la campagne GEOVIDE. L'objectif de ce test était également d'identifier la valeur ajoutée d'une imprégnation "à cœur" telle que celle décrite ci-dessus par rapport à une imprégnation *via* un trempage "simple" des cartouches dans un bac telle que celle réalisée à WHOI (Henderson et al., 2012).

Nous avons testé cinq cartouches, deux dont l'imprégnation a été faite dans un bain "simple" (LEGOS 1 & 2), deux autres imprégnées "à cœur" (LEGOS 3 & 4) et une cartouche témoin préparée à WHOI. Deux pompes de surface reliées à un porte cartouches contenant la cartouche Mn ont permis de simuler la pré-concentration *in situ* du radium d'un échantillon d'eau de mer au moyen d'une pompe *in situ*. Environ 350 L ont été filtrés par les cartouches Mn. Le débit de filtration imposé par la pompe de surface a été ajusté à $\sim$ 5 L/min, ce qui correspond au débit moyen obtenu avec les pompes *in situ* françaises afin de reproduire au mieux les conditions réelles. Des échantillons discrets ont été prélevés simultanément pour déterminer l'activité ^{226}Ra de l'eau prélevée (Figure 3.6). Les échantillons discrets d'eau de mer sont filtrés sur des fibres Mn avec un débit de 300 mL/min pour assurer une fixation de 100 % du radium. Les rendements de fixation sont estimés en comparant l'activité ^{226}Ra sur la fibre Mn avec l'activité ^{226}Ra déterminée sur les cartouches Mn.

Les rendements obtenus sont en moyenne de 80 % pour les cartouches Mn imprégnées "à cœur" contre 61 % pour les cartouches imprégnées de façon "simple" (Tableau 3.2). Le rendement des cartouches LEGOS 2 et WHOI testées à l'étang de La Palme est faible et souligne la variabilité du rendement de fixation et l'importance de prélever un échantillon discret associé à chaque cartouche Mn. Sur la base des 4 cartouches Mn testées à l'étang de La Palme, il semblerait qu'une imprégnation "à cœur" des cartouches Mn favorise une meilleure fixation du radium. Les 250 cartouches prévues pour être déployées sur les

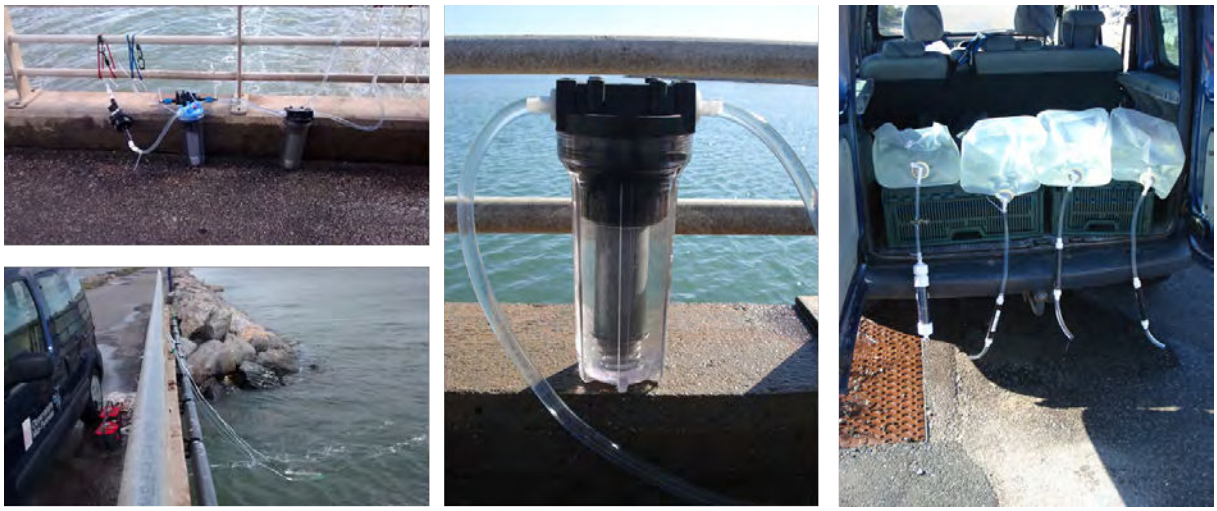


FIGURE *3.6 – Test des cartouches Mn en déployant deux pompes de surface depuis le pont des Coussoules (Étang de La Palme) qui simulent le prélèvement au moyen d'une pompe in situ. Des échantillons discrets de 20 L sont prélevés an parallèle pour déterminer le rendement de fixation du radium sur les cartouches.*

pompes *in situ* pendant la campagne GEOVIDE ont donc été imprégnées "à cœur". Pour autant, le rendement de fixation des cartouches Mn imprégnées à "cœur" est du même ordre de grandeur que le rendement de 84 ± 7 % obtenu avec les cartouches imprégnées par la méthode Henderson et al. (2012) mise au point à WHOI. Les rendements qui seront déterminés sur les cartouches Mn utilisées pendant la mission GEOVIDE permettront de confirmer si l'imprégnation "à cœur" que nous avons développé apporte réellement un bénéfice.

Imprégnation "simple"		Imprégnation "à coeur"		Cartouche témoin
LEGOS 1	LEGOS 2	LEGOS 3	LEGOS 4	WHOI
80 %	41 %	78 %	81%	57 %

TABLE *3.2 – Rendement de fixation du radium sur les quatre cartouches préparées au LEGOS et sur la cartouche témoin imprégnée à WHOI.*

3.4 Méthodes analytiques

3.4.1 Détermination des activités ^{223}Ra et ^{224}Ra *via* le RaDeCC

3.4.1.1 Principe du RaDeCC

Le RaDeCC, Radium Delayed Coincidence Counter, a été développé par Moore and Arnold (1996) sur la base des travaux de Giffin et al. (1963) (Figure 3.7). Le RaDeCC est

un scintillateur alpha spécialement adapté à l'analyse des isotopes du radium de courte période (^{223}Ra et ^{224}Ra). Ce détecteur comprend une cellule de scintillation, un tube photo-multiplicateur (PMT), une colonne de PVC contenant l'échantillon (ou le standard) sous forme de fibre Mn et une pompe électrique reliée à un débit-mètre (Figure 3.8).

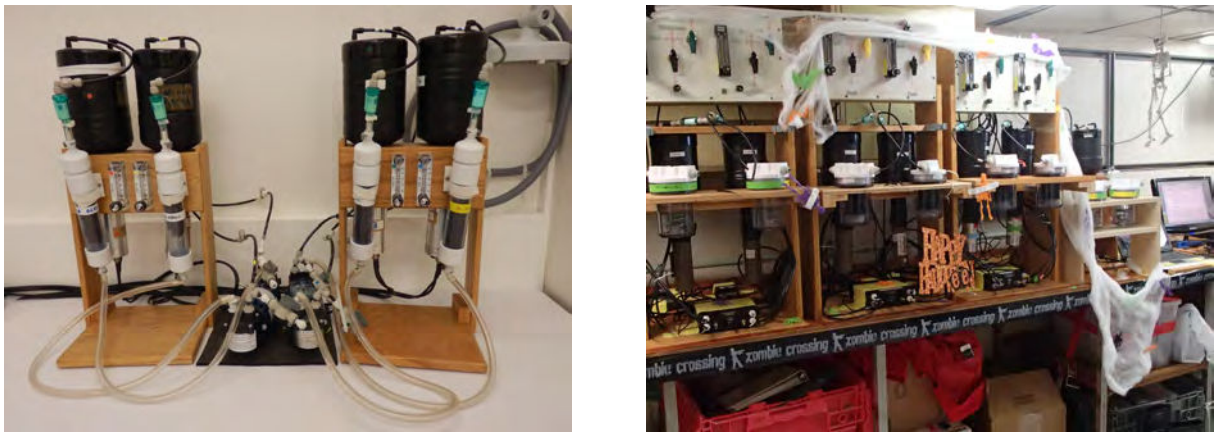


FIGURE *3.7 – A gauche : détecteurs RaDeCC dans le laboratoire à Toulouse. A droite : détecteurs RaDeCC (décorés pour Halloween) à bord du R/V Thomas Thompson lors de la section dans le Pacifique tropical (Annexe B).*

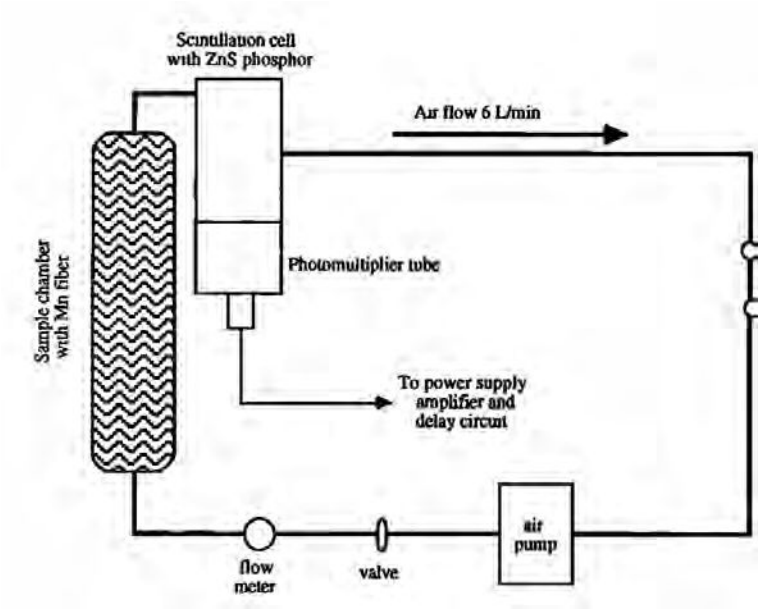


FIGURE *3.8 – Schéma du RaDeCC. Figure extraite de Moore and Arnold (1996).*

Le RaDeCC permet de déterminer les activités des isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra par l'analyse de leurs descendants, le radon (Rn) et le polonium (Po) (Équations 3.1 et 3.2).

Schéma de désintégration des isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra :

$$^{224}Ra(T_{1/2} = 3.6j) \rightarrow^{220} Rn(T_{1/2} = 55s) \rightarrow^{216} Po(T_{1/2} = 150ms) \quad (3.1)$$

$$^{223}Ra(T_{1/2} = 11.4j) \rightarrow^{219} Rn(T_{1/2} = 4s) \rightarrow^{215} Po(T_{1/2} = 1.8ms) \quad (3.2)$$

Le radium fixé sur la fibre Mn se désintègre en radon qui est un gaz. Le radon est ensuite rapidement transporté sous un flux d'hélium dans la cellule de scintillation où il se désintègre en polonium. La désintégration du radon ainsi que la désintégration du polonium produisent une particule α qui interagit avec le scintillateur solide qui recouvre les parois de la cellule (sulfure de zinc, ZnS) et qui produit un photon (hν). Le photon est transformé en signal électrique (électron) par une photocathode. Le signal électrique est ensuite amplifié par le PMT (Figure 3.9).

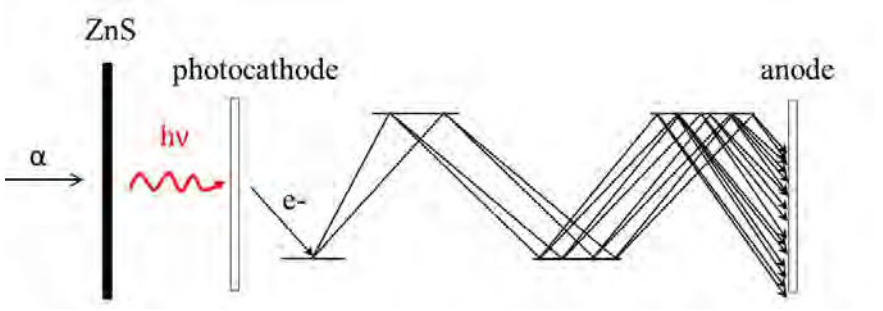


FIGURE *3.9 – Schéma d'un photo-multiplicateur (PMT).*

Un boîtier électronique, connecté au PMT, permet de discriminer les particules α émises dans la chambre de scintillation par le couple (^{219}Rn-^{215}Po) de celles émises par le couple (^{220}Rn-^{216}Po) en fonction de leur vitesse de désintégration (Figure 3.10).

Ce type de détecteur est particulièrement sensible et permet d'analyser les très faibles niveaux de radioactivité car le bruit de fond associé à la mesure est très bas. Le bruit de fond des RaDeCC du LEGOS est en moyenne de 0.003 coups par minute pour le canal 219 (mesure de l'isotope ^{223}Ra) et de 0.013 coups par minute pour le canal 220 (mesure de l'isotope ^{224}Ra).

3.4.1.2 Analyse au moyen du RaDeCC

L'échantillon sous forme de fibre Mn est partiellement séché jusqu'à obtenir un rapport quantité d'eau par quantité de fibre Mn sèche de 0.9. La plage optimale d'efficacité d'émanation du radon de la fibre étant de 0.3-1 g_{eau}/g_{fibre} (Sun and Torgersen, 1998). De

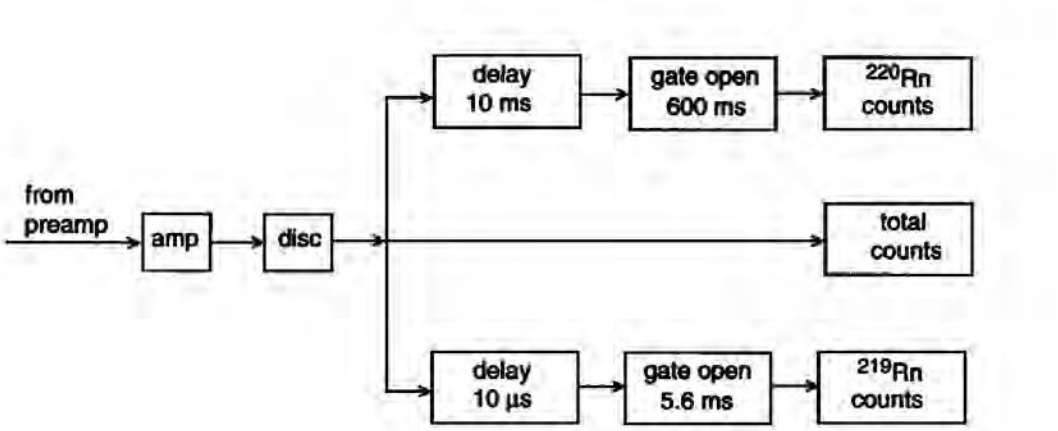


FIGURE *3.10 – Schéma du circuit électronique du détecteur RaDeCC. Un système d'ouverture-fermeture de "porte" ("gate") permet de discriminer les particules α émises lors de la désintégration du couple ^{219}Rn-^{215}Po (canal 219) de celles émises lors de la désintégration du couple ^{220}Rn-^{216}Po (canal 220). Schéma extrait de Moore and Arnold (1996).*

plus, pour optimiser l'émanation du radon, la fibre Mn est effilochée avant d'être placée de façon homogène dans une colonne de PVC. La colonne de PVC contenant la fibre est ensuite connectée au système RaDeCC.

Les comptages se font sous hélium, le débit d'hélium est fixé en début de comptage à 5 L/min. Le débit-mètre permet de contrôler que le débit reste constant tout au long du comptage et permet également de contrôler l'apparition de fuites dans le circuit. Une variation du débit (en général on observe une augmentation) est le signe d'une fuite dans le circuit. Afin d'éviter un éventuel effet mémoire du système entre la mesure de deux échantillons, le système est purgé 10 min à l'air puis 5 min à l'hélium entre chaque échantillon. L'analyse des échantillons prélevés doit se faire le plus rapidement possible après échantillonnage à cause de la très courte période radioactive du ^{223}Ra et ^{224}Ra.

La détermination des activités radium en excès (Ra_{ex}) nécessite de réaliser successivement trois analyses au moyen du RaDeCC :

- Une première analyse est effectuée le plus rapidement possible après échantillonnage. Dans le cadre de campagnes de longue durée, la première analyse se fait généralement à bord du bateau. Les échantillons prélevés au large des îles Kerguelen ont été analysés entre 3 et 6 heures, en fonction de l'accumulation du radon (^{222}Rn) dans le système. Pour les échantillons de la section dans le Pacifique tropical, deux analyses de 3 heures ont été cumulées avec une purge du système entre les deux analyses pour éviter l'accumulation du ^{222}Rn. Ce premier comptage permet d'obtenir les activités totales de ^{223}Ra et de ^{224}Ra

de l'échantillon ($^{223}Ra_{total}$ et $^{224}Ra_{total}$).

- Une deuxième analyse est effectuée trois semaines après échantillonnage (ce qui correspond à 5 fois la période radioactive du ^{224}Ra). Les temps d'analyse sont similaires à ceux de la première mesure. Après trois semaines, il n'y a plus de ^{224}Ra en excès. Cette analyse fournit l'activité du ^{224}Ra supporté par le ^{228}Th dont la période radioactive est de 1.9 ans ($^{224}Ra_{supporte}$). Avec cette deuxième analyse, l'activité totale de ^{224}Ra peut être corrigée de sa valeur "supportée", ce qui permet de déterminer l'activité en "excès" du ^{224}Ra ($^{224}Ra_{ex}$) :

$$^{224}Ra_{ex} = ^{224}Ra_{total} - ^{224}Ra_{supporte} \tag{3.3}$$

- Un troisième comptage est effectué 2 mois après échantillonnage (ce qui correspond à 5 fois la période radioactive du ^{223}Ra). Après deux mois, il n'y a plus de ^{223}Ra en excès dans l'échantillon. Cette analyse fournit l'activité de ^{223}Ra supporté par l'^{227}Ac dont la période radioactive est de 21.8 ans ($^{223}Ra_{supporte}$). L'activité de ^{223}Ra déterminée lors cette analyse permet de corriger l'activité $^{223}Ra_{total}$ de sa valeur "supportée" :

$$^{223}Ra_{ex} = ^{223}Ra_{total} - ^{223}Ra_{supporte} \tag{3.4}$$

Les activités $^{223}Ra_{ex}$ et $^{224}Ra_{ex}$ ont ensuite été corrigées de la décroissance radioactive qui a eu lieu entre le prélèvement et l'analyse.

3.4.1.3 Calibration du RaDeCC

Calibration des détecteurs RaDeCC du LEGOS

Six standards (avec des activités différentes) ont été utilisés pour calibrer les quatre détecteurs RaDeCC sur lesquels ont été analysés les échantillons prélevés au large des Iles Crozet et Kerguelen (Table 3.3). Des standards (fibre Mn imprégnées de standard) d'^{227}Ac et de ^{232}Th ont été utilisés. L'équilibre séculaire est atteint dans ces standards. Le standard ^{227}Ac permet donc de déterminer l'efficacité de détection du ^{223}Ra (canal 219) et le standard ^{232}Th permet de déterminer l'efficacité de détection du ^{224}Ra (canal 220). Les standards utilisés pour la calibration sont soit fournis par l'IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares situé à São Paulo au Brésil) en collaboration avec Joseline de Oliveira, soit ont été préparés en collaboration avec Jan Scholten à l'AIEA (Agence Internationale d'Energie Atomique) de Monaco (standards 5 et 6).

Les fibres Mn imprégnées d'un standard sont manipulées le moins possible. L'humidité des standards de fibre Mn est contrôlée après chaque mesure sur le système RaDeCC, en comparant le poids de la cartouche de PVC contenant la fibre avant et après mesure. L'humidité est éventuellement ajustée de la même manière que les échantillons soit (0.9 g_{eau}/g_{fibre}) en ajoutant de l'eau à l'aide d'une pissette sans ouvrir la colonne de PVC ou en séchant la fibre à l'air comprimé. Les standards sont passés régulièrement sur les

Standard	Date de préparation	^{232}Th (dpm)	^{227}Ac (dpm)
Ac227 IPEN	25/01/2008	-	60.296
Ac227 STD5	01/09/2011	-	8.946
Ac227 STD6	06/09/2011	-	12.750
Th232 IPEN	25/01/2008	31.294	-
Th232 STD5	01/09/2011	12.090	-
Th232 STD6	31/08/2011	12.460	-

TABLE *3.3 – Standards utilisés pour la calibration des détecteurs RaDeCC qui ont permis de déterminer les activités ^{223}Ra et ^{224}Ra radium des échantillons prélevés au large des îles Crozet et Kerguelen. Les activités sont exprimées en désintégrations par minute (dpm).*

détecteurs. La mesure des standards sur le RaDeCC est généralement courte (environ 2 heures).

Calibration des détecteurs RaDeCC de WHOI

Comme les activités ^{223}Ra et ^{224}Ra ont été déterminées sur des cartouches Mn montées sur les pompes *in situ* pendant la section GEOTRACES du Pacifique tropical, la calibration des détecteurs RaDeCC a été faite avec des cartouches Mn imprégnées de standards. Quatre cartouches (C1, C2, C3 et C4) ont été imprégnées de standard de ^{228}Th et une fibre Mn (M3) a été imprégnée de standard de ^{228}Th et d'^{227}Ac (Table 3.4). La préparation de ces cartouches Mn imprégnées de standards est décrite dans Henderson et al. (2012).

Standard	^{228}Th (dpm)	^{227}Ac (dpm)
M3	21.6	1.08
C1	20	-
C2	20	-
C3	20	-
C4	20	-

TABLE *3.4 – Standards utilisés pour la calibration des détecteurs RaDeCC de WHOI utilisés pour déterminer les activités ^{223}Ra et ^{224}Ra de la section Pacifique tropical. Les activités sont exprimées en désintégration par minute (dpm).*

3.4.2 Détermination des activités ^{226}Ra et ^{228}Ra par spectrométrie gamma bas niveau

3.4.2.1 Principe de la spectrométrie gamma

La spectrométrie gamma permet de détecter et quantifier des radioéléments émetteurs de rayonnements gamma. Chaque radioélément, naturel ou artificiel, émetteur de rayonnements gamma émet à des énergies spécifiques. L'isotope ^{226}Ra émet un rayonnement

gamma principalement à 186.2 keV (Tableau 3.5). Des interférences ont lieu à 186 keV, liées à l'^{235}U qui émet à 185.7 keV. Les activités ^{226}Ra sont donc déterminées aux énergies associées aux rayonnements gamma émis par ses descendants (équilibre séculaire). L'activité ^{226}Ra est déterminée en considérant les raies d'énergies 295.2 et 351.9 keV du ^{214}Pb (Plomb-214) et de l'énergie 609.3 keV du ^{214}Bi (Bismuth-214). L'isotope ^{228}Ra est très faiblement émetteur gamma et émet à très basse énergie (Tableau 3.5). L'activité ^{228}Ra des échantillons est déterminée aux énergies associées au rayonnement gamma émis par son descendant l'^{228}Ac (Actinium-228) en considérant les raies d'énergies 338.3, 911.2 et 969.9 keV.

Radioéléments	Période radioactive	Énergie (keV)	Pourcentage d'émission I (%)	Commentaires
^{226}**Ra**	1602 a	186.2	3.4	Interférence ^{235}U
^{214}Pb	26.4 min	295.2	19.3	
^{214}Pb	26.4 min	351.9	37.6	
^{214}Bi	19.9 min	609.3	46.1	
^{228}**Ra**	5.75 a	13.5	1.6	Faible émetteur γ
^{228}Ac	6.13 h	338.3	11.3	
^{228}Ac	6.13 h	911.2	25.8	
^{228}Ac	6.13 h	969.9	15.8	

TABLE *3.5 – Principales énergies (keV) et pourcentages d'émissions du ^{226}Ra et du ^{228}Ra et de leurs descendants. Données extraites de* http://ie.lbl.gov/education/isotopes.htm.

La détermination des activités ^{226}Ra et ^{228}Ra d'un échantillon *via* ses descendants implique que les isotopes ^{226}Ra et ^{228}Ra soient à l'équilibre séculaire avec leurs descendants ^{214}Pb et ^{214}Bi pour le ^{226}Ra et ^{228}Ac pour le ^{228}Ra. L'^{228}Ac étant un descendant direct du ^{228}Ra, l'^{228}Ac et le ^{228}Ra sont donc à l'équilibre séculaire. Entre le ^{226}Ra et ses descendants émetteurs gamma ^{214}Pb et ^{214}Bi, il y a deux éléments intermédiaires, le ^{222}Rn qui est un gaz et le ^{218}Po. La chaîne (^{226}Ra - ^{222}Rn - ^{218}Po - ^{214}Pb - ^{214}Bi) ne doit pas être coupée. L'échantillon de fibre Mn (ou de cartouches Mn) doit donc être scellé pour éviter toute perte de ^{222}Rn. Un délai de trois semaines (ce qui correspond à environ cinq fois la période radioactive du ^{222}Rn) doit être respecté avant d'analyser l'échantillon sur les détecteurs. Ces trois semaines sont nécessaires pour permettre la re-croissance du ^{222}Rn et atteindre l'équilibre séculaire entre le ^{226}Ra, le ^{214}Pb et le ^{214}Bi.

Les échantillons prélevés pendant les campagnes KEOPS-2 et GEOVIDE ont été analysés au moyen de deux spectromètres gamma placés au laboratoire souterrain LAFARA.

3.4.2.2 Présentation de LAFARA

Localisation de LAFARA

LAFARA est le LAboratoire de mesure des FAibles RAdioactivités, (van Beek et al., 2013). LAFARA est situé à Ferrières, en Ariège, soit à environ une heure de voiture de Toulouse, dans un tunnel appartenant à EDF (Figure 3.11). LAFARA héberge deux spectromètres gamma, un détecteur de type puits et un détecteur de type semi-planaire, abrités dans un préfabriqué de 8 m^2 placé à 100 m de l'entrée du tunnel (Figure 3.12). Le laboratoire est protégé des rayons cosmiques par 85 mètres de roche (schistes carbonifères). Les roches variant d'un site à un autre et n'ayant pas la même densité, on utilise l'unité "mètre équivalent eau" pour uniformiser l'épaisseur de roche protégeant les détecteurs des laboratoires souterrains. LAFARA bénéficie donc d'une protection de 215 mètres équivalents eau.



FIGURE *3.11 – A gauche : Tunnel EDF de Ferrières (Ariège, Pyrénées) hébergeant le laboratoire LAFARA. A droite : Algéco abritant les deux détecteurs gamma*

Caractéristiques des spectromètres gamma

Le détecteur de type puits (INTERTECHNIQUE) a été acquis en 2007. Il possède un cristal de germanium de 280 cm^3 (soit $\sim$ 1.5 kg de germanium de haute efficacité). Le diamètre du puits est de 15 mm et sa profondeur est de 50 mm. Sa gamme de détection se situe entre 30 et 2800 keV. Le deuxième détecteur a été acquis en 2011 (AMETEK/ORTEC). C'est un détecteur de type semi-planaire possédant un cristal de germanium de haute pureté de 183 cm^3 (soit $\sim$ 1 kg de germanium). Le diamètre du cristal de germanium est de 85 mm et sa hauteur est de 32.2 mm. Il dispose d'un capot



FIGURE *3.12 – Détecteur semi-planaire (haut). Les échantillons sont placés dans des boîtes permettant au bras mécanique de les manipuler. Détecteur de type puits (bas).*

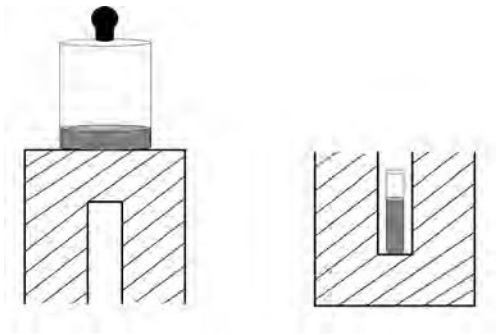


FIGURE *3.13 – A gauche : configuration du détecteur semi-planaire. L'échantillon est placé sur le détecteur. A droite : configuration du détecteur de type puits. L'échantillon est placé au cœur du détecteur (géométrie de détection 4π).*

en carbone qui permet de détecter les faibles énergies. Sa fenêtre de détection se situe entre 10 et 2700 keV (Figure 3.13). Les détecteurs sont construits avec des matériaux (vis, écrous...) très faiblement émetteurs gamma. Les composants des détecteurs ont été testés par les fabricants avant d'être utilisés dans la construction des détecteurs. Les spectromètres gamma sont équipés d'un château de plomb de 15 cm d'épaisseur très faiblement

radioactif (contenant très peu de ^{210}Pb). Le plomb agit comme un second bouclier et permet de se protéger du rayonnement gamma émis par la roche.

Bruit de fond

La détermination des très faibles activités de ^{226}Ra et ^{228}Ra de l'océan ouvert nécessite d'utiliser des détecteurs très sensibles et d'avoir un bruit de fond très faible. Plusieurs paramètres peuvent influencer le bruit de fond d'une mesure : (i) le rayonnement cosmique, (ii) les matériaux avec lesquels les détecteurs sont construits, (iii) l'activité en radon (Rn) de l'air environnant et (iv) les rayonnements émis par la roche (Reyss et al., 1995; Loaiza et al., 2011). Ces quatre paramètres sont traités au laboratoire LAFARA, ce qui permet d'y mesurer les très faibles activités. Les deux détecteurs gamma de LAFARA bénéficient en effet du bouclier naturel de la roche contre le rayonnement cosmique. Le tunnel bénéficie d'une ventilation naturelle (large ouverture du tunnel) limitant l'accumulation du radon. L'activité en radon de l'air ambiant de LAFARA est contrôlée en continu via un détecteur de radon (RAD7). L'activité en radon de LAFARA est relativement faible (33 ± 16 Bq m^{-3} ; van Beek et al. 2013). Le laboratoire LAFARA bénéficie donc d'un très faible bruit de fond, 20 fois inférieur à des détecteurs situés dans des laboratoires non souterrains (Figure 3.14).

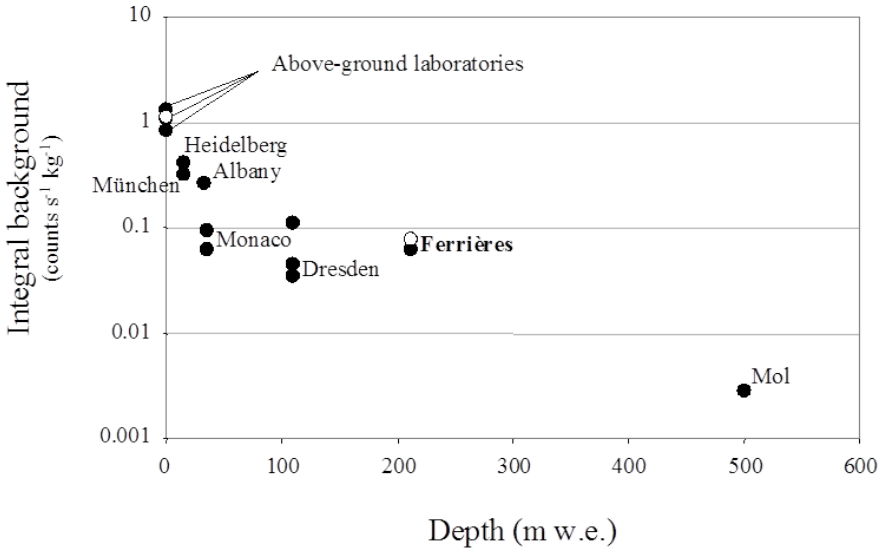


FIGURE *3.14 – Comparaison des bruits de fond (intégrés entre 40 et 2700 keV) obtenus par les deux détecteurs de LAFARA placés à Ferrières avec d'autres laboratoires souterrains. Le bruit de fond est exprimé en coups par seconde et par kilogramme de germanium. Figure extraite de van Beek et al. (2013).*

Équipements automatiques des spectromètres

Le laboratoire LAFARA se situe à environ une heure de voiture de Toulouse ; les deux détecteurs gamma sont donc équipés de passeurs automatiques d'échantillons afin

de fonctionner automatiquement (pas de personnel sur place). Ces passeurs peuvent ouvrir le château de plomb, mettre un échantillon, refermer le château de plomb et lancer l'analyse. Chaque passeur permet de lancer une séquence de 20 échantillons. Deux réservoirs de 250 L alimentent automatiquement en azote liquide (-196°C) les détecteurs afin de refroidir les cristaux de germanium. Une autonomie d'un mois d'analyse sans intervention est ainsi atteinte. Les réservoirs d'azote liquide sont placés sur une balance permettant de supporter un poids de 600 kg, ce qui permet de contrôler la quantité d'azote liquide. Les réservoirs de 250 L alimentent un dewar de 20 L pour le détecteur puits et de 30 L pour le détecteur semi-planaire. Le remplissage des deux petits dewars s'effectue environ deux fois par semaine. Des sondes placées dans les dewars permettent le déclenchement automatique du remplissage quand le niveau bas est atteint. Un boîtier électronique permet de stopper l'acquisition lors du remplissage d'azote. Une temporisation a été mise en place avant et après le remplissage pour stabiliser le système. Une connexion à distance de type VNC (internet) est possible depuis Toulouse, ce qui permet de surveiller à distance le laboratoire LAFARA (contrôle du volume restant d'azote liquide, accès aux spectres des échantillons etc). Cependant, le lancement d'une nouvelle séquence d'analyse, le remplissage d'azote liquide ou encore un éventuel problème de passeur automatique nécessite une intervention sur le site.

3.4.2.3 Analyse par spectrométrie gamma

Mise en géométrie des échantillons

L'analyse des échantillons est répartie entre les deux détecteurs. La géométrie des échantillons est différente entre les deux détecteurs gamma. L'analyse d'un échantillon sur le détecteur puits requiert de placer l'échantillon dans un tube fabriqué sur mesure de diamètre 15 mm et nécessite la calcination de la fibre de manganèse. Cette méthode est donc destructive. Environ 16 heures à 860 °C sont nécessaires pour réduire la fibre de manganèse en cendres (Charette et al., 2001). Pour une fibre Mn de 20 g, environ 2 g de cendres sont récupérés.

Pour analyser les échantillons sur le détecteur semi-planaire, les échantillons sont conditionnés dans une boîte de Pétri : la fibre de manganèse est d'abord séchée à l'étuve (environ 24 heures à 80 °C), puis pressée afin d'être placée dans la boîte (Figure 3.15). Des outils de mise en forme ont été créés pour adapter la géométrie de l'échantillon à la boîte de Pétri. Les échantillons de faibles volumes pré-concentrés sur des fibres Mn de 10 g sont placés dans une boite de 45 mm de diamètre et de 8 mm de hauteur, soit un volume de 12 cm^3 (CAUBERE, référence 4510). Les échantillons de gros volumes pré-concentrés sur des fibres Mn de 20 g ou sur des cartouches Mn sont pressés pour entrer dans des boites de 71 mm de diamètre et de 15 mm de hauteur, soit un volume de 61 cm^3 (CAUBERE,

référence 7215). Une presse hydraulique (de 50 tonnes) est utilisée pour presser les fibres Mn et les cartouches Mn des pompes *in situ*. L'analyse d'un échantillon sur le détecteur semi-planaire est donc non destructive, en ce qui concerne la fibre Mn, contrairement à la mesure d'un échantillon sur le détecteur puits : la fibre Mn peut éventuellement être sortie de sa boîte, re-humidifiée puis re-analysée au moyen d'un détecteur RaDeCC.



FIGURE *3.15 – Outils permettant d'adapter la géométrie de la fibre Mn (en haut) ou de la cartouche Mn (en bas) à la mesure sur le détecteur semi-planaire. Presse hydraulique permettant la transformation des échantillons.*

Les échantillons de surface ont été calcinés puis analysés au moyen du détecteur puits. Les échantillons des profils verticaux de la campagne KEOPS-2 ont été mis en boite pour être analysés au moyen du détecteur semi-planaire. En ce qui concerne les échantillons de la campagne GEOVIDE, les fibres Mn et cartouches Mn ont été placées dans des boîtes de Pétri et les filtres des pompes *in situ* dans des tubes. Les tubes et les boites de Pétri sont scellés de façon étanche. Les tubes sont fermés en créant un bouchon de 1 cm d'épaisseur avec du parafilm. Les boites de Pétri sont mises dans des poches (en plastique spécial) sous vide (8 mbar) pour assurer l'étanchéité et éviter toute perte de ^{222}Rn. Un délai de trois semaines est respecté avant l'analyse des échantillons sur les détecteurs gamma pour la détermination des activités ^{226}Ra.

Intercomparaison entre les deux détecteurs gamma

Six échantillons ont été analysés au moyen du détecteur semi-planaire avant d'être calcinés puis analysés de nouveau au moyen du détecteur puits. Les activités ^{228}Ra obtenues avec les deux détecteurs sont présentées dans le tableau 3.6. L'analyse de ces six échantillons représente 1 mois de temps détecteur (cinq jours d'analyse sont nécessaires pour la détermination de l'activité ^{228}Ra). La figure 3.16 illustre le bon accord entre les activités ^{228}Ra déterminées sur les deux détecteurs. Les activités ^{228}Ra retenues pour l'interprétation des données sont celles présentant les plus faibles incertitudes, en l'occurrence celles fournies par le détecteur de type puits dans la plupart des cas.

	Détecteur Puits				Détecteur Semi-planaire			
Station	Date d'Analyse	Temps (min)	^{228}Ra (dpm/100L)	Coups nets	Date	Temps (min)	^{228}Ra (dpm/100L)	Coups nets
UW18	30/03/2013	720	0.42±0.12	34	18/01/2012	2880	0.49±0.08	90
UW20	10/06/2012	2880	1.21±0.08	386	12/01/2012	2880	0.93±0.10	145
UW22	25/06/2012	2617	0.20±0.04	118	25/01/2012	1049	0.21±0.07	28
UW35	25/06/2012	2880	0.16±0.03	150	23/01/2012	2880	0.34±0.07	51
TNS1	16/12/2012	3685	0.07±0.02	79	15/12/2011	2880	0.06±0.02	46
G-1	07/08/2012	2755	0.05±0.02	71	04/02/2014	2880	0.08±0.02	64

TABLE *3.6 – Activités ^{228}Ra exprimées en désintégration par minute et par 100 L d'eau de mer (dpm/100L) et corrigées de la décroissance radioactive entre l'échantillonnage et la mesure. Les échantillons sont issus de la campagne KEOPS-2 et ont été analysés sur les deux détecteurs gamma du laboratoire LAFARA.*

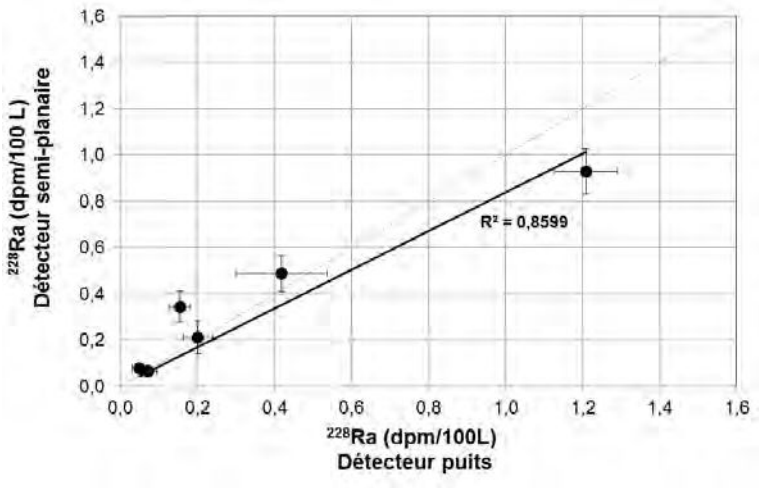


FIGURE *3.16 – Comparaison des activités ^{228}Ra (dpm/100 L). Graphique associé au tableau 3.6. La droite en pointillés gris représente y=x. La droite continue noire est la régression linéaire dont le coefficient de détermination R^2 est égal à 0.8599.*

3.4.2.4 Calibration des spectromètres gamma

Des standards permettent de déterminer l'efficacité de détection des détecteurs aux différentes énergies qui nous intéressent. Les spectromètres gamma de LAFARA sont calibrés avec des standards de thorium (RGTh-1), d'uranium (RGU-1) et un standard de césium et potassium (#375) fournis par l'AIEA. Les radioéléments des standards ^{232}Th et de ^{238}U-^{235}U sont à l'équilibre séculaire et permettent donc une calibration aux énergies émises par leurs descendants et notamment des radioéléments ^{210}Pb, ^{234}Th, ^{226}Ra, ^{226}Ra, ^{214}Pb, ^{212}Bi, ^{214}Bi, ^{228}Ac et ^{208}Tl. Le troisième standard (Standard #375) permet de déterminer l'efficacité de détection pour le ^{137}Cs et le ^{40}K. Les standards sous forme de poudre sont placés dans les mêmes géométries que les échantillons (tubes ou boites de Pétri). Les détecteurs sont donc calibrés pour les différentes géométries des échantillons. Les courbes de calibration des détecteurs sont obtenues en combinant les efficacités déterminées aux différentes énergies avec les trois standards (Figure 3.17). Le détecteur de type semi-planaire a une efficacité trois fois inférieure à celle du détecteur de type puits. Cependant, il a l'avantage de pouvoir analyser une plus grande quantité de matière et de posséder une meilleure résolution.

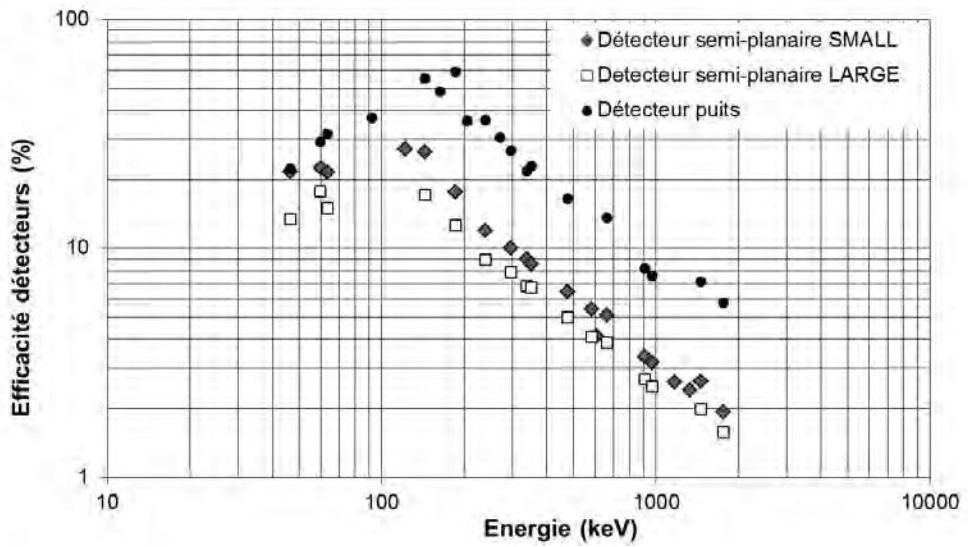


FIGURE *3.17 – Courbes de calibration en efficacité des deux détecteurs gamma de LAFARA en fonction des différentes géométries. "SMALL" désigne la géométrie des boites de diamètre 45 mm (échantillons de petit volume passés sur fibre Mn 10 g). "LARGE" désigne la géométrie des boites de diamètre 71 mm (échantillon de gros volume passé sur fibre Mn 20 g ou sur cartouches Mn).*

3.4.3 Détermination des activités ^{226}Ra par émanation du radon

3.4.3.1 Principe

Le principe de cette méthode est de mesurer l'activité ^{226}Ra d'un échantillon par son descendant direct, le ^{222}Rn, qui est un gaz. La fibre Mn est scellée sous un flux d'hélium dans une cartouche de PVC (Peterson et al., 2009). Une période d'attente d'environ 2 semaines avant la mesure du ^{226}Ra est nécessaire pour permettre la recroissance du ^{222}Rn dans la cartouche. Les cartouches sont ensuite connectées à un système de transfert du radon des cartouches de PVC vers des cellules de scintillation appelées des "cellules de Lucas" (Lucas, 1957). Le schéma du tableau de transfert du radon vers la cellule de Lucas, extrait de Key et al. (1979), est présenté sur la figure 3.18. L'hélium circule dans le système en transportant le radon. Le radon est ensuite piégé avec de l'azote liquide dans la partie en forme de "U" du système. Les vannes de part et d'autre du piège sont fermées. Le récipient contenant l'azote liquide est alors retiré. Le piège en "U" est ensuite chauffé pour libérer le radon, puis la vanne de sortie est ouverte pour transférer le radon dans les cellules de Lucas. Une fois le radon transféré dans la cellule de Lucas, trois heures d'attente sont nécessaires pour atteindre l'équilibre séculaire de toute la chaîne de décroissance du ^{222}Rn. Les cellules de Lucas sont ensuite placées dans des détecteurs alpha pour analyse.

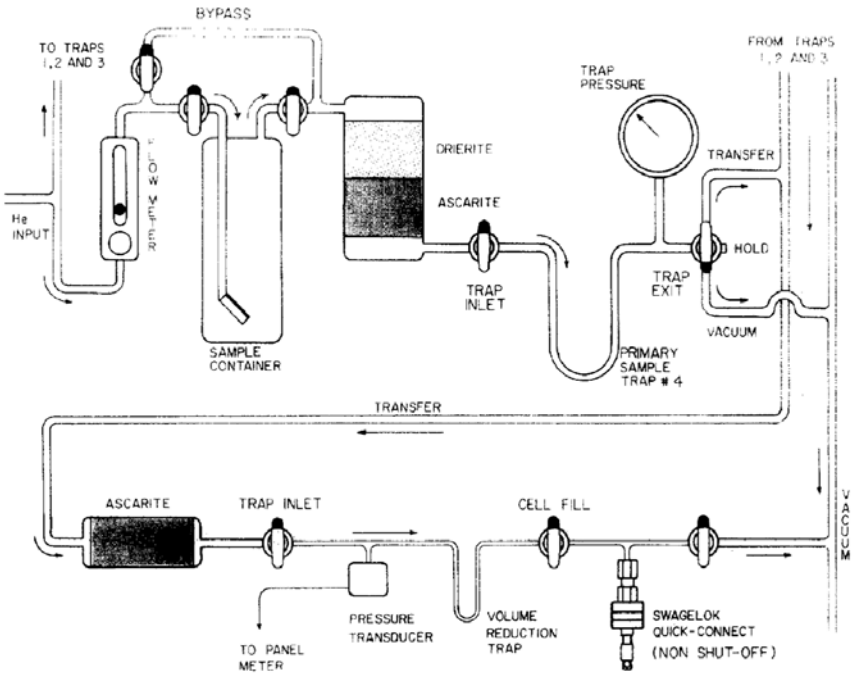


FIGURE *3.18 – Système de transfert du Rn dans les cellules Lucas. Schéma extrait de Key et al. (1979).*

3.4.3.2 Analyse

Pendant ma thèse, j'ai effectué un séjour à WHOI en 2014 (coll. Matt Charette) pour déterminer les activités ^{226}Ra des échantillons de la section Pacifique tropical au moyen de cette méthode (Annexe B). Ces échantillons correspondent aux échantillons discrets d'environ 13 L qui ont été prélevés au moyen de bouteilles Niskin pour déterminer l'efficacité de fixation du radium sur les cartouches Mn des pompes *in situ*. Le système que j'ai utilisé a été adapté par Paul Morris pendant son séjour postdoctoral à WHOI (Figure 3.19). Les analyses en elles-mêmes sont relativement courtes (environ de 3 heures). Cependant, une journée ($\sim$ 9 heures pour 8 échantillons) est nécessaire pour obtenir l'activité ^{226}Ra. En effet, la préparation des échantillons (transfert du radon de la fibre Mn vers la cellule de Lucas) est relativement longue ($\sim$ 2 heures et demi). Il faut également tenir compte des 3 heures de recroissance du ^{222}Rn avant de commencer l'analyse. De plus, avant et après l'analyse des échantillons, les cellules de Lucas sont purgées ("flushées") 20 fois à l'hélium pour évacuer tout le radon de la cellule. Un bruit de fond des cellules est effectué avant le transfert d'un autre échantillon dans la cellule pour vérifier qu'il ne reste plus de radon.



FIGURE *3.19 – Système de transfert du Rn des échantillons sous forme de fibre Mn vers les cellules Lucas. Système adapté de Key et al. (1979). Laboratoire Woods Hole Oceanographic Institution, USA.*

3.4.3.3 Calibration

Deux types de standards ont été utilisés pour calibrer le système. Quatre standards sous forme de fibre Mn sont analysés une fois par semaine et permettent de vérifier qu'il n'y a pas de fuite dans le système lors du transfert du radon d'un échantillon dans une

cellule de Lucas. Ils permettent également de vérifier que 100 % du ^{222}Rn est transféré dans les cellules. Une cellule de Lucas renfermant un standard de ^{226}Ra est également analysée sur tous les détecteurs alpha avant chaque analyse d'échantillon.

3.5 Validation des méthodes

3.5.1 Intercalibration de la mesure des isotopes du radium entre instruments

La mesure des isotopes du radium à Toulouse a été validée avant le début de cette thèse, notamment en comparant les activités déterminées au moyen de différents instruments. Bourquin et al. (2011) ont ainsi reporté un profil vertical de ^{226}Ra analysé par spectrométrie gamma au laboratoire LAFARA et par spectrométrie de masse (MC-ICP-MS). La détermination des activités des isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra du radium par spectrométrie gamma a également été comparée avec celles issues de la spectrométrie alpha *via* le système RaDeCC (van Beek et al., 2010) (Figure 3.20).

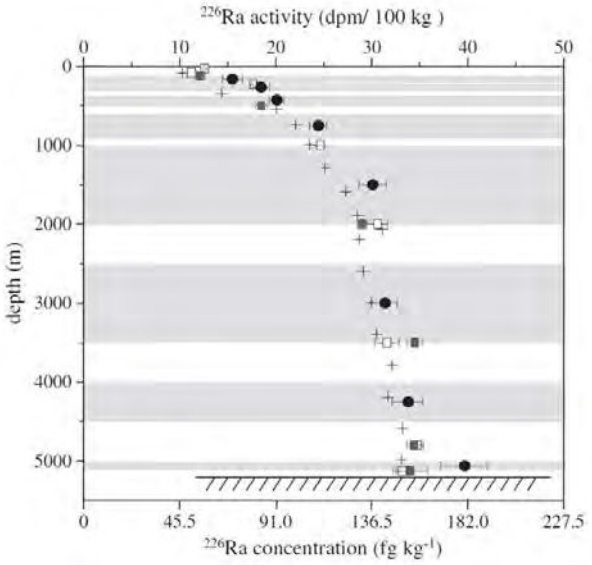


FIGURE *3.20 – Comparaison des activités ^{226}Ra par MC-ICP-MS (ronds noirs), par spectrométrie gamma à LAFARA (carrés gris) et à Modane (carrés blancs) (Bourquin et al., 2011). Les croix représentent un profil d'activités ^{226}Ra issu du programme GEOSECS (Chung and Craig, 1980).*

3.5.2 Intercalibration de la mesure des isotopes du radium entre laboratoires

Dans le cadre du programme international GEOTRACES, un excercice d'intercomparaison a aussi été effectuée entre des laboratoires autour de la détermination des activités des isotopes du radium (Charette et al., 2012). Quatre échantillons issus de la campagne américaine GEOTRACES dans l'Atlantique Nord ainsi que 8 standards ont été distribués à 23 laboratoires différents. Le LEGOS, à Toulouse (Lab ID # 15), a fourni les activités ^{226}Ra et^{228}Ra déterminées par spectrométrie gamma et les activités ^{223}Ra, ^{224}Ra et ^{228}Th déterminées au moyen du RaDeCC. Le LEGOS est également le seul laboratoire à avoir fourni des activités ^{226}Ra déterminées par spectrométrie de masse (MC-ICP-MS ; Bourquin et al. 2011). A titre d'exemple, le résultat de l'intercomparaison de la mesure des activités ^{223}Ra et ^{224}Ra du standard H (Std H) est représenté sur la figure 3.21. Ces exercices de comparaison autour de la détermination des activités radium entre différents instruments mais également entre différents laboratoires dans le monde permettent de valider les mesures réalisées à Toulouse.

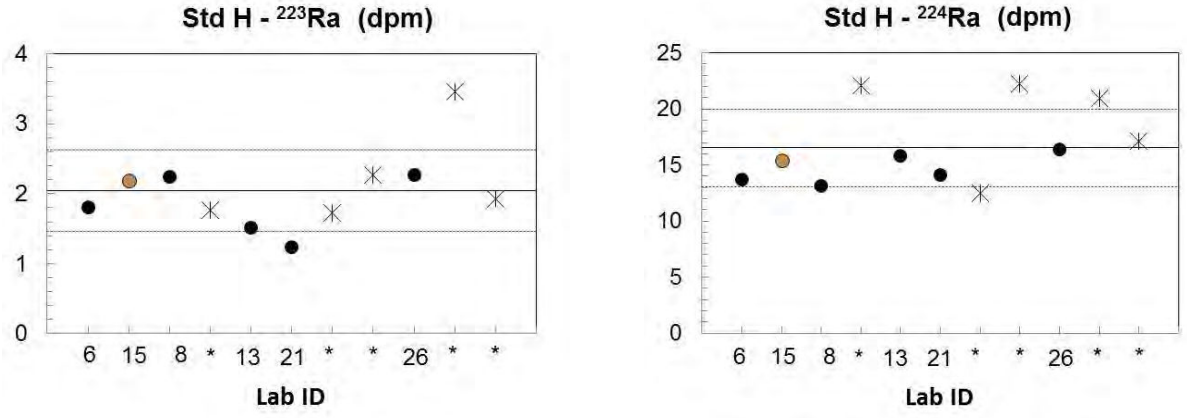


FIGURE *3.21 – Activités ^{223}Ra et ^{224}Ra (en dpm) d'un standard de l'AIEA obtenues par différents laboratoires (Lab ID). Les laboratoires indiqués par * ne font pas partie à la base de l'exercice d'intercalibration GEOTRACES. Le LEGOS est le labo 15 (marqueur orange). La moyenne et l'écart-type des activités obtenues par les différents laboratoires sont représentés, respectivement, par une ligne continue et la ligne discontinue. Valeurs issues de Charette et al. (2012).*

Chapitre 4

Étude de l'origine et des mécanismes de la fertilisation naturelle en fer au large des îles Crozet et Kerguelen

Sommaire

4.1 Introduction 93

4.2 Etude du bloom phytoplanctonique de Crozet 94

4.2.1 *Article : Study of the phytoplankton plume dynamics off the Crozet Islands (Southern Ocean) : A geochemical-physical coupled approach* 94

4.3 Etude du bloom phytoplanctonique de Kerguelen 106

4.3.1 *Article : Use of Ra isotopes to deduce rapid transfer of sediment-derived inputs off Kerguelen* 106

4.4 Conclusion 123

4.1 Introduction

Ce chapitre présente la contribution apportée par les isotopes du radium au programme KEOPS-2 dans la compréhension de l'origine et des mécanismes de la fertilisation naturelle en fer qui permet le développement des deux plus grands blooms phytoplanctoniques de l'Océan Austral.

Le radium est principalement apporté à l'océan par diffusion depuis les sédiments (Koczy, 1958; Moore, 1969). Le radium est donc un traceur du contact avec le sédiment. Il fournit également des informations sur les échanges côte-large et le transfert d'éléments chimiques qui diffusent depuis les sédiments. Les sédiments sont aussi la source majeure de fer dissous à l'Océan Austral (Tagliabue et al., 2010). Lorsque l'ACC interagit avec des obstacles topographiques tels que les plateaux des îles Crozet et Kerguelen, ces eaux se chargent en fer qui est libéré par les sédiments déposés sur les marges. Ces eaux viennent ensuite fertiliser les eaux HNLC du large, en aval de ces îles et permettent ainsi le développement de blooms phytoplanctoniques (Venables et al., 2007; Blain et al., 2001). Le radium peut donc fournir des informations sur l'origine et les mécanismes de cette fertilisation en fer. Le radium possède quatre isotopes naturels (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra et^{228}Ra) qui peuvent être utilisés comme des chronomètres et ainsi permettre l'étude des cinétiques d'échange côte-large. Les différentes périodes radioactives de ces quatre isotopes donnent accès à l'étude des processus sur des échelles de temps variées (de l'ordre de 2 à 3 semaines pour le ^{223}Ra et jusqu'à plusieurs centaines d'années pour le ^{226}Ra).

Une première étude est centrée sur le bloom phytoplanctonique qui se développe au large des îles Crozet (section 4.2). Une deuxième étude porte sur le bloom phytoplanctonique observé au large des îles Kerguelen (section 4.3). Ces deux études ont été menées dans le cadre du projet KEOPS-2. Une approche pluridisciplinaire a été mise en oeuvre dans ces deux études, ce qui permet de confronter les données géochimiques issues du radium avec les données physiques *in situ* (flotteurs dérivant de surface) ou basées sur l'altimétrie (modèle).

4.2 Etude du bloom phytoplanctonique de Crozet

4.2.1 *Article : Study of the phytoplankton plume dynamics off the Crozet Islands (Southern Ocean) : A geochemical-physical coupled approach*

Résumé de l'article

L'archipel des îles Crozet, situé dans le secteur Indien de l'Océan Austral, constitue une des rares barrières physiques à l'écoulement du Courant Circumpolaire Antarctique. L'interaction des courants avec les sédiments déposés sur les marges continentales de ces îles contribue à approvisionner en éléments chimiques - y compris en fer et autres micro-nutriments - les eaux riches en sels nutritifs de type HNLC ("high-nutrient, low-chlorophyll") du large. Cette fertilisation naturelle permet le développement d'un bloom phytoplanctonique qui a été étudié dans le cadre du projet KEOPS-2.

Dans cet article, nous avons étudié le transport des eaux de surface entre les marges des îles Crozet et les eaux du large qui alimente en fer la zone du bloom phytoplanctonique. Nous avons étudié la cinétique des échanges entre la côte et le large au moyen du chronomètre radium. Les isotopes du radium analysés le long d'un transect côte-large depuis les îles Crozet permettent d'estimer l'âge apparent des eaux de surface. Ces âges apparents déduits des isotopes du radium ont été comparés aux âges déduits de données physiques telles que les flotteurs dérivant et une sortie de modèle lagrangien de courant de surface. Nos résultats fournissent des informations sur le rôle clé joué par le transport horizontal dans la fertilisation naturelle et l'extension du panache du chlorophylle au large des îles Crozet.

Référence de l'article : Sanial, V., van Beek, P., Lansard, B., d' Ovidio, F., Kestenare, E., Souhaut, M., Zhou, M. and Blain, S. : Study of the phytoplankton plume dynamics off the Crozet Islands (Southern Ocean) : A geochemical-physical coupled approach, *J. Geophys. Res. Oceans*, 119(4), 2227–2237, doi :10.1002/2013JC009305, 2014.

AGU PUBLICATIONS

JGR

Journal of Geophysical Research: Oceans

RESEARCH ARTICLE
10.1002/2013JC009305

Key Points:
- Study of the natural iron fertilization in the Southern Ocean
- Combined geochemical-physical approach to investigate the exchange rates of waters

Correspondence to:
V. Sanial,
virginie.sanial@legos.obs-mip.fr

Citation:
Sanial, V., P. Beek, B. Lansard, F. d'Ovidio, E. Kestenare, M. Souhaut, M. Zhou, and S. Blain (2014), Study of the phytoplankton plume dynamics off the Crozet Islands (Southern Ocean): A geochemical-physical coupled approach, *J. Geophys. Res. Oceans*, *119*, 2227–2237, doi:10.1002/2013JC009305.

Received 26 JULY 2013
Accepted 21 MAR 2014
Accepted article online 25 MAR 2014
Published online 10 APR 2014

Study of the phytoplankton plume dynamics off the Crozet Islands (Southern Ocean): A geochemical-physical coupled approach

Virginie Sanial[1], Pieter van Beek[1], Bruno Lansard[2], Francesco d'Ovidio[3], Elodie Kestenare[1], Marc Souhaut[1], Meng Zhou[4], and Stéphane Blain[5]

[1]Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (CNRS-CNES-IRD-UPS), Observatoire Midi Pyrénées, Toulouse, France, [2]Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (IPSL-CEA-CNRS-UVSQ), Gif-sur-Yvette, France, [3]LOCEAN-IPSL, Laboratoire d'Océanographie et du Climat (CNRS-IRD-UPMC-MNHN), Paris Cedex, France, [4]Department of Environment Earth and Ocean Sciences, University of Massachusetts Boston, Boston, Massachusetts, USA, [5]Laboratoire d'Océanographie Microbienne (CNRS-UPMC), Observatoire de Banyuls-sur-Mer, Banyuls s/mer, France

Abstract The Crozet Archipelago, in the Indian sector of the Southern Ocean, constitutes one of the few physical barriers to the Antarctic Circumpolar Current. Interaction of the currents with the sediments deposited on the margins of these islands contributes to the supply of chemical elements—including iron and other micro-nutrients—to offshore high-nutrient, low-chlorophyll (HNLC) waters. This natural fertilization sustains a phytoplankton bloom that was studied in the framework of the KEOPS-2 project. In this work, we investigated the time scales of the surface water transport between the Crozet Island shelves and the offshore waters, a transport that contributes iron to the phytoplankton bloom. We report shelf-water contact ages determined using geochemical tracers (radium isotopes) and physical data based on in situ drifter data and outputs of a model based on altimetric Lagrangian surface currents. The apparent ages of surface waters determined using the three independent methods are in relatively good agreement with each other. Our results provide constraints on the time scales of the transport between the shelf and offshore waters near the Crozet Islands and highlight the key role played by horizontal transport in natural iron fertilization and in defining the extension of the chlorophyll plume in this HNLC region of the Southern Ocean.

1. Introduction

The Southern Ocean is known as the largest high-nutrient, low-chlorophyll (HNLC) region of the global ocean. While nutrient concentrations (nitrate, phosphate, and silicic acid) are high, the phytoplankton development is paradoxically low in these areas. Light-limitation [*Mitchell et al*., 1991], grazing-control [*Frost*, 1991; *Banse*, 1996], and iron-limitation [*Martin et al*., 1990; *de Baar et al*., 1995] have been proposed as hypotheses to explain this pattern. Even if each factor plays a significant role [*Boyd*, 2002], artificial iron fertilization experiments confirmed that the low iron concentration of the Southern Ocean waters limits the phytoplankton growth [see e.g., *Coale et al*., 1996; *Boyd et al*., 2000]. Areas with relatively high chlorophyll concentrations can however be found in this HNLC ocean and are located in the vicinity of subantarctic islands [*Blain et al*., 2001; *Lucas et al*., 2007; *Seeyave et al*., 2007]. Phytoplankton blooms thus take place off the Crozet Islands [*Pollard et al*., 2002], off the Kerguelen Islands [*Blain et al*., 2001] and off the South Georgia [*Korb and Whitehouse*, 2004; *Korb et al*., 2004]. These phytoplankton blooms were investigated during the CROZEX project (CROZet natural iron bloom and EXport experiment) [*Pollard et al*., 2007a], the KEOPS project (KErguelen Ocean comPared Study) [*Blain et al*., 2007], and the U.S. AMLR Program (Antarctic Marine Living Resources) [*Dulaiova et al*., 2009], respectively. These latter studies concluded that the phytoplankton development was promoted by the input of iron released by sediments deposited on the margins. Such phytoplankton blooms constitute a sink for atmospheric carbon dioxide and, therefore, play an important role in the carbon cycle and in the regulation of the climate system [*Blain et al*., 2007; *Pollard et al*., 2007a].

Previous studies of natural iron fertilization have relied on the use of geochemical tracers such as radium isotopes (^{224}Ra, $T_{1/2}$ = 3.66 days; ^{223}Ra, $T_{1/2}$ = 11.4 days; ^{228}Ra, $T_{1/2}$ = 5.75 years; ^{226}Ra, $T_{1/2}$ = 1600 years) to trace and quantify the input of iron delivered to open-ocean waters [*Charette et al*., 2007; *van Beek et al*., 2008; *Dulaiova et al*., 2009]. The four radium isotopes are produced in the sediments by the decay of particle-

© 2014. American Geophysical Union. All Rights Reserved.

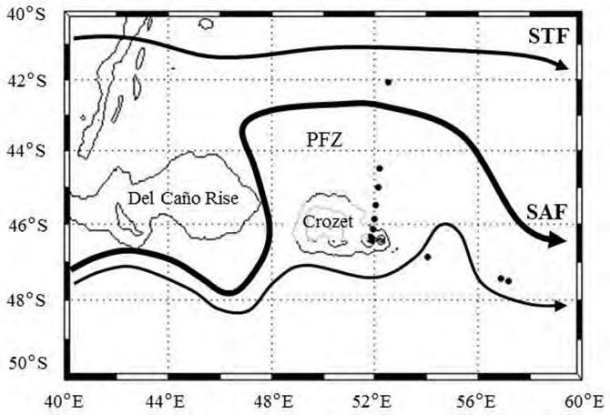


Figure 1. Schematic of the circulation around the Crozet Islands, slightly modified from *Pollard et al.* [2007b]. SAF, SubAntarctic Front; STF, SubTropical Front; and PFZ, Polar Frontal Zone. Stations investigated during the cruise are reported on the map.

bound thorium isotopes and diffuse out of the sediments. Therefore, waters lying above the sediments are enriched in radium as well as in iron and in other micronutrients that are also released from the sediments. These elements may then be transported by diffusion and advection toward offshore waters. While iron may be removed from the water column by biotic or abiotic processes, radium behaves as a conservative tracer. Very few studies, however, reported activities of ^{224}Ra and/or ^{223}Ra in the Southern Ocean, although these isotopes are powerful tools to investigate time scales in the order of several days to 2–3 months [*Charette et al.*, 2007; *Dulaiova et al.*, 2009; *Annett et al.*, 2013]. The half-life of these isotopes is short (3.66 and 11.4 days, respectively) and their analysis in open-ocean waters is thus challenging. Despite a longer half-life (5.75 years), ^{228}Ra activities are also particularly low ($<$0.1 dpm/100 L) in the Southern Ocean [*Kaufman et al.*, 1973].

The development of the phytoplankton bloom that takes place annually off the Crozet Islands is a good case study for investigating the impact of the natural iron fertilization associated with islands located in HNLC waters. Phytoplankton blooms develop north of the Crozet Plateau between early and mid-September, peaking in late October, and declining throughout November [*Venables et al.*, 2007]. The Crozet Islands are identified as the major source of the iron that sustains the phytoplankton bloom [*Planquette et al.*, 2007]. The flux of dissolved iron transported to the bloom area by advection, vertical mixing, and atmospheric deposition was estimated during the CROZEX project at 551 nmol Fe m^{-2} d^{-1} when normalized to a bloom area of 90,000 km^2 [*Charette et al.*, 2007; *Planquette et al.*, 2007]. This iron input, combined with the existence of a zone of weak circulation over the Crozet Plateau, allows the phytoplankton bloom to develop during austral spring by tapping into the iron supply formed during the winter season [*Pollard et al.*, 2002].

The large-scale horizontal circulation patterns in the region of the Crozet Islands were described during the CROZEX project [*Pollard et al.*, 2007b]. Horizontal advection was shown to play a significant role in the redistribution of iron-enriched waters in the Crozet Islands region [*Charette et al.*, 2007; *Pollard et al.*, 2007b]. For this reason, we propose to use three independent methods to estimate the transport of chemical elements toward offshore waters. In this work, the four radium isotopes were analyzed in surface seawater samples collected off the Crozet Islands in order (i) to track the geochemical signature of surface waters, using radium isotopes as a proxy for sediment-derived iron inputs and (ii) to determine the apparent ages for the offshore waters which in turn give us information on the time scales of the transport between the shelf waters and the open ocean. Apparent ages, determined using radium isotopes, were then compared to in situ data derived from a drifter released off the Crozet Island and to outputs of a Lagrangian model based on altimetric surface current data.

2. Materials and Methods

2.1. The KEOPS-2 Project

The KEOPS-2 project took place during austral spring 2011 (between 14 October and 23 November) on board of the R/V Marion Dufresne (IPEV: Institut Polaire Français—Paul Emile Victor and TAAF: Terres Australes et Antarctiques Françaises). The KEOPS-2 project was a GEOTRACES process study designed to study the mechanisms of natural iron fertilization off Kerguelen Islands and its impact on ecosystems and biogeochemical cycles. A short visit to the Crozet Islands during that cruise (14–16 October 2011) provided the

© 2014. American Geophysical Union. All Rights Reserved.

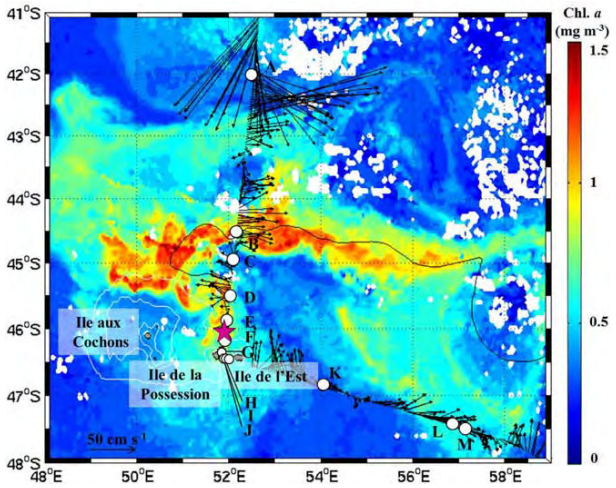


Figure 2. Satellite composite image of sea surface chlorophyll *a* (mg m^{-3}) around the Crozet Islands on 14 October 2011. Solid white lines mark the 200, 500, and 2000 m bathymetric contours. White dots represent the stations where seawater samples were collected for radium analysis. The arrows show the currents derived from S-ADCP vectors. The drifter trajectory is highlighted by the black line and its deployment location is shown with the magenta star.

opportunity to study the phytoplankton plume in that area. The KEOPS-2 project followed up the first KEOPS project, which was conducted in 2005 [*Blain et al*., 2007].

2.2. Study Area

The Crozet Plateau is located in the Indian sector of the Southern Ocean and is one of the few physical barriers for the eastward-flowing Antarctic Circumpolar Current (ACC). The Crozet Plateau (150 km wide) is shallower than 500 m depth [*Pollard et al*., 2007a] and is divided into two plateaus (eastern and western plateaus). Two volcanic islands are located on the eastern plateau: Ile de la Possession (46°24′S; 51°46′E) and Ile de l'Est (46°25′S; 52°12′E). The main island of the western plateau is Ile aux Cochons (46°06′S; 50°14′E). Here the term "Crozet Islands" is used to refer to all the islands located on the Crozet Plateau. When the ACC reaches the Crozet Plateau, it is separated into two subcurrents: the major branch is associated with the SubAntarctic Front (SAF) and the other branch flows south of the Crozet Plateau along 47°S [*Pollard et al*., 2007a] (Figure 1). The SAF heads to the north between the Del Caño Rise and the Crozet Plateau toward 43°S, and then propagates eastward. The southern SubTropical Front (STF) and the Polar Front (PF) flow at 41°S and 50°S, respectively [*Pollard and Read*, 2001]. SubAntarctic Surface Water (SASW) covers the investigated area between the STF and the PF [*Emery and Meincke*, 1986; *Castrillejo et al*., 2013]. Two transects were made north and south-east of the eastern Crozet Plateau (Figure 1). The physical observations described below as well as the collection of seawater samples were performed along these two transects.

2.3. Radium Activities

2.3.1. Sample Collection

We collected water samples inside and outside the chlorophyll plume according to real-time chlorophyll satellite images (Figure 2). Surface seawater samples (250–500 L) were collected at 7 m depth using a clean pump designed by IPEV (Institut Paul Emile Victor), and were placed in large plastic tanks. Two samples (45.2 and 22.7 L) were also collected directly on the beach of the Baie du Marin, on Ile de la Possession (Table 1). These seawater samples were then passed by gravity through cartridges filled with MnO_2-impregnated acrylic fibers ("Mn-fibers") following *Moore* [2008]. The flow rate was fixed at $\leq$0.5 L min^{-1} to provide 100% extraction efficiency [*Moore*, 2008; *van Beek et al*., 2010]. The Mn-fibers were then rinsed with MilliQ water and dried partially before analysis.

2.3.2. Sample Analysis

The Mn-fibers were analyzed using a Radium Delayed Coincidence Counter system (RaDeCC) [*Moore and Arnold*, 1996]. The first counting was performed on board the ship immediately after sampling to quantify both ^{223}Ra and ^{224}Ra activities and a second counting was done 3 weeks after sampling to quantify the ^{224}Ra supported by ^{228}Th [*Moore*, 2000a]. A third counting of the samples was performed in the laboratory at Toulouse, 3 months after the initial sample collection, to estimate the ^{223}Ra supported by ^{227}Ac. ^{224}Ra and ^{223}Ra activities were corrected for the ^{224}Ra supported by ^{228}Th and the ^{223}Ra supported by ^{227}Ac, respectively. Excess ^{224}Ra and ^{223}Ra activities are reported in Table 1 (denoted $^{224}Ra_{ex}$ and $^{223}Ra_{ex}$, respectively). The ^{224}Ra and ^{223}Ra activities described in section 3 refer to these "excess radium activities." Uncertainties for both isotopes were calculated following *Garcia-Solsona et al*. [2008] and were reported with a one-sigma confidence interval.

© 2014. American Geophysical Union. All Rights Reserved.

Table 1. Radium Activities and Apparent Ages Determined in Surface Seawater Samples Collected off the Crozet Islands[a]

Station	Latitude	Longitude	Distance from Crozet (km)	Volume (L)	Station Depth (m)	SSS	SST (°C)	$^{223}Ra_{ex}$ (dpm/100 L)	$^{224}Ra_{ex}$ (dpm/100 L)	^{228}Ra (dpm/100 L)	^{226}Ra (dpm/100 L)	$^{224}Ra_{ex}/^{228}Ra$	$^{224}Ra_{ex}/^{223}Ra_{ex}$	Apparent Ages (Days) $^{224}Ra_{ex}/^{228}Ra$	Apparent Ages (Days) $^{224}Ra_{ex}/^{223}Ra_{ex}$	Apparent Ages (Days) Model	Apparent Ages (Days) Drifter
A	−42.0620	52.5280	488	450	3986	35.300	13.27	<DL	<DL	0.736 ± 0.04	6.3 ± 0.05			>30	>30	>120	
B	−44.5100	52.1717	214	450	3418	33.864	4.07	0.043 ± 0.010	0.039 ± 0.060	0.090 ± 0.01	13.1 ± 0.05	0.43 ± 0.67	0.91 ± 1.41	8 ± 8	21 ± 12	21 ± 2	27
C	−44.9997	52.1007	160	450	3262	33.833	3.77	<DL	<DL	0.149 ± 0.02	12.2 ± 0.05			>30	>30	>120	
D	−45.4967	52.0295	105	450	2962	33.870	3.93	<DL	<DL	0.169 ± 0.02	13.1 ± 0.06			>30	>30	27 ± 15	7
E	−45.8812	51.9745	62	450	3012	33.881	4.11	<DL	0.034 ± 0.029	0.052 ± 0.01	13.1 ± 0.06	0.66 ± 0.59		6 ± 5	>30	9 ± 11	3
F	−46.1393	51.9370	34	450	2027	33.888	4.11	0.022 ± 0.007	0.051 ± 0.035	0.134 ± 0.02	14.1 ± 0.05	0.38 ± 0.27	2.32 ± 1.75	9 ± 4	14 ± 6	2 ± 1	0
G	−46.3310	51.8433	12	450	168	33.888	4.21	<DL	0.044 ± 0.035	0.207 ± 0.03	14.5 ± 0.06	0.21 ± 0.17		12 ± 4	>30	0	
H	−46.4258	51.8730	1	450	150	33.901	4.11	0.029 ± 0.01	0.428 ± 0.03	0.175 ± 0.02	7.1[b] ± 0.05	2.45 ± 0.34	14.76 ± 4.18	0	0	0	
I	−42.4258	51.8612	0	45.2	Beach	31.552	ND	0.145 ± 0.05	2.117 ± 0.18	1.106 ± 0.02	13.5 ± 0.20	1.91 ± 0.29	14.60 ± 4.90	0	0	0	
J	−46.4263	51.8614	0	22.7	Beach	30.560	ND	0.185 ± 0.09	2.421 ± 0.25	1.456 ± 0.14	14.2 ± 0.29	1.66 ± 0.31	13.09 ± 6.44	0	0	0	
K	−46.8790	54.0400	173	500	3738	33.833	3.50	<DL	<DL	0.233 ± 0.22	10.0 ± 0.06			>30	>30	>120	
L	−47.4000	56.8530	394	450	4386	33.809	4.72	<DL	<DL	0.084 ± 0.03	12.1 ± 0.06			>30	>30	72 ± 8	
M	−47.5000	57.1580	418	450	4350	33.804	4.82	<DL	0.019 ± 0.018	0.103 ± 0.02	8.5[b] ± 0.05	0.18 ± 0.18		>30	>30	>120	

[a] <DL, below the detection limit; ND, not determined; SST, sea surface temperature; SSS, sea surface salinity. We reported ">30 days" for samples that did not contain any remaining ^{224}Ra suggesting waters older than 30 days. Apparent ages derived from the model were averaged on a 0.1° latitude × 0.1° longitude window. The errors associated with these ages are the standard deviation of the mean calculated in that window.

[b] We cannot exclude a low extraction efficiency for these samples.

Following the analysis of ^{223}Ra and ^{224}Ra using RaDeCC, ^{226}Ra and ^{228}Ra activities were determined using low-background gamma detectors placed at the LAFARA underground laboratory in the French Pyrénées [*van Beek et al.*, 2010, 2013]. The Mn-fibers were either (i) ashed at 820°C for 16 h [*Charette et al.*, 2001] and analyzed using a well-type germanium detector or (ii) compressed and analyzed using a semiplanar detector [*van Beek et al.*, 2013]. ^{226}Ra activities were determined using the ^{214}Pb (295 and 352 keV) and the ^{214}Bi (609 keV) peaks. ^{228}Ra activities were determined using ^{228}Ac peaks (338, 911, and 969 keV). The counting interval for each sample was ca. 120 h to allow the quantification of the low ^{228}Ra activities. The uncertainties reported for gamma counting consist of the error associated with counting statistics (one sigma). The radium activities reported here are expressed in disintegration per minute and per 100 L of seawater (dpm/100 L).

2.4. Physical Data

2.4.1. S-ADCP Data

The major zonal and meridional current velocity profiles along the transects conducted off Ile de la Possession were identified using the 75 kHz narrow band model from the "Ocean Surveyor" Shipboard Acoustic Doppler Current Profiler (S-ADCP) of the R/V Marion Dufresne. The data treatment was done using a CODAS-3 code (Common Oceanographic Data Access System, version 3) developed at the University of Hawaii. The procedure and software of the processing are freely available at http://currents.soest.hawaii.edu/. S-ADCP data were corrected from tide effects using a barotropic, time-stepping, and nonlinear regional tidal model [*Maraldi et al.*, 2007].

2.4.2. Thermosalinograph Data

Underway thermosalinograph (TSG) provided sea surface temperature (SST) and sea surface salinity (SSS) measurements. The instrument was mounted on the ship hull at 7 m depth. Data were averaged every 5 min. The calibration of these data was performed before and after the cruise using the temperature and salinity data obtained with a CTD probe attached on the rosette and placed at 7 m depth.

2.4.3. Surface Drifter

A drifter (World Ocean Circulation Experiment, WOCE, Surface Velocity Program, SVP) was released north of Ile de la Possession at 51°56.82′E and 46°04.19′S on 15 October 2011. This drifter was provided by the US National Ocean and Atmospheric Administration (NOAA) Global Drifter Program (GDP). Successive positions of the drifter were transmitted to the R/V Marion Dufresne four times a day by the NOAA GDP center. The time-irregular positions of the drifter were interpolated into a regular time step of 12 min and a low-pass filter of 48 h was then applied to filter all tidal currents and inertial oscillations. The SVP drifter provided a

© 2014. American Geophysical Union. All Rights Reserved.

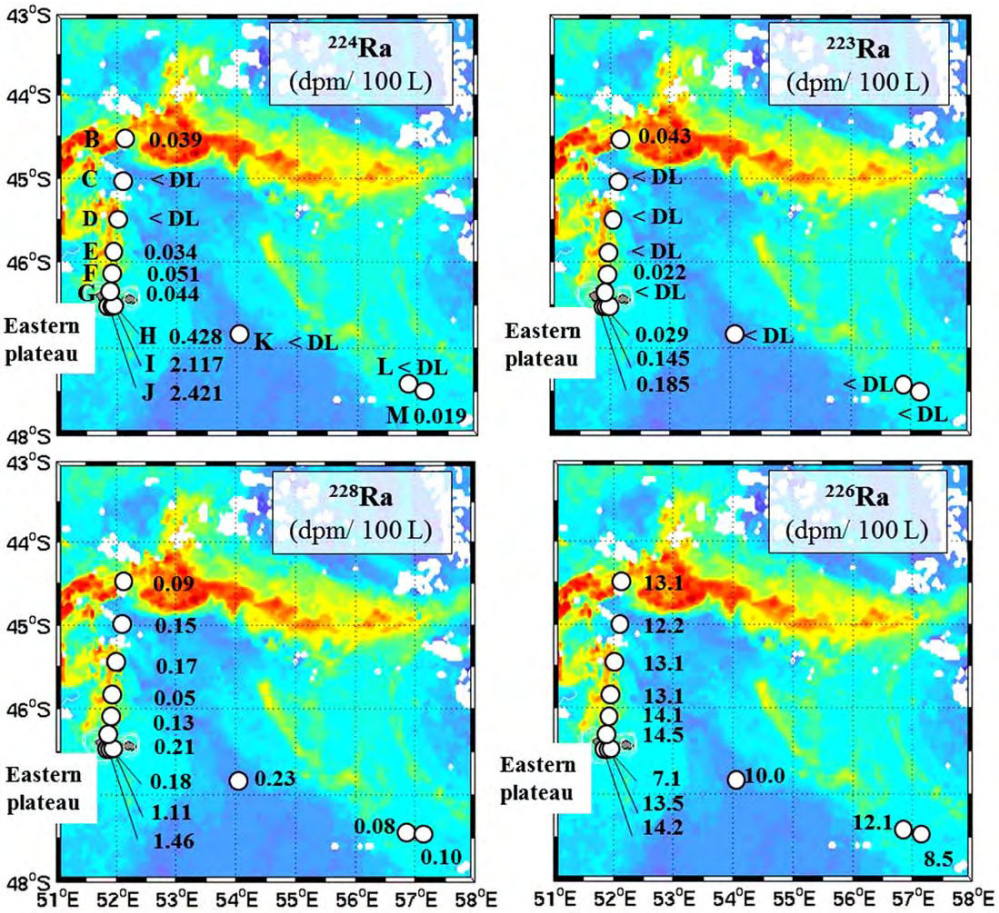


Figure 3. ^{224}Ra, ^{223}Ra, ^{228}Ra, and ^{226}Ra activities measured in surface waters off the Crozet Islands. Radium activities are reported on the chlorophyll satellite image obtained on 14 October 2011 that corresponds to the period of sampling.

measurement of mean currents in the surface mixed layer (drogue centered at 30 m depth) and information on the dispersion of water masses due to eddy activities.

2.4.4. Multisatellite Data and Lagrangian Model

During the cruise, 1/10° resolution maps of sea surface chlorophyll and 1/8° resolution maps of sea surface heights were acquired in near-real time from Ssalto/Duacs and CLS (Collecte Localisation Satellites, Toulouse, France) with support from Centre National d'Etudes Spatiales (CNES, France). These satellite products merged observations from the MODIS/MERIS and the Jason1/Jason2/ENVISAT missions, respectively. These data have been used for detecting the chlorophyll plume, siting the sampling stations, and choosing the release location for the SVP drifter. Altimetry-derived velocities providing the geostrophic, mesoscale velocity at the ocean surface were analyzed in near-real time with a Lagrangian model. These mapped altimetric velocities smooth out the smaller scale but provide a good evolution of the larger mesoscale ocean dynamics [*Dibarboure et al*., 2011]. This model was inspired by *Mongin et al*. [2009], who reconstructed the extension of the Kerguelen chlorophyll plume with a transport scheme based on altimetry. This model created thousands of virtual surface drifters whose trajectories were constructed by integrating the altimetric velocity field. The release position of "lythogenic" drifters (apparent age = 0) was set on the shelf break of Crozet (2000 m isobath). Technically, trajectories were constructed by backward-in-time integration, starting from a uniform drifter distribution spaced at 1/10° resolution. The backward-in-time integration was stopped when a hit over the Crozet shelf break was detected (indicating a trajectory coming from the shelf), or when a maximum integration time—set to 120 days—was reached (indicating no interaction with the shelf on the past 120 days).

© 2014. American Geophysical Union. All Rights Reserved.

3. Results and Discussion

3.1. Physical Characteristics of the Phytoplankton Plume

The satellite image of sea surface chlorophyll obtained on 14 October 2011 shows that the phytoplankton bloom developed north of the Crozet Islands up to 44°S (ca. 215 km distance offshore), flowed around the Crozet Plateau to the west, and finally expanded eastward (Figure 2). In Figure 2, we reported only surface currents that were averaged within the surface mixed layer (between 30 and 94 m depth) in order to compare with the radium data (samples collected at 7 m depth) and with the trajectory of the drifter (drogue centered at 30 m depth). The S-ADCP data collected along the South-North transect off Ile de la Possession show a zone of weak circulation between the Crozet Islands and 44°S, which agrees with the location of the Polar Frontal Zone (PFZ) [*Pollard et al*., 2007a]. Stronger eastward currents are observed with S-ADCP data between 42°S and 43°S, which may be associated with the SAF (Figure 1) [*Pollard et al*., 2007a]. The phytoplankton bloom was thus bounded northward and westward by the SAF.

Eleven stations were investigated across the phytoplankton plume off the Crozet Islands (Figure 2). All samples, except the northernmost sample, were collected south of the SAF in the SubAntarctic Surface Water (SASW) [*Ku and Lin*, 1976; *Orsi et al*., 1995]. According to the real-time chlorophyll satellite images, three stations were located in HNLC surface waters (i.e., below 0.5 mg m^{-3} on the chlorophyll map; stations A, C, and K). The other stations were located inside the chlorophyll plume (i.e., above 0.5 mg m^{-3} on the chlorophyll map; stations B, D, E, F, G, H, L, and M). The SST of stations located in HNLC waters was slightly lower (mean SST and SSS were 3.64 $\pm$ 0.19°C and 33.83, respectively) than the SST of stations located within the chlorophyll plume (mean SST and SSS were 4.31 $\pm$ 0.32°C and 33.86 $\pm$ 0.04, respectively). Station D displayed a SST slightly lower than that of stations located within the plume (3.93°C), suggesting that this station may be at the edge of the plume and likely under significant influence of the HNLC waters. Station A located north of the SAF displayed T-S characteristics different from all the other stations suggesting an influence of subtropical waters. Finally, the two samples collected on the beach of the Baie du Marin (stations I and J) displayed a SSS lower than that of samples collected offshore (30.560 and 31.552 for stations J and I, respectively).

The drifter that was deployed north of Ile de la Possession (Figure 2, magenta star) followed the shape of the chlorophyll plume. The drifter moved northward until the 10th day. Then, it flowed westward and reached its westernmost position on the 17th day before being swept eastward by the SAF. The drifter passed close to several stations on the northward transect (Figure 2).

3.2. Radium Activities

3.2.1. Long-Lived Radium Activities (^{228}Ra and ^{226}Ra)

The ^{226}Ra and ^{228}Ra activities reported here (Table 1) are comparable to values reported for the Southern Ocean [*Kaufman et al*., 1973; *Broecker et al*., 1976; *Ku and Lin*, 1976; *Hanfland*, 2002; *van Beek et al*., 2008]. ^{226}Ra activities in surface waters from the Southern Ocean are relatively high in comparison to surface waters of the Atlantic and Pacific Oceans [*Broecker et al*., 1967, 1976; *Chung*, 1974; *Ku and Lin*, 1976; *Chung and Craig*, 1980], because of the upwelling of deep waters that are enriched in ^{226}Ra at high latitudes [*Ku and Lin*, 1976]. Except for three low values, the ^{226}Ra activities reported here range from 10.0 to 14.5 dpm/100 L (Table 1 and Figure 3). In contrast, ^{228}Ra activities are especially low in the Southern Ocean [*Kaufman et al*., 1973]. Thus, the ^{228}Ra activities are often below the detection limit in open-ocean waters and only become significant near islands or the Antarctic continent [*Hanfland*, 2002; *Charette et al*., 2007; *van Beek et al*., 2008; *Dulaiova et al*., 2009; *Annett et al*., 2013]. The ^{228}Ra activities reported here are higher in the two samples collected at the beach of the Baie du Marin (Ile de la Possession) (Table 1 and Figure 3). The ^{228}Ra activities then decrease with increasing distance between the coast and 62 km offshore. Note, however, that the samples collected in HNLC waters outside of the chlorophyll plume sometimes exhibit relatively high values (e.g., station K).

3.2.2. Short-Lived Radium Activities (^{224}Ra and ^{223}Ra)

The ^{223}Ra and ^{224}Ra activities reported here (Table 1) are comparable to the scarce data reported in the literature for waters collected near islands located in the Southern Ocean [*Charette et al*., 2007; *Dulaiova et al*., 2009; *Annett et al*., 2013]. The highest short-lived radium activities are observed in samples I and J because they were collected in the shallow waters of the Baie du Marin. In addition, a river that discharges into the Baie du Marin as indicated by the salinity data may also contribute to the high radium activities. ^{223}Ra and ^{224}Ra activities then decrease with increasing distance from the source term (the Crozet Islands) due to radioactive decay and mixing. In the

© 2014. American Geophysical Union. All Rights Reserved.

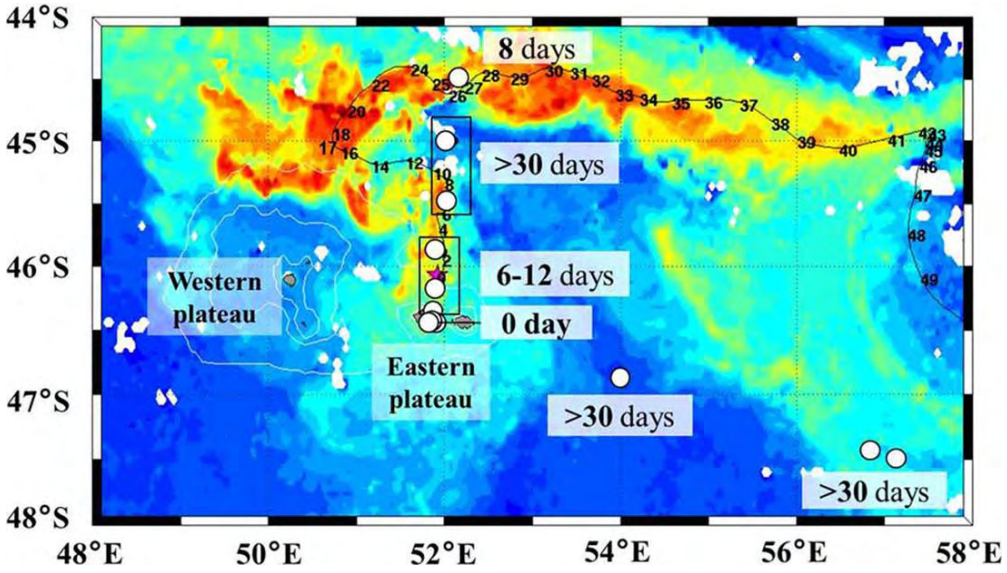


Figure 4. Apparent radium ages of surface waters derived from the $^{224}Ra/^{228}Ra$ ratios. The equivalent transit time of the drifter is reported in days along its trajectory. The magenta star shows the deployment location of the drifter.

middle of the Baie du Marin (station H), both the ^{224}Ra and ^{223}Ra activities have already decreased by a factor of 5. The $^{224}Ra/^{228}Ra$ and $^{224}Ra/^{223}Ra$ ratios, however, are in a narrow range at the three stations investigated in the bay (stations H, I, and J; Table 1). This suggests that mixing and not radioactive decay is the factor controlling the decrease in the activities within the Baie du Marin. Then the ^{224}Ra activity has decreased an another factor of 10 at station G that is located 12 km offshore. The ^{224}Ra activities remain relatively uniform between 12 km (station G) and 62 km (station E) offshore while on that latter section, a significant ^{223}Ra activity could be detected only at station F. North of 62 km offshore, both ^{223}Ra and ^{224}Ra activities are below the detection limit. However, although it was located around 200 km from Ile de la Possession, station B displays significant ^{223}Ra and ^{224}Ra activities. These higher activities are located within the chlorophyll plume that expanded eastward, and suggest the trace of waters that recently interacted with shelf sediments. The ^{223}Ra and ^{224}Ra activities observed at station B, however, are not accompanied by a significantly higher ^{228}Ra activity. Regarding the south-east transect, stations K, L, and M exhibit ^{223}Ra and ^{224}Ra activities below/or close to the detection limit (Figure 3).

3.3. Offshore Transport Between the Crozet Islands and the Open Ocean

3.3.1. Apparent Ages Derived From Radium Isotopes

The radium distribution along the coast-offshore transect can provide information on the time scales of the transport between the coast and offshore waters. First, the presence of ^{224}Ra and ^{223}Ra in offshore waters indicates that the waters have recently been in interaction with the sediments (<1 month for ^{224}Ra and <3 months for ^{223}Ra). More quantitatively, radium isotopes can be used to determine the apparent ages of surface waters. Apparent ages can be calculated from the $^{224}Ra/^{228}Ra$ ratios determined in each water sample as follows [*Moore*, 2000b; *Dulaiova and Burnett*, 2008; *Dulaiova et al.*, 2009]

$$t = \ln\left[\left(^{224}Ra/^{228}Ra\right)_i / \left(^{224}Ra/^{228}Ra\right)_{obs}\right] \left(\lambda_{224} - \lambda_{228}\right)^{-1} \quad (1)$$

where $(^{224}Ra/^{228}Ra)_i$ is the initial ratio, $(^{224}Ra/^{228}Ra)_{obs}$ is the ratio for a given water sample, and λ_{224} and λ_{228} are the decay constants of ^{224}Ra and ^{228}Ra, respectively. The $^{224}Ra/^{228}Ra$ (and $^{224}Ra/^{223}Ra$) ratios determined in samples collected in the Baie du Marin at stations I and J (beach) and H (middle of the bay) are in a close range (Table 1). For this reason, we used the mean of these ratios as the initial $^{224}Ra/^{228}Ra$ ratio. We assumed that all the surface water samples had the same initial ratio and that the distribution of radium activities was only affected by radioactive decay and mixing (Figure 4). When ^{223}Ra activities could be detected, apparent ages were also determined from the $^{224}Ra/^{223}Ra$ ratios using the same assumptions as described above (Table 1). Because of the relatively large uncertainties associated with several ^{223}Ra and

© 2014. American Geophysical Union. All Rights Reserved.

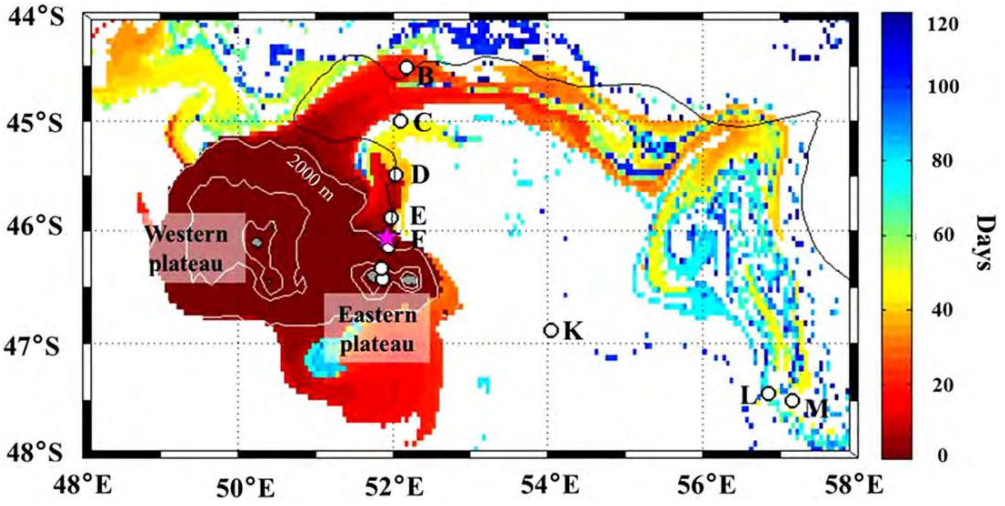


Figure 5. Ages of surface waters derived from the model based on altimetry data. Solid white lines mark the 200, 500, and 2000 m bathymetric contours. The initial age (age = 0) is considered for surface waters lying above the 2000 m isobath. White dots show the station locations.

^{224}Ra activities in open-ocean waters, the uncertainties associated with the apparent ages are also large (Table 1).

The ^{224}Ra activities that are below the detection limit at stations C, D, K, and L imply that surface waters at these stations have not been recently in contact with the sediments. For these samples, we reported "$>$ 30 days" in order to indicate that the geochemical signature of the water is old (Figure 4). In contrast, water samples displaying significant ^{224}Ra indicate a relatively recent interaction with shallow sediments or a recent input of ^{224}Ra. Apparent ages of samples collected between 12 and 62 km distance from Ile de la Possession (stations G, F, and E) are in a close range (6 $\pm$ 5 to 12 $\pm$ 4 days; Figure 4). The apparent age derived from the ^{224}Ra/^{223}Ra ratio at station F located 34 km off Ile de la Possession (14 $\pm$ 6 days) agrees with the age deduced from the ^{224}Ra/^{228}Ra ratio (9 $\pm$ 4 days). In contrast, although stations G and E displayed significant ^{224}Ra activities, no significant ^{223}Ra activities were determined in these samples (Table 1). The geochemical signature of waters collected at stations C and D is old considering that no significant ^{224}Ra and ^{223}Ra activities were determined in these samples. Finally, the apparent age determined using the ^{224}Ra/^{228}Ra ratio at station B, within the phytoplankton plume at ca. 214 km distance from Ile de la Possession, is 8 $\pm$ 8 days. The apparent age determined at station B using the ^{224}Ra/^{223}Ra ratio is slightly higher (21 $\pm$ 12 days) but both ages suggest a recent interaction with the shelf sediments.

3.3.2. Comparison of the Apparent Radium Ages With In Situ Data Derived From the Drifter

The apparent radium ages can be compared with the ages derived from the drifter that was deployed north of Ile de la Possession and that passed close to several stations investigated in this study (Figure 4). The drifter reached a distance of 62 km offshore (station E) 3 days after its deployment, which is on the same order of magnitude with the radium apparent age (6 $\pm$ 5 days). The drifter then reached the latitude of station D 7 days after it was released. The radium apparent age at station D is "$>$30 days." However, the T-S characteristics at station D suggested that this stations might be under significant influence of the HNLC waters that flow northward, which could explain why no significant ^{223}Ra and ^{224}Ra activities were detected at this station. Note also that the drifter was deployed north of our zero-age end-member used to estimate the apparent Ra ages (Figure 4), which results in an offset of a few days between the two estimates. For this reason, we also estimated the mean velocity along the northern section in order to better compare the two data sets. The mean northward velocity (and associated standard deviation) deduced from the drifter data for the first 10 days of the drift is 11.5 $\pm$ 6.1 cm s^{-1}. This value agrees with the velocity of 5–11 cm s^{-1} derived from the radium ages between the island and 62 km offshore.

© 2014. American Geophysical Union. All Rights Reserved.

The drifter reached station B 27 days after it was released (Figure 4), which agrees with the apparent radium age determined at this station using the $^{224}Ra/^{223}Ra$ ratio (21 ± 12 days). The apparent radium age determined using the $^{224}Ra/^{228}Ra$ ratio at this station is younger (8 ± 8 days). This latter apparent age is younger than (i) the drifter data and (ii) the stations located along the transect further south (D, E, and F). The transit time given by the drifter (27 days) suggests that the ^{224}Ra activity determined at station B could not originate from the eastern plateau, since the drifter transit time is more than seven times the ^{224}Ra half-life. The discrepancy between the two ages (drifter versus Ra isotopes) suggests that station B likely received a recent input of radium, which could not have come from the eastern plateau along the drifter pathway. The shallow sediments located north of the western Crozet Plateau (ca. 51°E; 45.5°S) likely supplied radium to the surface waters found at station B, thus yielding the young apparent age. If we assume that the initial $^{224}Ra/^{228}Ra$ ratio on the western plateau is similar to that of the eastern plateau, then this implies that the transit time of the waters between the western plateau and station B was around 8 days, which is in good agreement with the transit time given by the drifter between these two locations ($\Delta t = 27 - 17 = 10$ days; Figure 4). This pattern suggests that the shallow sediments of the western Crozet Plateau should be considered as a source of radium, iron, and other micronutrients, as well as the sediments from the eastern plateau. Because of the large error bar associated with the apparent age determined using the $^{224}Ra/^{223}Ra$ ratio, the value of (21 ± 12 days) does not contradict this scenario.

Twenty-five days later, the drifter reached 58°E–46.5°S (400 km southeast of the eastern plateau), close to stations L and M. These latter stations were investigated because they were located in the chlorophyll plume that expands eastward (Figure 4). However, ^{223}Ra and ^{224}Ra activities were not significant at these stations.

3.3.3. Apparent Ages Derived From an Altimetry-Based Lagrangian Model

The time scales taken by coastal surface waters to be advected offshore were also investigated using an altimetry-based Lagrangian model (Figure 5). The color bar indicates the time (number of days) elapsed since the water body left the 2000 m isobath. Note that the large standard deviations associated with the ages estimated with this Lagrangian advection model reflect the strong variability of the surface water ages in that area (Table 1). The distribution of the virtual drifters originating from the shelves of the Crozet Island is remarkably similar to the shape of the chlorophyll plume (Figures 2 and 5). There is also a good agreement between the model outputs and the drifter path (Figure 5). This observation highlights the key role played by surface horizontal transport in defining the extension of the spring-time chlorophyll plume. This pattern agrees with the conclusion of previous studies conducted in the region of the Crozet Islands [*Pollard et al*., 2007a] and in the Kerguelen region [*Mongin et al*., 2009].

Stations F, G, H, I, and J were located in the area delimited by the 2000 m isobath contour (i.e., within the area defined as the zero-age end-member). The white color in Figure 5 indicates areas that are located outside the numerical plume, suggesting that the maximum integration time of 120 days was reached at these locations (we reported "$>$120 days" in Table 1). Stations C, K, M, and A are located within this area. This pattern agrees with the apparent radium ages that also suggested an old geochemical signature for these waters (Figure 4).

The Lagrangian advection model shows two different paths of shelf-derived waters that flowed northward: one flow originating from the eastern Crozet Plateau and the other flow originating from the western Crozet Plateau. This pattern agrees with the conclusion derived from the distribution of the ^{224}Ra activities. The model confirmed transport between the shelf and offshore on the northern transect. The model suggests that station E (62 km) is reached after 9 ± 11 days and station D after 27 ± 15 days, which agrees with the apparent radium ages determined at these stations (6 ± 5 and >30 days, respectively). For station B, located in the northernmost extension of the plume, the model provides an age of 21 ± 2 days (Figure 5 and Table 1), which is the transport time of the water body that detached from the western plateau. Young apparent ages were also determined at station B using Ra isotopes considering the western plateau as a source term (8 ± 8 and 21 ± 12 days derived from the $^{224}Ra/^{228}Ra$ and $^{224}Ra/^{223}Ra$ ratios, respectively). The drifter data are also in agreement taking around 10 days to drift between the western plateau and station B (Figure 4). We conclude that there is a reasonably good agreement between the different methods, considering (i) the errors associated with each method and (ii) that the transit times were not investigated on exactly the same distances. Finally, the apparent age derived by the model for station L, located southeast

© 2014. American Geophysical Union. All Rights Reserved.

of the Crozet Islands, is 72 ± 8 days. With such a transit time, no remaining ^{223}Ra and ^{224}Ra are expected at these stations, which is also consistent with the apparent radium ages.

4. Conclusion

The use of three independent methods—including geochemical and physical methods—allowed us to validate each method (i.e., estimate of apparent ages using radium isotopes or using a satellite-derived transport model). When combined, the different methods allowed us to assess the rates and time scales for the offshore transport of surface waters and to give information on the origin of iron fertilization in this region of the Southern Ocean. The shelf-water contact ages derived from the radium isotopes and from the different physical methods (SVP Lagrangian drifter and satellite-derived transport model) are in relatively good agreement with each other and converged to the same conclusions. We showed that the Crozet Island phytoplankton plume is fed by two different flows of water that interacted with either the western plateau or the eastern plateau. Our data suggest a relatively fast offshore transport north of Ile de la Possession on the eastern plateau (60 km is reached within 1–2 weeks, which is equivalent to a velocity of 5–11 cm s^{-1}), while the transit time between the western plateau and station B is on the order of 8–21 days. The transport rates determined in this study can be used, for example, to better constrain (i) the response of the ecosystems (e.g., phytoplankton, bacteria) to the input of the iron released by the shelves and (ii) the kinetics of chemical reactions that take place during this transportation (e.g., release of iron associated particles into the dissolved phase).

Acknowledgments

The authors would like to thank Bernard Quéguiner, chief scientist of the KEOPS-2 cruise. We thank the captain and crew members of the R/V Marion Dufresne. We are especially grateful to Pierre Sangiardi (IPEV) who designed the pump that allowed us to collect surface water samples in this project. We are grateful to Sarah Nicholas and Rosemary Morrow for constructive discussions on the manuscript. We thank EDF for kindly allowing us to place our gamma detectors in the tunnel of Ferrières (Ariège, French Pyrénées). The altimeter and color/temperature products for the Kerguelen area were produced by Ssalto/Duacs (http://www.aviso.oceanobs.com/en/data/product-information/duacs/) and CLS (http://www.cls.fr/welcome_en.html) with support from CNES. We thank Laurent Testut for providing the data of the tidal model MOG2D. This work was funded by ANR (ANR-2010-BLAN-614), IPEV, and INSU/CNRS. The altimetry-based Lagrangian analysis is a contribution to the OSTST ALTIMECO project. We thank Bradley Moran, Editor, and the two anonymous reviewers for their constructive comments that allowed us to improve significantly the quality of the paper.

References

Annett, A. L., S. F. Henley, P. Van Beek, M. Souhaut, R. Ganeshram, H. J. Venables, M. P. Meredith, and W. Geibert (2013), Use of radium isotopes to estimate mixing rates and trace sediment inputs to surface waters in northern Marguerite Bay, Antarctic Peninsula, *Antarct. Sci.*, *25*, 445–456, doi:10.1017/S0954102012000892.

Banse, K. (1996), Low seasonality of low concentrations of surface chlorophyll in the subantarctic water ring: Underwater irradiance, iron, or grazing?, *Prog. Oceanogr.*, *37*(3–4), 241–291, doi:10.1016/S0079-6611(96)00006-7.

Blain, S., et al. (2001), A biogeochemical study of the island mass effect in the context of the iron hypothesis: Kerguelen Islands, Southern Ocean, *Deep Sea Res., Part I*, *48*(1), 163–187, doi:10.1016/S0967-0637(00)00047-9.

Blain, S., et al. (2007), Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean, *Nature*, *446*(7139), 1070–1074, doi:10.1038/nature05700.

Boyd, P. W. (2002), The role of iron in the biogeochemistry of the Southern Ocean and equatorial Pacific: A comparison of in situ iron enrichments, *Deep Sea Res., Part II*, *49*(9–10), 1803–1821, doi:10.1016/S0967-0645(02)00013-9.

Boyd, P. W., et al. (2000), A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization, *Nature*, *407*(6805), 695–702, doi:10.1038/35037500.

Broecker, W. S., Y. H. Li, and J. Cromwell (1967), Radium-226 and Radon-222: Concentration in Atlantic and Pacific Oceans, *Science*, *158*(3806), 1307–1310, doi:10.1126/science.158.3806.1307.

Broecker, W. S., J. Goddard, and J. L. Sarmiento (1976), The distribution of 226Ra in the Atlantic Ocean, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *32*(2), 220–235, doi:10.1016/0012-821X(76)90063-7.

Castrillejo, M., P. J. Statham, G. R. Fones, H. Planquette, F. Idrus, and K. Roberts (2013), Dissolved trace metals (Ni, Zn, Co, Cd, Pb, Al, and Mn) around the Crozet Islands, Southern Ocean, *J. Geophys. Res. Oceans*, *118*, 5188–5201, doi:10.1002/jgrc.20359.

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

Charette, M. A., M. E. Gonneea, P. J. Morris, P. Statham, G. Fones, H. Planquette, I. Salter, and A. N. Garabato (2007), Radium isotopes as tracers of iron sources fueling a Southern Ocean phytoplankton bloom, *Deep Sea Res., Part II*, *54*(18–20), 1989–1998, doi:10.1016/j.dsr2.2007.06.003.

Chung, Y.-C. (1974), Radium-226 and Ra-Ba relationships in Antarctic and Pacific waters, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *23*(1), 125–135, doi:10.1016/0012-821X(74)90039-9.

Chung, Y.-C., and H. Craig (1980), 226Ra in the Pacific Ocean, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *49*(2), 267–292, doi:10.1016/0012-821X(80)90072-2.

Coale, K. H., et al. (1996), A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean, *Nature*, *383*(6600), 495–501, doi:10.1038/383495a0.

De Baar, H. J. W., J. T. M. de Jong, D. C. E. Bakker, B. M. Löscher, C. Veth, U. Bathmann, and V. Smetacek (1995), Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean, *Nature*, *373*(6513), 412–415, doi:10.1038/373412a0.

Dibarboure, G., M.-I. Pujol, F. Briol, P. Y. L. Traon, G. Larnicol, N. Picot, F. Mertz, and M. Ablain (2011), Jason-2 in DUACS: Updated system description, first tandem results and impact on processing and products, *Mar. Geod.*, *34*(3–4), 214–241, doi:10.1080/01490419.2011.584826.

Dulaiova, H., and W. C. Burnett (2008), Evaluation of the flushing rates of Apalachicola Bay, Florida via natural geochemical tracers, *Mar. Chem.*, *109*(3–4), 395–408.

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 Biogeochem. Cycles*, *23*, GB4014, doi:10.1029/2008GB003406.

Emery, W. J., and J. Meincke (1986), Global water masses: Summary and review, *Oceanol. Acta*, *9*(4), 383–391.

Frost, B. W. (1991), The role of grazing in nutrient-rich areas of the open sea, *Am. Soc. Limnol. Oceanogr.*, *36*(8), 1616–1630.

Garcia-Solsona, E., J. Garcia-Orellana, P. Masqué, and H. Dulaiova (2008), Uncertainties associated with 223Ra and 224Ra measurements in water via a Delayed Coincidence Counter (RaDeCC), *Mar. Chem.*, *109*(3–4), 198–219, doi:10.1016/j.marchem.2007.11.006.

© 2014. American Geophysical Union. All Rights Reserved.

Hanfland, C. (2002), Radium-226 and Radium-228 in the Atlantic Sector of the Southern Ocean, thesis, Alfred Wegener Inst., Bremerhaven, Germany.
Kaufman, A., R. M. Trier, W. S. Broecker, and H. W. Feely (1973), Distribution of 228Ra in the world ocean, *J. Geophys. Res.*, *78*(36), 8827–8848, doi:10.1029/JC078i036p08827.
Korb, R. E., and M. Whitehouse (2004), Contrasting primary production regimes around South Georgia, Southern Ocean: Large blooms versus high nutrient, low chlorophyll waters, *Deep Sea Res., Part I*, *51*(5), 721–738, doi:10.1016/j.dsr.2004.02.006.
Korb, R. E., M. J. Whitehouse, and P. Ward (2004), SeaWiFS in the southern ocean: Spatial and temporal variability in phytoplankton biomass around South Georgia, *Deep Sea Res., Part II*, *51*(1–3), 99–116, doi:10.1016/j.dsr2.2003.04.002.
Ku, T.-L., and M.-C. Lin (1976), 226Ra distribution in the Antarctic Ocean, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *32*(2), 236–248, doi:10.1016/0012-821X(76)90064-9.
Lucas, M., S. Seeyave, R. Sanders, C. Mark Moore, R. Williamson, and M. Stinchcombe (2007), Nitrogen uptake responses to a naturally Fe-fertilised phytoplankton bloom during the 2004/2005 CROZEX study, *Deep Sea Res., Part II*, *54*(18–20), 2138–2173.
Maraldi, C., B. Galton-Fenzi, F. Lyard, L. Testut, and R. Coleman (2007), Barotropic tides of the Southern Indian Ocean and the Amery Ice Shelf cavity, *Geophys. Res. Lett.*, *34*, L18602, doi:10.1029/2007GL030900.
Martin, J. H., S. E. Fitzwater, and R. M. Gordon (1990), Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters, *Global Biogeochem. Cycles*, *4*(1), 5–12, doi:10.1029/GB004i001p00005.
Mitchell, B. G., E. A. Brody, O. Holm-Hansen, C. McClain, and J. Bishop (1991), Light limitation of phytoplankton biomass and macronutrient utilization in the Southern Ocean, *Limnol. Oceanogr.*, *36*(8), 1662–1677.
Mongin, M. M., E. R. Abraham, and T. W. Trull (2009), Winter advection of iron can explain the summer phytoplankton bloom that extends 1000 km downstream of the Kerguelen Plateau in the Southern Ocean, *J. Mar. Res.*, *67*(2), 225–237, doi:10.1357/002224009789051218.
Moore, W. S. (2000a), Ages of continental shelf waters determined from 223Ra and 224Ra, *J. Geophys. Res.*, *105*(C9), 22,117–22,122, doi:10.1029/1999JC000289.
Moore, W. S. (2000b), Determining coastal mixing rates using radium isotopes, *Cont. Shelf Res.*, *20*(15), 1993–2007, doi:10.1016/S0278-4343(00)00054-6.
Moore, W. S. (2008), Fifteen years experience in measuring 224Ra and 223Ra by delayed-coincidence counting, *Mar. Chem.*, *109*(3–4), 188–197, doi:10.1016/j.marchem.2007.06.015.
Moore, W. S., and R. Arnold (1996), Measurement of 223Ra and 224Ra in coastal waters using a delayed coincidence counter, *J. Geophys. Res. 101*(C1), 1321–1329, doi:10.1029/95JC03139.
Orsi, A. H., T. Whitworth III, and W. D. Nowlin Jr. (1995), On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current, *Deep Sea Res., Part I*, *42*(5), 641–673, doi:10.1016/0967-0637(95)00021-W.
Planquette, H., et al. (2007), Dissolved iron in the vicinity of the Crozet Islands, Southern Ocean, *Deep Sea Res., Part II*, *54*(18–20), 1999–2019, doi:10.1016/j.dsr2.2007.06.019.
Pollard, R., M. Lucas, and J. Read (2002), Physical controls on biogeochemical zonation in the Southern Ocean, *Deep Sea Res., Part II*, *49*(16), 3289–3305, doi:10.1016/S0967-0645(02)00084-X.
Pollard, R., R. Sanders, M. Lucas, and P. Statham (2007a), The Crozet Natural Iron Bloom and Export Experiment (CROZEX), *Deep Sea Res., Part II*, *54*(18–20), 1905–1914, doi:10.1016/j.dsr2.2007.07.023.
Pollard, R. T., and J. F. Read (2001), Circulation pathways and transports of the Southern Ocean in the vicinity of the Southwest Indian Ridge, *J. Geophys. Res.*, *106*(C2), 2881–2898, doi:10.1029/2000JC900090.
Pollard, R. T., H. J. Venables, J. F. Read, and J. T. Allen (2007b), Large-scale circulation around the Crozet Plateau controls an annual phytoplankton bloom in the Crozet Basin, *Deep Sea Res., Part II*, *54*(18–20), 1915–1929, doi:10.1016/j.dsr2.2007.06.012.
Seeyave, S., M. I. Lucas, C. M. Moore, and A. J. Poulton (2007), Phytoplankton productivity and community structure in the vicinity of the Crozet Plateau during austral summer 2004/2005, *Deep Sea Res., Part II*, *54*(18–20), 2020–2044, doi:10.1016/j.dsr2.2007.06.010.
van Beek, P., M. Bourquin, J.-L. Reyss, M. Souhaut, M. A. Charette, and C. Jeandel (2008), Radium isotopes to investigate the water mass pathways on the Kerguelen Plateau (Southern Ocean), *Deep Sea Res., Part II*, *55*(5–7), 622–637, doi:10.1016/j.dsr2.2007.12.025.
van Beek, P., M. Souhaut, and J.-L. Reyss (2010), Measuring the radium quartet (228Ra, 226Ra, 224Ra, 223Ra) in seawater samples using gamma spectrometry, *J. Environ. Radioactiv.*, *101*(7), 521–529, doi:10.1016/j.jenvrad.2009.12.002.
van Beek, P., M. Souhaut, B. Lansard, M. Bourquin, J.-L. Reyss, P. von Ballmoos, and P. Jean (2013), LAFARA: A new underground laboratory in the French Pyrenees for ultra low-level gamma-ray spectrometry, *J. Environ. Radioactiv.*, *116*, 152–158, doi:10.1016/j.jenvrad.2012.10.002.
Venables, H. J., R. T. Pollard, and E. E. Popova (2007), Physical conditions controlling the development of a regular phytoplankton bloom north of the Crozet Plateau, Southern Ocean, *Deep Sea Res., Part II*, *54*(18–20), 1949–1965, doi:10.1016/j.dsr2.2007.06.014.

© 2014. American Geophysical Union. All Rights Reserved.

4.3 Etude du bloom phytoplanctonique de Kerguelen

4.3.1 *Article : Use of Ra isotopes to deduce rapid transfer of sediment-derived inputs off Kerguelen*

Résumé de l'article

L'Océan Austral est connu pour être une des plus grandes régions de type HNLC ("high-nutrient, low-chlorophyll") de l'océan mondial à cause de la limitation par le fer. Cependant, un large bloom phytoplanctonique se développe en aval des îles Kerguelen, un bloom qui est en partie alimenté par un apport de fer délivré par les sédiments déposés sur les marges continentales. Dans le cadre du projet KEOPS-2, nous avons utilisé les isotopes du radium (^{224}Ra, $T_{1/2}$=3.66 j ; ^{223}Ra, $T_{1/2}$=11.4 j ;^{228}Ra, $T_{1/2}$=5.75 a) comme traceur afin de fournir des informations sur l'origine de la fertilisation en fer, sur le transfert de ce fer vers les eaux du large et sur la cinétique de ce transport.

Des activités significatives en ^{224}Ra et ^{223}Ra ont été mesurées à proximité des îles Kerguelen, en accord avec les courtes périodes radioactives de ces isotopes. Des activités significatives en ^{224}Ra et ^{223}Ra ont également été détectées jusqu'à 200 km en aval des îles et de manière plus inattendue, dans les eaux du large au sud du Front Polaire. Par conséquent, ces informations indiquent clairement (i) que les apports depuis les sédiments sont rapidement transférés vers les eaux du large (sur une échelle de temps de l'ordre de quelques jours à quelques semaines) et (ii) que le Front Polaire n'est pas une barrière physique pour les éléments chimiques délivrés par les sédiments du plateau des Kerguelen. L'ensemble des données radium suggère que le fer ainsi que les autres micronutriments délivrés par les marges des îles Kerguelen peuvent contribuer à alimenter le bloom phytoplanctonique en aval des îles, malgré la présence du Front Polaire. Cependant, la distribution hétérogène des activités ^{224}Ra et ^{223}Ra dans les eaux de surface suggère que ce mécanisme d'approvisionnement du bloom phytoplanctonique à travers le front n'est pas un processus continu mais plutôt un processus variable dans l'espace et le temps.

Référence de l'article : Sanial, V., van Beek, P., Lansard, B., Souhaut, M., Kestenare, E., d' Ovidio, F., Zhou, M. and Blain, S. : Use of Ra isotopes to deduce rapid transfer of sediment-derived inputs off Kerguelen, *Biogeosciences*, 12(5), 1415–1430, doi :10.5194/bg-12-1415-2015, 2015.

Biogeosciences, 12, 1415–1430, 2015
www.biogeosciences.net/12/1415/2015/
doi:10.5194/bg-12-1415-2015
© Author(s) 2015. CC Attribution 3.0 License.



Biogeosciences Open Access

Use of Ra isotopes to deduce rapid transfer of sediment-derived inputs off Kerguelen

V. Sanial[1], P. van Beek[1], B. Lansard[1,2], M. Souhaut[1], E. Kestenare[1], F. d'Ovidio[3], M. Zhou[4], and S. Blain[5,6]

[1]LEGOS, Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales, (CNRS-CNES-IRD-UPS), Observatoire Midi Pyrénées, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France
[2]LSCE, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (IPSL-CEA-CNRS-UVSQ-IPSL), avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette, France
[3]Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, LOCEAN-IPSL, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France
[4]Department of Environment Earth and Ocean Sciences, University of Massachusetts Boston, Boston, Massachusetts, USA
[5]Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR7621, Laboratoire d'Océanographie Microbienne, Observatoire Océanologie, 66650 Banyuls/mer, France
[6]CNRS, UMR7621, Laboratoire d'Océanologie Microbienne, Observatoire Océanologie, 66650 Banyuls/mer, France

Correspondence to: V. Sanial (virginie.sanial@legos.obs-mip.fr)

Received: 5 September 2014 – Published in Biogeosciences Discuss.: 1 October 2014
Revised: 12 January 2015 – Accepted: 13 January 2015 – Published: 5 March 2015

Abstract. The Southern Ocean is known to be the largest high-nutrient, low-chlorophyll (HNLC) region of the global ocean due to iron limitation. However, a large phytoplankton bloom develops annually downstream of the Kerguelen Islands, a bloom which is sustained partly by iron released from the sediments deposited onto the shelves. In the framework of the KEOPS-2 project, we used radium isotopes (^{224}Ra, $T_{1/2} = 3.66$ d; ^{223}Ra, $T_{1/2} = 11.4$ d; ^{228}Ra, $T_{1/2} = 5.75$ yr) to provide information on the origin of iron fertilization and on the timescales of the transfer of sediment-derived inputs (including iron and other micronutrients) towards offshore waters. Significant ^{224}Ra and ^{223}Ra activities were found in the near vicinity of the Kerguelen Islands, in agreement with the short half-lives of these isotopes. Significant ^{224}Ra and ^{223}Ra activities were also detected up to 200 km downstream of the islands and more unexpectedly in offshore waters south of the polar front. These observations thus clearly indicate (i) that the sediment-derived inputs are rapidly transferred towards offshore waters (on timescales on the order of several days up to several weeks) and (ii) that the polar front is not a physical barrier for the chemical elements released from the sediments of the Kerguelen Plateau. The Ra data set suggests that iron and other micronutrients released by the shelves of the Kerguelen Islands may contribute to fueling the phytoplankton bloom downstream of the islands, despite the presence of the polar front. However, the heterogeneous distribution of the ^{224}Ra and ^{223}Ra activities in surface waters suggests that this supply across the front is not a continuous process but rather a process that is highly variable in space and time.

1 Introduction

The Southern Ocean is recognized as the major high-nutrient, low-chlorophyll (HNLC) region of the global ocean. Despite high nutrient concentrations, the phytoplankton growth was shown to be limited by the very low iron concentrations in surface waters of the Southern Ocean (De Baar et al., 1995; Martin et al., 1990). Dissolved iron is, however, supplied to the surface waters in several locations of the Southern Ocean where iron is released by the shelf sediments, but this natural iron fertilization remains spatially limited (Tagliabue et al., 2014). Consequently, high phytoplankton biomass can be found offshore the Antarctic continental shelf (Arrigo et al., 2008; Moore and Abbott, 2002) or in the vicinity of subantarctic islands (Blain et al., 2001; Korb et al., 2004; Pollard et al., 2007).

One of the largest phytoplankton blooms is observed offshore of the Kerguelen Islands, in the Indian sector of the

Southern Ocean (Blain et al., 2001). This phytoplankton bloom extends more than 1000 km downstream of the Kerguelen Islands and shows two main features: (i) a plume that extends northeast from the islands and north of the polar front (PF) that shows high mesoscale and temporal variability, and (ii) a larger bloom to the southeast of the islands and south of the PF (Blain et al., 2001, 2007). The two areas are separated by a narrow band of relatively low chlorophyll concentration associated with the PF that follows the inner shelf edge between 200 and 500 m isobaths (Park and Gamberoni, 1997; Park et al., 1998b). While Park et al. (2008a) suggest that the northward geostrophic flow associated with the PF may possibly block any southward penetration of lithogenic inputs released by the Kerguelen Islands, the numerous eddies and meanders formed along the PF may contribute to transport of chemical elements between the northern Kerguelen Plateau and offshore waters.

The KEOPS-2 (KErguelen Ocean and Plateau compared Study) project aimed at understanding the circulation patterns off the Kerguelen Islands and the mechanisms of iron fertilization in that area. The KEOPS-2 cruise was conducted during austral spring 2011 to the east of the Kerguelen Islands. Natural radio-tracers such as radium isotopes (^{223}Ra, $T_{1/2} = 11.4$ d; ^{224}Ra, $T_{1/2} = 3.66$ d; ^{228}Ra, $T_{1/2} = 5.75$ yr) have already been proved to be powerful tools to track the origin and fate of chemical elements – including iron and other micronutrients – which are released by the sediments deposited on the shelves (Annett et al., 2013; van Beek et al., 2008; Charette et al., 2007; Dulaiova et al., 2009; Sanial et al., 2014). In this work, we refer to these latter inputs as "sediment-derived inputs". Radium isotopes are produced by the decay of particle-bound thorium isotopes in the sediments and are delivered to the open ocean by diffusion and advection processes. Thus, a water mass that interacts with shelf sediments is potentially enriched in radium and in other elements that also diffuse out of the sediments (e.g., iron and other micronutrients). While iron may then be removed from the water column by biotic or abiotic processes, radium behaves as a conservative tracer. Radium is only affected by radioactive decay and mixing in such a way that the water body keeps the signature of its contact with the sediments. The radium signature of a given water mass may then be transferred by diffusion and advection towards offshore waters. The presence of significant Ra activities in offshore waters thus indicates that the water body has interacted with shallow sediments. Alternatively, vertical mixing may also transport Ra towards surface waters. Because radium isotopes decay, they can be used as chronometers to estimate the time elapsed since the water body left the shelf, which in turn gives information on how quickly the microelements released by the shallow sediments may be transferred to offshore waters (Moore, 2000). In this work, we examined the distribution of ^{223}Ra, ^{224}Ra and ^{228}Ra in surface waters downstream of the Kerguelen Islands in order (i) to investigate the origin and dispersion of the sediment-derived inputs, including iron, and (ii) to determine the apparent ages of offshore waters that provide information on the timescales of the transfer of water and associated chemical elements between the shelves and offshore waters. In addition to the Ra distribution in surface waters, we report several vertical profiles of ^{223}Ra, ^{224}Ra and ^{228}Ra that provide constraints on the vertical transport of chemical elements associated with vertical mixing.

2 Material and methods

2.1 The KEOPS-2 project

The KEOPS-2 cruise took place east of the Kerguelen Islands (northern Kerguelen Plateau) between 14 October and 23 November 2011 onboard the R/V *Marion Dufresne* (IPEV: Institut Polaire Français – Paul Emile Victor; TAAF: Terres Australes et Antarctiques Francaises). The KEOPS-2 project was designed to study the mechanisms of natural iron fertilization downstream of the Kerguelen Islands and its impact on ecosystems and biogeochemical cycles. The KEOPS-2 project was labeled as a GEOTRACES process study and followed up a first KEOPS project conducted in 2005 in the area of the southern Kerguelen Plateau (Blain et al., 2007).

2.2 Study area

The Kerguelen Plateau, located in the Indian sector of the Southern Ocean, constitutes one of the few physical barriers for the eastward-flowing Antarctic Circumpolar Current (ACC). Various studies provide a detailed description of the general ocean circulation patterns around the Kerguelen Plateau (Charrassin et al., 2004; Park and Gambéroni, 1995; Park et al., 1998, 2008b, 2009). An important oceanographic feature of the area is the presence of the PF, which is commonly characterized by the northernmost position of a subsurface temperature minimum bounded by the 2 °C isotherm (Belkin and Gordon, 1996; Park and Gamberoni, 1997; Park et al., 1993). A strong eastward current associated with this front is deflected to the north at 71° E following the eastern shelf slope of the Kerguelen Plateau between the 200 and 500 m isobaths and forms a cyclonic meander that turns southward at 75° E (Belkin and Gordon, 1996; Orsi et al., 1995; Park and Gamberoni, 1997; Park et al., 1993; Pollard et al., 2002). Numerous eddies are generated along the PF to the east of the Kerguelen Plateau that can, in some cases, be identified on the satellite composite images of sea surface chlorophyll. The locations of the stations investigated in this study are shown in Fig. 1.

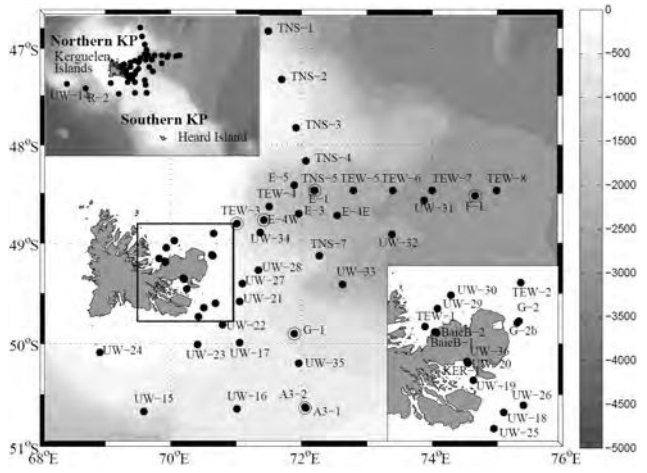


Figure 1. Location of stations investigated for Ra analysis. Solid circles represent surface seawater samples. Circles show the locations where vertical profiles were made. KP is the abbreviation for Kerguelen Plateau. Gray shading represents depth in meters.

2.3 Radium data

2.3.1 Sample collection

Surface seawater samples were collected at 7 m depth using a clean pump specially designed by IPEV for the KEOPS-2 cruise. Large volumes of surface seawater were collected (250–900 L) and stored in large plastic tanks. We used a CTD (SBE-19plus, Sea-Bird®) and a rosette system equipped with 22×12 L Niskin bottles to collect seawater samples from various depths throughout the water column. Three samples were also collected directly on two beaches of the Kerguelen Islands (Baie du Morbihan: samples KER-1; Baie des Baleiniers: samples BaieB-1 and BaieB-2). Seawater samples were then passed by gravity through PVC cartridges filled with "Mn fibers" (MnO_2-impregnated acrylic fiber) following Moore (2008). The flow rate was fixed at $\leq 0.5\,\mathrm{L\,min^{-1}}$ to provide 100 % extraction efficiency (Moore, 2008; van Beek et al., 2010). The Mn fibers were then rinsed with Milli-Q water and partially dried before analysis.

2.3.2 Sample analysis

The Mn fibers were analyzed using a radium delayed coincidence counter (RaDeCC; Charette et al., 2001; Moore and Arnold, 1996; Moore, 2008). Three counting sessions are necessary to determine both excess ^{224}Ra and excess ^{223}Ra activities in the samples. The first counting was performed onboard the research vessel during the cruise and provides the total ^{224}Ra and ^{223}Ra activities. The Mn fibers were analyzed again 3 weeks after sampling to determine the ^{224}Ra activities supported by ^{228}Th and then after 3 months to determine the ^{223}Ra activities supported by ^{227}Ac (Moore, 2000). The ^{224}Ra activities are corrected for the ^{224}Ra supported by ^{228}Th and the ^{223}Ra activities are corrected for the ^{223}Ra supported by ^{227}Ac. The ^{224}Ra and ^{223}Ra activities discussed hereafter thus refer to these excess ^{224}Ra and ^{223}Ra activities. Uncertainties for both isotopes were calculated following Garcia-Solsona et al. (2008) and were reported with a 1σ confidence interval.

Activities of ^{228}Ra were then determined using the low-background gamma detectors placed at the LAFARA underground laboratory in the French Pyrénées (van Beek et al., 2010, 2013). Mn fibers were either ashed at 820 °C for 16 h (Charette et al., 2001) and analyzed using a well-type germanium detector or compressed and analyzed using a semi-planar detector. Cross-calibrations between the two detectors were made to avoid any bias in the determination of the Ra activities. Each sample was analyzed for ca. 120 h to allow for the quantification of the low ^{228}Ra activities present in Southern Ocean waters (Kaufman et al., 1973). ^{228}Ra activities were determined using ^{228}Ac peaks (338, 911 and 969 keV). All radium activities are reported in disintegration per minute per 100 L of seawater (dpm $100\,\mathrm{L^{-1}}$). The uncertainties reported for gamma counting consist in the error associated with counting statistics (1σ).

2.4 Physical data

2.4.1 Color data

High-resolution maps ($1/25° \times 1/25°$) of chlorophyll concentration ($\mathrm{mg\,m^{-3}}$) were constructed by a 10-day weighted mean of MODIS and MERIS measurements. These satellite products were delivered 3 times a week in near-real time during the cruise from Ssalto/Duacs and CLS (Collecte Localisation Satellites, Toulouse, France) with support from CNES (Centre National d'Etudes Spatiales, France). These images were used to define the sampling strategy in the investigated area.

2.4.2 Surface drifters

Drifters provided by the US National Ocean and Atmospheric Administration (NOAA) Global Drifter Program (GDP) were also released. The drogue is centered at 30 m depth. These drifters thus provide information on the mean currents in the surface mixed layer and on the dispersion of water masses due to eddy activities. Successive positions of the drifter were transmitted to the R/V *Marion Dufresne* four times a day by the NOAA GDP center. The time-irregular positions of the drifter were interpolated into a regular time step of 12 min and a low-pass filter of 48 h was then applied to filter all tidal currents and inertial oscillations.

2.4.3 Lagrangian particle analysis

The Lagrangian particle analysis was based on total surface currents, which are the sum of the absolute geostrophic

currents (deduced from altimeter product) and Ekman currents (daily mean). The Ekman component is deduced from the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) wind stress analysis applying a regional Ekman model, specifically adjusted for the Kerguelen area. The altimeter current products were produced by Ssalto/Duacs and distributed by AVISO, with support from CNES. Total surface currents were delivered every day with a $1/8° \times 1/8°$ resolution. Details of the mapping technique are given by Dibarboure et al. (2011).

2.4.4 Lagrangian model

The altimetry-derived velocities providing the geostrophic mesoscale velocity at the ocean surface were analyzed in near-real time with a Lagrangian model. This model was inspired by Mongin et al. (2009), who reconstructed the extension of the Kerguelen chlorophyll plume with a transport scheme based on altimetry. The model created thousands of virtual surface drifters released on the shelf break of Kerguelen (2000 m isobaths; apparent age$= 0$). The trajectories were constructed by backward-in-time integration of the altimetric velocity field and were stopped when a hit over the Kerguelen shelf break was detected (indicating a trajectory coming from the shelf) or when a maximum integration time – set to 120 days – was reached (indicating no interaction with the shelf on the past 120 days). This model was applied successfully by Sanial et al. (2014) to highlight the key role played by surface horizontal transport in defining the extension of the springtime chlorophyll plume in the Crozet area.

3 Results

3.1 Hydrological context during the KEOPS-2 cruise

The KEOPS-2 cruise lasted almost 2 months (October–November 2011). During that period, the phytoplankton bloom developed off the Kerguelen Islands (Fig. 2). The satellite composite images of sea surface chlorophyll reveal a complex shape of the phytoplankton bloom that may be associated with the complex hydrography of the area. A high concentration of chlorophyll first appeared close to the Kerguelen Islands (October 2011) before spreading out in offshore waters until covering a large part of the study area at the end of November 2011. East of the Kerguelen Islands, a narrow band of low chlorophyll concentration is associated with the northward branch of the PF that splits the phytoplankton bloom into two parts.

The PF also delimits two surface water masses characterized by a strong contrast in temperature and salinity; the Antarctic Surface Water (AASW) is located south of the PF, and the Subantarctic Surface Water (SASW) is located north of the PF (Emery and Meincke, 1986). The potential-temperature–salinity diagrams of the water masses investigated in this study are shown in Fig. 3. The SASW is identified only at station F-L, suggesting that this station is located north of the PF. The Winter Water (WW), a typical feature of the Antarctic zone, is the winter remnant of the Antarctic Surface Water characterized by a subsurface temperature minimum layer around 200 m depth (Park et al., 1998a, 2008b, 2014). The WW is found on all the vertical profiles reported here except for station F-L, thus confirming its location north of the PF. Below the WW, three water masses can be identified: the Upper Circumpolar Deep Water (UCDW), the Lower Circumpolar Deep Water (LCDW) and the Antarctic Bottom Water (AABW) (Park et al., 1993, 2008b). Note that the AABW is only found on the F-L profile (commonly observed below 2600 m in this area; Park et al., 2008b).

3.2 Radium distribution in surface waters

The radium activities reported in this study are shown in Table 1 and fall in the range of previous radium data reported for surface waters near islands of the Southern Ocean (Annett et al., 2013; Charette et al., 2007; Dulaiova et al., 2009; Hanfland, 2002; Kaufman et al., 1973; Sanial et al., 2014; van Beek et al., 2008). The highest ^{223}Ra, ^{224}Ra and ^{228}Ra activities are found in seawater samples collected at shallow stations near the Kerguelen Islands (bathymetry < 200 m; Fig. 4). The radium activities then gradually decrease offshore. Several samples, however, display significant ^{224}Ra activities in samples collected offshore (Fig. 4a): stations UW-21-23-34 and TEW-7 located along the PF; stations UW-32, E-1 and TEW-5 south of the PF; and station TNS-1 north of the PF. A greater number of offshore stations exhibit significant ^{223}Ra activities, which agrees with the longer half-life of the ^{223}Ra isotope (Fig. 4b). The stations displaying significant ^{224}Ra activities also display significant ^{223}Ra activities. The radium activities are especially high at station TNS-2, located north of the PF, and at stations E-1 and G-1, located south of the PF. Station G-2 was visited twice and showed high ^{223}Ra and ^{224}Ra activities on both visits. Station A3 located on the southern Kerguelen Plateau was also visited twice. Significant ^{223}Ra and ^{224}Ra activities were determined in the water sample collected at station A3-1 during the first visit at station A3 (note, however, that these activities are low) but were both below the detection limit at station A3-2 (second visit at station A3). In contrast, the ^{228}Ra activities are similar for the two visits to A3 (Table 1). All surface samples display significant ^{228}Ra activities up to ca. 300 km offshore from the Kerguelen Islands (i.e., station TEW-8). Relatively high values are observed at stations TNS-2 and UW-32, located north and south of the PF, respectively (Fig. 4c). Station R-2, which was chosen as the reference station for typical HNLC waters east of the Kerguelen Islands, shows significant ^{223}Ra, ^{224}Ra and ^{228}Ra activities in surface waters.

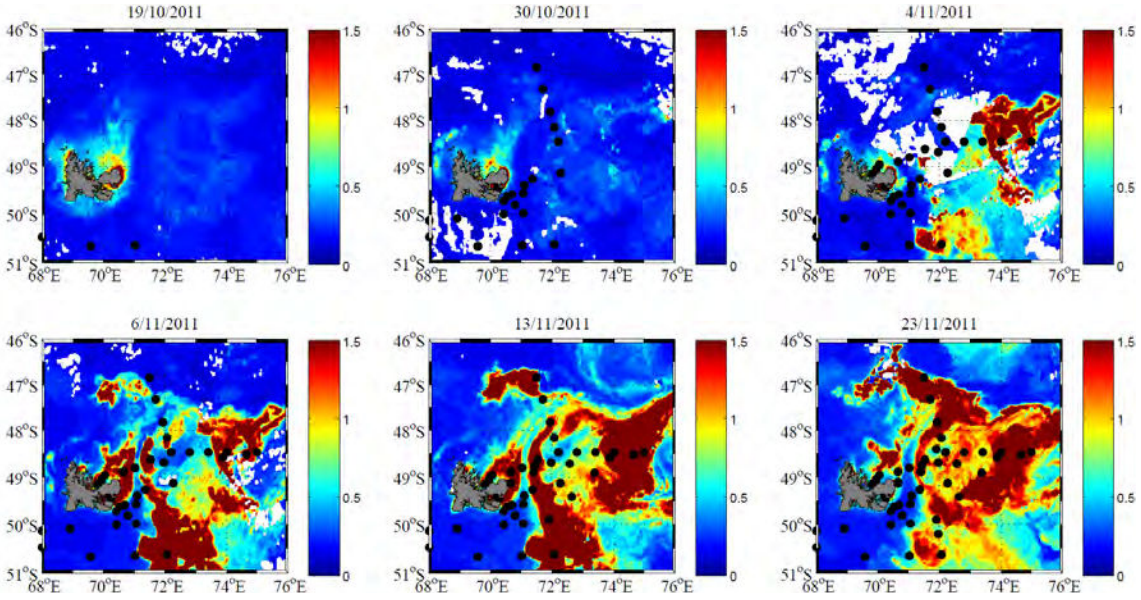


Figure 2. Satellite composite images of sea surface chlorophyll *a* (mg m^{-3}) at successive dates between the beginning of the KEOPS-2 cruise (19 October 2011) and the end of the cruise (23 November 2011). The locations of the water samples collected for radium analysis within the different time intervals are also reported (solid circles).

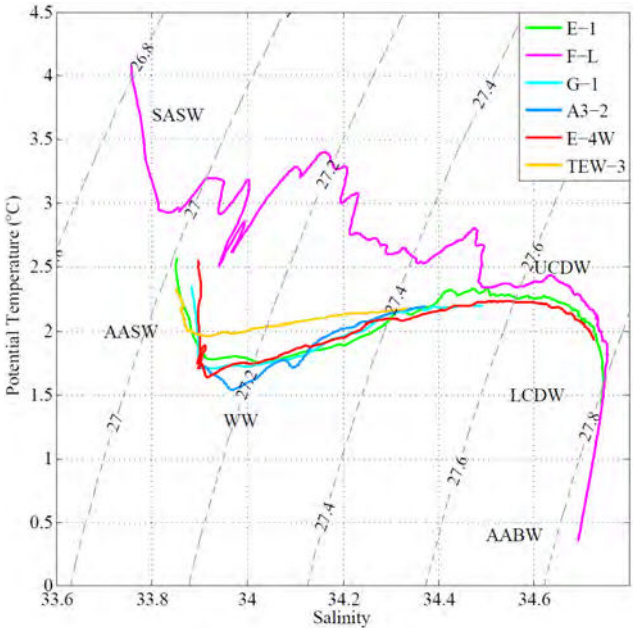


Figure 3. Potential-temperature–salinity diagrams at stations where radium analyses were performed. The main water masses are reported on the figure: Antarctic Surface Water (AASW), Subantarctic Surface Water (SASW), Winter Water (WW), Upper Circumpolar Deep Water (UCDW), Lower Circumpolar Deep Water (LCDW) and Antarctic Bottom Water (AABW).

3.3 Vertical distribution of Ra isotopes

The study of the vertical distribution of Ra isotopes allows us to provide constraints on the vertical transport of Ra associated with vertical mixing. Consequently, these profiles help us to define the origin of the Ra enrichments observed in surface waters off the Kerguelen Islands (lateral versus vertical supply of Ra). The major water masses identified with the potential-temperature–salinity diagrams throughout the water column are reported for each profile. The shallow Ra profiles (stations TEW-3, G-1 and A3-2) are shown in Fig. 5 and the deep profiles (stations F-L, E-4W and E-1) are shown in Fig. 6.

The ^{223}Ra and ^{224}Ra activities are usually higher in samples collected near the seafloor and are below the detection limit at intermediate depths (Table 2; Figs. 5 and 6). Significant ^{223}Ra and ^{224}Ra activities are observed in surface and/or subsurface waters several kilometers offshore from the islands, in particular at stations G-1 and E-1, located south of the PF, and at station F-L, located north of the PF. The vertical profiles of ^{223}Ra and ^{224}Ra are quite unique at station F-L. Although (i) this station is located far from the Kerguelen Islands and (ii) the bottom is at 2670 m depth, the ^{223}Ra and ^{224}Ra activities are relatively high throughout the water column (Fig. 6). Significant ^{228}Ra activities were found in the different water columns investigated in this study. The ^{228}Ra activities at stations TEW-3 and G-1 are relatively high and uniform throughout the water column. The ^{228}Ra activities at station A3 are uniform in the upper 250 m and then increase with increasing water depth. The vertical ^{228}Ra profiles at the deep stations (F-L, E-1 and E-4W) exhibit an in-

Table 1. Dissolved ^{223}Ra, ^{224}Ra and ^{228}Ra activities determined in surface samples collected off the Kerguelen Islands. The ^{223}Ra and ^{224}Ra activities are excess radium activities (see Methods for details). Activities are expressed in disintegration per minute per 100 L (dpm 100 L^{-1}). < DL denotes below the detection limit.

Station	Sampling date	Volume (L)	Depth (m)	Bottom depth (m)	^{223}Ra (dpm 100 L^{-1})	^{224}Ra (dpm 100 L^{-1})	^{228}Ra (dpm 100 L^{-1})	^{223}Ra / ^{228}Ra	^{224}Ra / ^{228}Ra	^{224}Ra / ^{223}Ra
UW-14	17/10/2011	900	7	342	< DL	< DL	0.06 ± 0.019			
UW-15	18/10/2011	900	7	712	0.008 ± 0.006	< DL	0.03 ± 0.010	0.24 ± 0.19		
UW-16	18/10/2011	900	7	560	0.007 ± 0.007	< DL	0.05 ± 0.013	0.13 ± 0.13		
UW-17	19/10/2011	500	7	676	< DL	< DL	0.17 ± 0.035			
UW-18	19/10/2011	250	7	104	0.062 ± 0.018	0.213 ± 0.062	0.49 ± 0.079	0.13 ± 0.04	0.44 ± 0.15	3.45 ± 1.41
UW-19	19/10/2011	250	7	160	0.047 ± 0.016	0.143 ± 0.052	0.47 ± 0.139	0.1 ± 0.05	0.31 ± 0.14	3.03 ± 1.51
UW-20	19/10/2011	250	7		0.090 ± 0.020	0.808 ± 0.079	1.21 ± 0.082	0.07 ± 0.02	0.67 ± 0.08	8.98 ± 2.15
UW-21	24/10/2011	700	7	597	0.011 ± 0.005	0.036 ± 0.024	0.11 ± 0.026	0.1 ± 0.05	0.33 ± 0.24	3.38 ± 2.69
UW-22	24/10/2011	450	7	253	0.023 ± 0.007	< DL	0.20 ± 0.039	0.11 ± 0.04		
UW-23	24/10/2011	450	7	233	0.008 ± 0.006	0.116 ± 0.025	0.04 ± 0.013	0.19 ± 0.16	2.92 ± 1.16	15.17 ± 11.93
UW-24	24/10/2011	450	7	171	< DL	< DL	0.11 ± 0.020			
UW-25	28/10/2011	700	7	116	0.060 ± 0.011	0.218 ± 0.055	0.08 ± 0.017	0.72 ± 0.19	2.62 ± 0.84	3.64 ± 1.11
UW-26	28/10/2011	700	7	130	0.043 ± 0.010	0.065 ± 0.033	0.19 ± 0.023	0.23 ± 0.06	0.34 ± 0.18	1.5 ± 0.84
UW-27	28/10/2011	500	7	393	0.019 ± 0.007	< DL	0.06 ± 0.016	0.31 ± 0.14		
UW-28	28/10/2011	700	7	650	0.020 ± 0.008	< DL	0.07 ± 0.015	0.29 ± 0.13		
UW-29	31/10/2011	450	7	100	0.031 ± 0.011	0.118 ± 0.045	0.53 ± 0.038	0.06 ± 0.02	0.22 ± 0.09	3.81 ± 2.02
UW-30	31/10/2011	450	7	100	0.083 ± 0.014	0.201 ± 0.039	0.58 ± 0.039	0.14 ± 0.03	0.35 ± 0.07	2.44 ± 0.62
UW-31	05/11/2011	700	7		< DL	< DL	0.17 ± 0.027			
UW-32	08/11/2011	700	7	4561	0.013 ± 0.008	0.035 ± 0.046	0.24 ± 0.040	0.05 ± 0.04	0.15 ± 0.19	2.82 ± 4.1
UW-33	08/11/2011	450	7	1664	< DL	< DL	0.09 ± 0.030			
UW-34	09/11/2011	500	7	1118	0.017 ± 0.011	0.124 ± 0.078	0.10 ± 0.020	0.16 ± 0.12	1.23 ± 0.8	7.45 ± 6.84
UW-35	17/11/2011	700	7	554	< DL	< DL	0.16 ± 0.026			
UW-36	21/11/2011	500	7	21	0.098 ± 0.016	0.411 ± 0.098	1.07 ± 0.054	0.09 ± 0.02	0.38 ± 0.09	4.18 ± 1.22
UW-37	22/11/2011	900	7	3720	< DL	< DL	0.13 ± 0.016			
TNS-1	23/10/2011	500	7	2280	0.015 ± 0.005	0.046 ± 0.033	0.07 ± 0.022	0.21 ± 0.1	0.65 ± 0.5	3.11 ± 2.46
TNS-2	23/10/2011	700	7	520	0.023 ± 0.006	< DL	0.31 ± 0.064	0.07 ± 0.02		
TNS-3	23/10/2011	700	7	540	0.006 ± 0.004	< DL	0.15 ± 0.050	0.04 ± 0.03		
TNS-4	22/10/2011	700	7	1800	0.015 ± 0.005	< DL	0.08 ± 0.017	0.2 ± 0.08		
TNS-5	22/10/2011	700	7	2060	0.021 ± 0.005	0.070 ± 0.030	0.17 ± 0.050	0.13 ± 0.05	0.42 ± 0.22	3.26 ± 1.62
TNS-7	21/10/2011	700	7	1864	< DL	< DL	0.03 ± 0.012			
TEW-1	31/10/2011	700	7	92	0.014 ± 0.011	0.131 ± 0.045	0.84 ± 0.051	0.02 ± 0.01	0.16 ± 0.05	9.31 ± 7.86
TEW-2	31/10/2011	450	7	85	0.039 ± 0.011	0.153 ± 0.045	0.28 ± 0.027	0.14 ± 0.04	0.55 ± 0.17	3.89 ± 1.56
TEW-3	31/10/2011	500	7	557	0.008 ± 0.007	< DL	0.10 ± 0.018	0.08 ± 0.07		
TEW-4	01/11/2011	500	7	1596	< DL	< DL	0.08 ± 0.025			
TEW-5	01/11/2011	450	7	2290	< DL	0.128 ± 0.044	0.18 ± 0.033		0.71 ± 0.28	
TEW-6	02/11/2011	450	7	2400	0.011 ± 0.006	< DL	0.08 ± 0.019	0.13 ± 0.08		
TEW-7	02/11/2011	700	7	2510	0.020 ± 0.009	0.147 ± 0.062	0.16 ± 0.019	0.13 ± 0.06	0.93 ± 0.4	7.37 ± 4.51
TEW-8	02/11/2011	900	7	2800	< DL	< DL	0.17 ± 0.024			
E-1	29/10/2011	900	7	2065	0.021 ± 0.005	0.070 ± 0.022	0.10 ± 0.022	0.23 ± 0.08	0.73 ± 0.28	3.26 ± 1.29
E-3	03/11/2011	900	7	1915	0.009 ± 0.005	< DL	0.03 ± 0.016	0.33 ± 0.25		
E-4W	12/11/2011	900	7	1385	0.01 ± 0.007	< DL	0.14 ± 0.034			
E-4E	12/11/2011	500	7	2210	< DL	< DL	0.12 ± 0.021			
E-5	18/11/2011	900	7	1920	< DL	< DL	0.11 ± 0.008			
A3-1	19/10/2011	900	7	528	0.015 ± 0.003	0.034 ± 0.024	0.12 ± 0.041	0.12 ± 0.05	0.28 ± 0.21	2.26 ± 1.62
A3-2	16/11/2011	900	7	531	< DL	< DL	0.12 ± 0.024			
G-1	09/11/2011	900	7	592	0.023 ± 0.007	< DL	0.05 ± 0.020	0.46 ± 0.23		
G-2	09/11/2011	500	7	67	0.089 ± 0.015	0.412 ± 0.052	0.36 ± 0.046	0.25 ± 0.05	1.15 ± 0.21	4.64 ± 0.98
G-2b	21/11/2011	500	7	67	0.130 ± 0.017	0.568 ± 0.067	0.75 ± 0.066	0.17 ± 0.03	0.75 ± 0.11	4.36 ± 0.77
F-L	06/11/2011	900	7	2670	< DL	< DL	0.17 ± 0.021			
R-2	26/10/2011	900	7	2531	0.016 ± 0.009	0.057 ± 0.028	0.11 ± 0.016	0.15 ± 0.09	0.53 ± 0.27	3.49 ± 2.51
KER-1	19/10/2011	87.8	1	3	0.302 ± 0.048	2.053 ± 0.125	1.62 ± 0.160	0.19 ± 0.03	1.27 ± 0.15	6.8 ± 1.16
BaieB-1	31/10/2011	99.3	1	3	0.219 ± 0.032	2.332 ± 0.118	0.88 ± 0.089	0.25 ± 0.04	2.65 ± 0.3	10.67 ± 1.67
BaieB-2	31/10/2011	65.2	1	3	0.012 ± 0.008	0.256 ± 0.024	2.57 ± 0.183	0.005 ± 0.003	0.1 ± 0.01	20.64 ± 13.83

creasing trend with increasing depth reflecting the diffusion of radium out of the sediments. This latter pattern is also especially marked at station A3 on the southern Kerguelen Plateau (Fig. 5).

4 Discussion

4.1 Origin of the radium enrichments in surface waters

The relatively high radium activities (^{223}Ra, ^{224}Ra and ^{228}Ra) observed in surface waters east of the Kerguelen Islands may be explained either by the vertical transport or diffusion that supplies radium to surface waters or by the lateral advection of waters that have recently interacted with shallow sediments (Blain et al., 2001; Park et al., 2008a; van Beek et al., 2008).

Table 2. Dissolved ^{223}Ra, ^{224}Ra and ^{228}Ra activities determined in seawater samples collected in the water column using Niskin bottles. The ^{223}Ra and ^{224}Ra activities are excess radium activities (see Methods for details). Activities are expressed in disintegration per minute per 100 L (dpm 100 L^{-1}). The number of counts detected is also reported in the Table (cnts). < DL denotes below the detection limit.

Station and depth (m)	Volume (L)	Bottom depth (m)	^{223}Ra (dpm 100 L^{-1})	^{223}Ra cnts	^{224}Ra (dpm 100 L^{-1})	^{224}Ra cnts	^{228}Ra (dpm 100 L^{-1})	^{228}Ra cnts
E-1								
182	256	2065	< DL		0.041 ± 0.031	134	0.03 ± 0.01	44
508	263	2065	0.019 ± 0.012	38	< DL		< DL	
1013	262	2065	0.010 ± 0.009	24	< DL		0.07 ± 0.015	78
1623	256	2065	0.058 ± 0.013	74	< DL		0.22 ± 0.034	134
2069	274	2065	0.170 ± 0.024	180	0.045 ± 0.037	344	0.23 ± 0.033	141
TEW-3								
101	259	557	< DL		< DL		0.29 ± 0.068	125
303	257	557	0.039 ± 0.013	37	0.065 ± 0.052	129	0.28 ± 0.037	154
557	252	557	0.014 ± 0.015	33	0.077 ± 0.056	213	0.37 ± 0.098	68
F-L								
101	257	2670	0.008 ± 0.007	17	< DL		0.20 ± 0.130	49
183	260	2670	< DL		0.086 ± 0.022	246	0.19 ± 0.054	35
405	258	2670	0.016 ± 0.009	24	< DL		0.06 ± 0.030	22
907	258	2670	0.039 ± 0.012	46	0.103 ± 0.060	107	0.12 ± 0.044	28
1825	122	2670	0.064 ± 0.017	32	0.128 ± 0.077	239	0.54 ± 0.130	49
2723	124	2670	0.142 ± 0.049	123	0.265 ± 0.154	346	0.93 ± 0.097	290
G-1								
10	269	592	< DL		< DL		0.38 ± 0.042	187
53	251	592	0.020 ± 0.009	30	0.051 ± 0.049	107	0.31 ± 0.039	157
130	255	592	<DL		< DL		0.26 ± 0.066	43
303	260	592	< DL		< DL		0.38 ± 0.081	56
455	234	592	< DL		< DL		0.29 ± 0.074	44
576	223	592	0.088 ± 0.021	84	0.075 ± 0.058	75	0.36 ± 0.077	48
E-4W								
94	261	1385	0.020 ± 0.014	31	< DL		0.34 ± 0.079	50
192	260	1385	< DL		< DL		0.30 ± 0.041	135
608	253	1385	< DL		< DL		0.29 ± 0.043	151
1013	123	1385	< DL		0.133 ± 0.046	93	0.43 ± 0.116	36
1383	123	1385	0.057 ± 0.021	25	0.071 ± 0.046	145	0.90 ± 0.164	59
A3-2								
101	258	531	< DL		< DL		0.10 ± 0.042	25
152	246	531	< DL		< DL		0.16 ± 0.029	115
233	258	531	< DL		< DL		0.18 ± 0.060	33
303	124	531	< DL		< DL		0.49 ± 0.125	39
404	110	531	< DL		< DL		0.68 ± 0.156	44
518	246	531	0.081 ± 0.019	58	< DL		0.70 ± 0.102	82
TEW-1								
82	258.5	92	0.053 ± 0.015	49	0.125 ± 0.059	334	0.88 ± 0.083	197
TEW-8								
20	269	2800	0.011 ± 0.009	22	< DL	335	0.14 ± 0.032	69
G-2								
50	229.6	67	0.094 ± 0.022	65	0.737 ± 0.097	389	0.79 ± 0.083	167

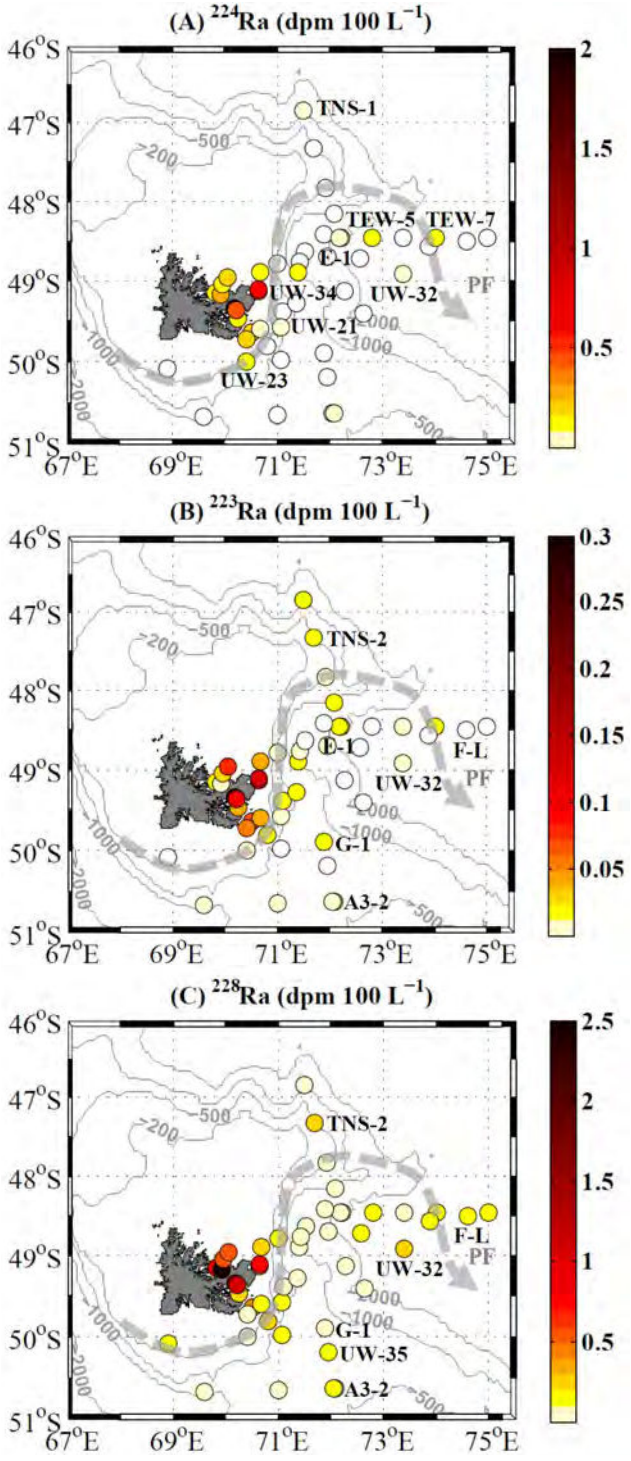


Figure 4. ^{224}Ra **(a)**, ^{223}Ra **(b)** and ^{228}Ra **(c)** distributions in surface waters off the Kerguelen Islands. Radium activities are expressed in dpm 100 L^{-1}. White circles indicate samples with Ra activity below the detection limit. A schematic view of the polar front (PF) is shown.

When considering solely the ^{228}Ra vertical profiles – which show in most cases an increase in ^{228}Ra activities with increasing depth – it cannot be excluded that the vertical mixing contributes to an increase in radium activities in surface waters. However, the ^{224}Ra and ^{223}Ra vertical profiles – which show higher Ra activities in the upper and in the deep water column but Ra activities below the detection limit in the mid-water column – clearly indicate that the higher ^{224}Ra and ^{223}Ra activities in surface waters cannot be explained by vertical mixing. The ^{224}Ra and ^{223}Ra enrichments in surface waters are thus more likely explained by the lateral advection of waters that have recently interacted with shallow sediments.

The northward advection of a water mass that has interacted with the shallow sediments deposited on the shelves of Heard Island has been identified as a pathway for the micronutrients that sustain the phytoplankton bloom on the southern Kerguelen Plateau (Chever et al., 2010; van Beek et al., 2008; Zhang et al., 2008). The presence of a chlorophyll plume that expands northward from the southern Kerguelen Plateau may also support the existence of this northward advection (Fig. 2). The observation of significant ^{224}Ra and ^{223}Ra activities in surface waters at station A3-1 confirms this circulation pattern and suggests that the transit time of the waters that interacted with the shelves of Heard Island may be < 1 month between Heard Island and station A-3. This is in agreement with the Ra data obtained in 2005 during the KEOPS-1 project, where significant ^{224}Ra and ^{223}Ra activities were also found in surface waters at station A3 (van Beek et al., unpublished data). When the waters move further north towards the area investigated in this study, the ^{224}Ra and ^{223}Ra activities will then continue to decay. Two drifters released during the KEOPS-2 cruise at station A3 allow us to provide constraints on the transit time between the southern Kerguelen Plateau and the studied area (east of Kerguelen at around 49° S). A first drifter recirculated around station A3 nearly 20 days before it moved slowly northward. It took approximately 60–75 days for the drifter to reach the investigated area located to the east of the Kerguelen Islands (Fig. 7). It took approximately 53–65 days for the second drifter to reach the area to the east of Kerguelen. Such transit times agree with the estimate of Park et al. (2008b) during the KEOPS-1 project (i.e., several months between Heard Island and the eastern flank of the Kerguelen Islands). With such a transit time, a water body that interacted with the shelves of Heard Island should not contain any remaining short-lived radium isotopes when reaching the eastern flank of the Kerguelen Islands. As a consequence, the ^{224}Ra and ^{223}Ra activities found in offshore waters east of the Kerguelen Islands, south of the PF, are best explained by diffusion or advection of Ra via waters that recently interacted with the shallow sediments of the northern Kerguelen Plateau. This scenario, however, implies that the Ra isotopes (and potentially other chemical elements such as iron) were transferred offshore across or via the PF. High dissolved and particulate trace element concen-

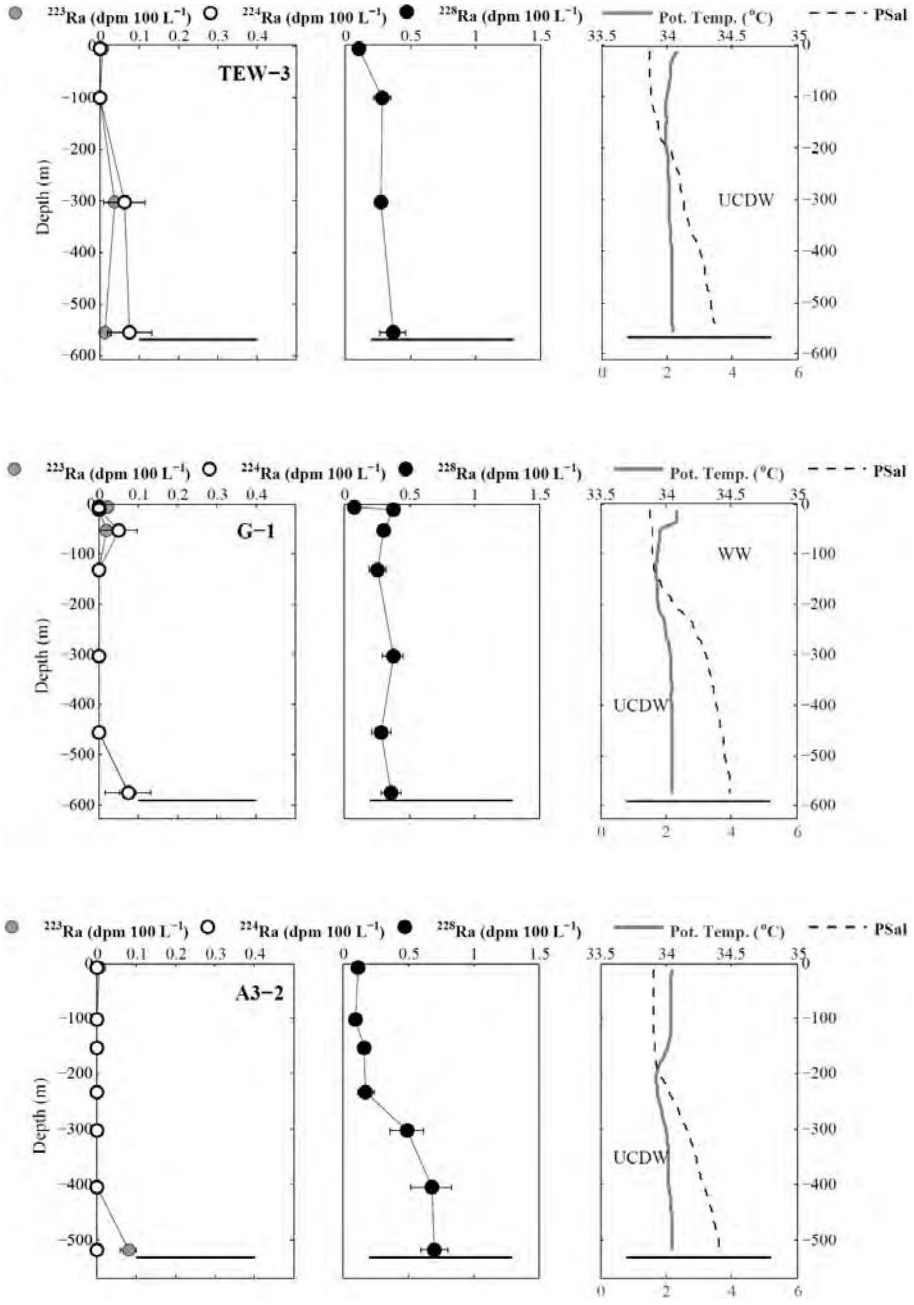


Figure 5. Vertical profiles of ^{223}Ra, ^{224}Ra and ^{228}Ra activities (dpm 100 L^{-1}) at the shallow stations. The main water masses are indicated: Winter Water (WW) and Upper Circumpolar Deep Water (UCDW). The bottom depth is denoted by the horizontal lines.

trations (Fe, Ni and Co) were also found east of the PF, confirming that chemical elements may be transported offshore across or via the PF (Quéroué et al. 2014; van der Merwe et al., 2014). Among the potential mechanisms allowing surface waters to be transported eastward across the PF, one can invoke either (i) the wind stress (eastward winds are especially strong in that region) or (ii) eddies that form along the PF and that could promote the passage of chemical elements across the front.

However, a contribution of surface waters originating from the southern Kerguelen Plateau may not be completely excluded. In contrast to ^{224}Ra and ^{223}Ra, which both disappear due to radioactive decay along the northward transport ($>$ 2 months), ^{228}Ra with a longer half-life would remain in these waters. The ^{228}Ra activities observed to the east of the Kerguelen Islands may thus be partly explained by an advective transport of waters originating from the south. It cannot be excluded, therefore, that the northward advection origi-

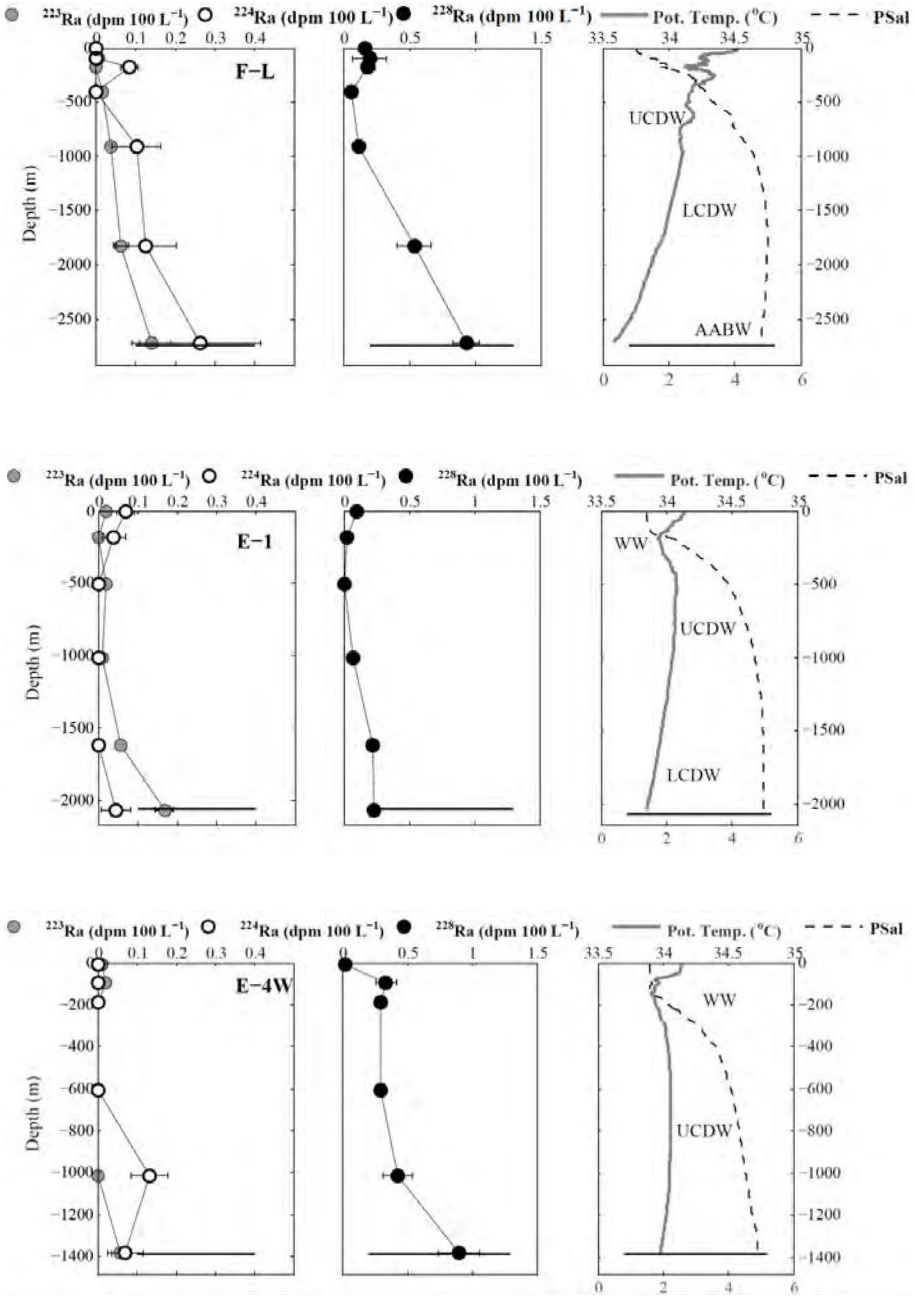


Figure 6. ^{223}Ra, ^{224}Ra and ^{228}Ra activities (dpm 100 L^{-1}) at the deep stations. The major water masses are indicated: Winter Water (WW), Upper Circumpolar Deep Water (UCDW), Lower Circumpolar Deep Water (LCDW) and Antarctic Bottom Water (AABW). The bottom depth is denoted by the horizontal lines.

nating from the southern plateau contributes to the natural fertilization of the investigated area, in addition to the input of chemical elements across the PF that was shown by the short-lived isotopes.

South of the Kerguelen Islands (i.e., along the PF at stations UW-23 and UW-24 or south of the PF, e.g., at stations UW-15, UW-16, R-2; Fig. 4), it cannot be completely excluded that the observed radium enrichments are partly explained by an input of radium associated with the Leclaire Rise, located west of the Kerguelen Islands at ca. 350 m depth (Weis and Frey, 2002). Station R-2, which is located east of the Leclaire Rise south of the PF, shows significant ^{223}Ra and ^{224}Ra activities in surface waters. Although these activities are relatively low (0.016 and 0.057 dpm 100 L^{-1}, respectively), they suggest that the waters downstream of the Leclaire Rise may be impacted by this topographic feature.

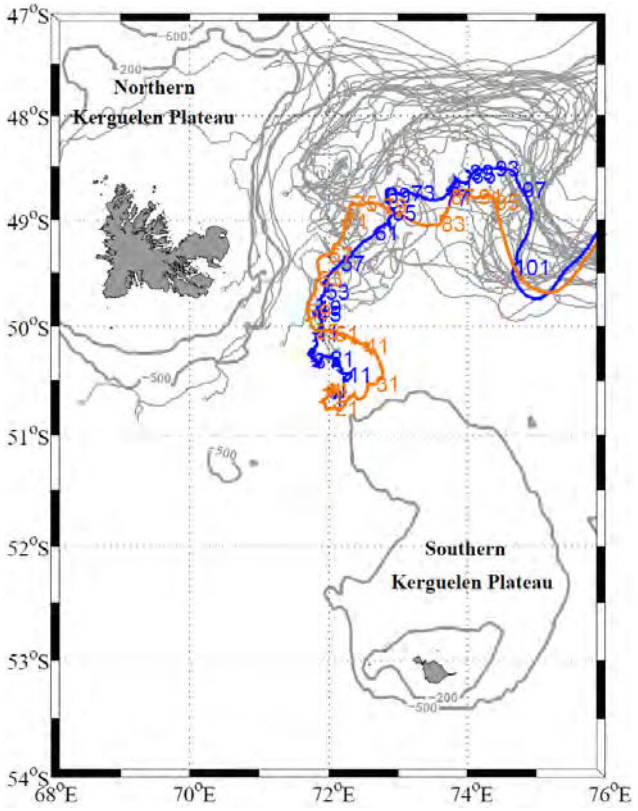


Figure 7. Trajectories of the drifters launched to the east of the Kerguelen Islands during the KEOPS-2 project. The trajectories of the two drifters released at station A3 are reported in color. The equivalent transit time of the two drifters is reported in days along their trajectory. The other drifter trajectories are represented in light gray.

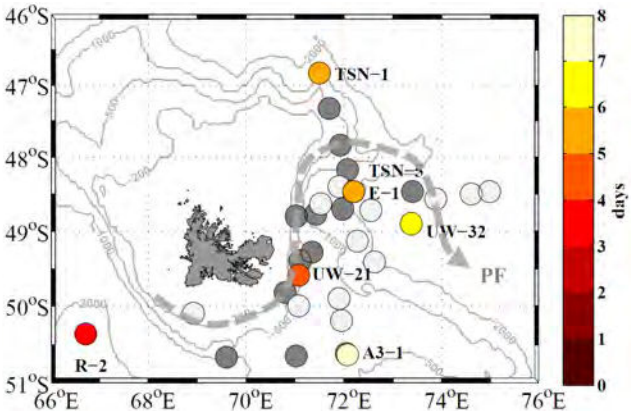


Figure 8. Apparent ages of surface waters determined using the $^{224}Ra/^{223}Ra$ ratios. The offshore apparent ages were estimated using an initial $^{224}Ra/^{223}Ra$ ratio that was obtained by averaging the ratios found at stations located on the northern Kerguelen Plateau (< 200 m water depth). When both ^{224}Ra and ^{223}Ra were significant, apparent ages could be determined (colored symbols). The samples displaying an apparent age between 1 and 2 months are shown in dark gray ($^{224}Ra <$ DL but significant ^{223}Ra activities). Water samples displaying an apparent age > 2 months are shown in light gray ($^{224}Ra <$ DL and $^{223}Ra <$ DL). A schematic view of the polar front (PF) is represented.

However, sample UW-14 collected in surface waters lying above this rise does not show significant ^{223}Ra and ^{224}Ra activities and only low ^{228}Ra activity, which suggest that vertical mixing may not efficiently transport radium released by the shallow sediments towards surface waters above this topographic feature. Note that the influence of the Leclaire Rise on the chemical element concentrations downstream of the rise is also observed in Fe and other trace metal (REEs, Mn, Al) concentrations, but only in waters lying in the 200–500 m depth interval (Bowie et al., 2014; van der Merwe et al., 2014; Grenier et al., 2015).

4.2 Timescales of the offshore transport of surface waters

Once released into the water column, radium isotopes are subject to dilution, mixing and radioactive decay. The decay of short-lived radium isotopes in offshore waters provides information of how quickly chemical elements (including micronutrients) also released by the sediments are diluted and dispersed into the ocean (Moore, 2000). The presence of ^{224}Ra and ^{223}Ra in offshore waters thus indicates that the waters have recently been in interaction with the sediments. In contrast, when both ^{224}Ra and ^{223}Ra activities are below the detection limit, this suggests that the water bodies have not been in contact with the sediments over the past 2 months (this is represented in light gray in Fig. 8). The water samples that display significant ^{223}Ra activity but no ^{224}Ra (represented in dark gray in Fig. 8) suggest that the interaction between the water body and the sediment occurred between 1 month (^{224}Ra activities < DL) and 2 months ago (significant ^{223}Ra activities). When both the ^{224}Ra and ^{223}Ra activities were significant, apparent ages could be calculated following Moore (2000):

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

where $(^{224}Ra/^{223}Ra)_i$ is the initial ratio in source waters, $(^{224}Ra/^{223}Ra)_{obs}$ is the ratio for a given water sample, and λ_{224} and λ_{223} are the decay constants of ^{224}Ra and ^{223}Ra, respectively. The assumptions inherent to this equation can be found in Moore (2000) and are that (1) the ^{223}Ra and ^{224}Ra activities are constant in the source region (i.e., a constant initial $^{224}Ra/^{223}Ra$ ratio is assumed), (2) the $^{224}Ra/^{223}Ra$ ratio changes are only due to radioactive decay, and (3) open ocean waters contain no excess ^{223}Ra and ^{224}Ra.

In this study, we only reported the apparent ages deduced from the $^{224}Ra/^{223}Ra$ ratios because we showed that both

the ^{224}Ra and ^{223}Ra determined east of Kerguelen originate from the shallow sediments of the Kerguelen Islands (see Sect. 4.1). Apparent ages were thus calculated using an initial ^{224}Ra / ^{223}Ra ratio that was obtained by averaging the ratios found at stations located on the northern Kerguelen Plateau (< 200 m water depth). In contrast, we cannot exclude that ^{228}Ra has various origins (Kerguelen Islands and/or Heard Island). The use of the ^{224}Ra / ^{228}Ra or ^{223}Ra / ^{228}Ra ratios to derive apparent ages is thus compromised because it is not possible to determine a single initial ratio in this case.

Several offshore samples display a young apparent age (4–8 days), suggesting a rapid transport of radium between the shallow waters of the northern Kerguelen Plateau and offshore. Station TNS1, located north of the PF, is reached after 5 days. This observation agrees with the circulation pattern in this area, with waters flowing eastward and that may interact with the shallow northern Kerguelen Plateau (Park et al., 2014). This is also in agreement with the drifters launched during the KEOPS 2 project that also highlighted such advection along the PF (Fig. 7) (Zhou et al., 2014). Station UW-21, located ca. 50 km offshore, and station E1 and station UW-32, located ca. 200 km offshore, also show relatively young apparent ages (4, 5 and 6 days, respectively). Because all these stations are located south of the PF, this suggests that the sediment-derived inputs may be rapidly transferred towards offshore waters across the PF. Station R-2, located south of the PF, also displays a young apparent age. At station Kerfix located close to station R-2, Jeandel et al. (1998) reported westward currents associated with a recirculation pattern that may transport chemical elements originating from the Kerguelen Plateau. The Ra signal may then be transported eastward, as suggested by the significant ^{223}Ra activities also observed east of station R-2, south of the PF (Figs. 4 and 8). Alternatively, the Leclaire Rise, located west of R-2, may impact the surface waters, thus leading to a young age for this water sample. Because the ^{224}Ra and ^{223}Ra activities found at station A3-1 were attributed to the northward advection on the southern Plateau, the apparent age at station A3-1 was calculated assuming that the initial ^{224}Ra / ^{223}Ra ratio off Heard Island is similar to that off Kerguelen Islands (Fig. 8). This hypothesis may be correct since the geological contexts of the two islands are similar. The apparent age thus calculated provides an estimate for the transit time of surface waters above the southern Kerguelen Plateau between Heard Island and station A3. However, during the second visit to station A3 (A3-2), the ^{224}Ra and ^{223}Ra activities were below the detection limit. This may highlight the temporal variability in the circulation patterns in this area: the transit time of surface waters between Heard Island and station A3 may thus vary with time, ranging from 1 week to 1–2 months. On such timescales, the ^{228}Ra activities do not significantly decay, which would explain why similar ^{228}Ra activities were found during the two visits to A3. Finally, the spatial variability in the distribution of the apparent ages in offshore waters suggests that the passage of chemical elements across the PF is a sporadic process, which may contribute to explaining the mosaic structure of the phytoplankton bloom. Future studies in the area could aim to track more precisely the sedimentary sources of radium (and other chemical elements) and to quantify the radium fluxes out of the sediments using, for example, the method developed by Cai et al. (2012).

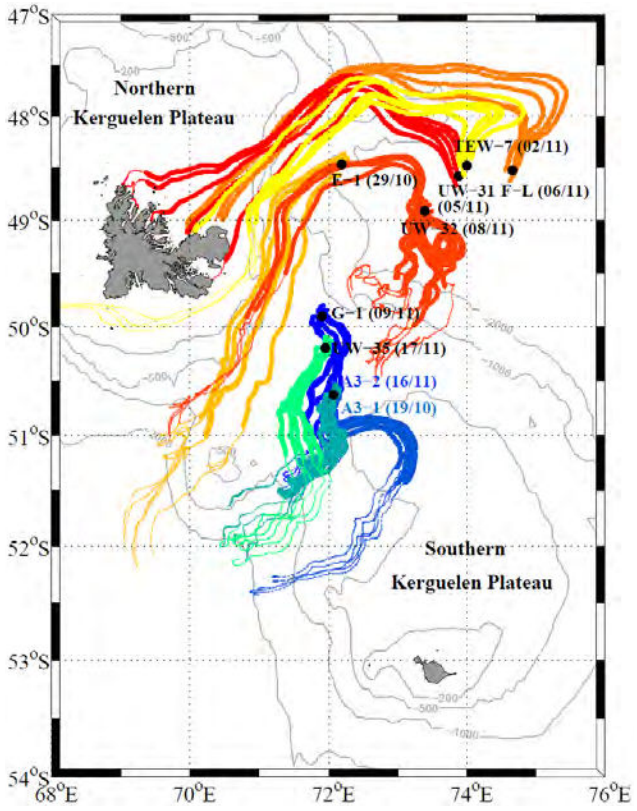


Figure 9. Lagrangian particle analysis derived from total surface currents (considering absolute geostrophic plus Ekman currents). Solid circles represent the location of the stations. The targets for Lagrangian analysis were centered on and around the station locations (to account for spatial variability). The sampling date is indicated in parentheses. Two-month backward trajectories are shown. The first month of the backward trajectory is represented by a thick line. The second month of the backward trajectory is represented by a thinner line.

4.3 Lagrangian particle analysis

To provide additional constraints on the origin of the Ra signal in offshore waters, Lagrangian analyses derived from total surface currents were conducted at several stations (Fig. 9). A 2-month backward analysis – to account for the life time of ^{223}Ra – was performed starting from the sampling date for targets that were centered on the station locations.

The Lagrangian analyses for the southern stations A3-1, A3-2, UW-35 and G-1 are reported in Fig. 9. The backward trajectories provide a similar pattern and indicate a southern origin for the surface waters found at these stations. This pattern agrees with the trajectories of the two drifters released in situ at station A3 (Fig. 7). Waters that have interacted with the shallow shelves of the southern Kerguelen Plateau (Heard Island) may thus reach the investigated area. In particular, this northward advection may explain the significant Ra activities determined at stations G-1 and A3-1. Note that the distance covered by the backward trajectories over the 2 months is short, thus reflecting the relatively slow currents in this area.

Lagrangian analyses were also performed for several northern stations: E-1, UW-31, UW-32, TEW-7 and F-L. The trajectories are represented in shades of red in Fig. 9. Stations F-L, TEW-7 and UW-31 are located relatively close to each other, east of the Kerguelen Islands in the area of the southern branch of the cyclonic meander formed by the PF. Their backward trajectories display a similar feature and all point to the same origin, which is the northern Kerguelen Plateau. This suggests that chemical elements originating from the Kerguelen Plateau may be transported offshore via the PF. The transit time given by the Lagrangian analysis is approximately 1 month between the coast of the Kerguelen Islands and the investigated stations. With a transit time of approximately 1 month, the ^{224}Ra activities should have disappeared due to radioactive decay – or should be close to the detection limit – while the ^{223}Ra activities should have significantly decayed. As a comparison, the ^{224}Ra and ^{223}Ra activities are below the detection limit at stations F-L and UW-31, whereas significant ^{223}Ra and ^{224}Ra activities were found at station TEW-7. Such a discrepancy between the investigated stations may highlight the spatial variability in the circulation patterns in this area or that the Ra activities are close to the detection limits. Both ^{224}Ra and ^{223}Ra activities are also significant at station E-1 located in the center of the cyclonic meander formed by the PF. The Lagrangian analysis suggests that the surface waters at station E-1 originate from the southwest. These waters flow northwards before reaching the PF area and then follow the eastern shelf of the northern Kerguelen Plateau. When passing close to the PF, these waters may receive significant Ra inputs (and potentially other sediment-derived inputs) that could be transported via or across the front in this area. This Ra signal may then be transferred to station E-1, as suggested by the backward trajectories. This hypothesis is also supported by the study conducted by Zhou et al. (2014), who identified a northeastward drift of surface waters originating from the Kerguelen Plateau. Finally, the backward trajectories at station UW-32 – which also displayed significant ^{223}Ra and ^{224}Ra – highlight the spatial variability in that area: while several trajectories originate from the south, several other trajectories follow the PF and the shelves of the northern Kerguelen Plateau, where these waters could also potentially receive sediment-derived inputs.

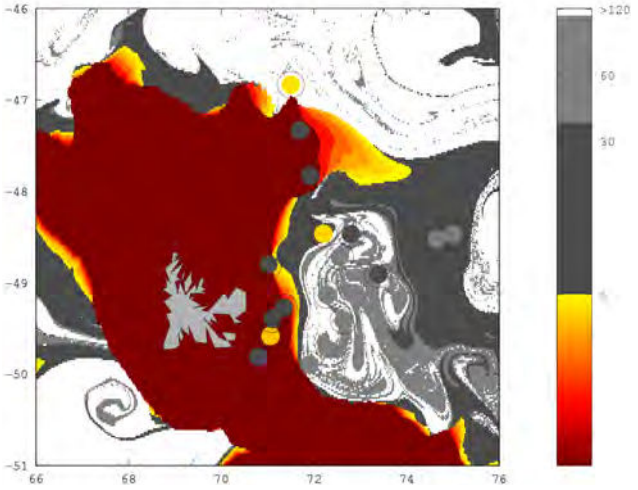


Figure 10. Ages of surface waters (in days) derived from an altimetry Lagrangian-based model. In situ ages derived from radium isotopes are represented by circles. The color bar indicates the time elapsed since the water body left the 2000 m isobath.

4.4 Comparison of the apparent radium ages with an altimetry-based Lagrangian model

The timescale of the offshore transport of surface waters was also investigated using an altimetry-based Lagrangian model (Fig. 10). The color bar indicates the time (number of days) elapsed since the water body left the 2000 m isobath. A color code similar to that of Fig. 8 was used. A color palette from red to yellow highlights the rapid offshore transport of the surface waters (surface waters < 6 days). The dark-gray coding illustrates surface waters that left the 2000 m isobath less than 1 month ago. Finally, surface waters that left the 2000 m isobath more than 1 month ago are represented in light gray. As a comparison, the radium apparent ages are reported on the map using the same color code.

Young ages can be found close to the 2000 m isobath, along the PF. Surface waters < 1 month follow the cyclonic meander formed by the PF, while waters older than 2 months are found in the center of the meander. Note that the altimetry-derived Lagrangian analysis may misplace structures with errors of $\sim$ 10 km (e.g., d'Ovidio et al., 2010), which is comparable to the width of the structures visible in the map. It may thus be difficult to compare quantitatively the altimetry-derived ages with the ages determined in situ. Nevertheless, two important considerations can be made: (i) the order of magnitude of the satellite-derived and in situ ages are consistent in the region, and (ii) considering a west–east transect from Kerguelen, both estimations indicate a transition from young to old and then once again young ages,

which is consistent with the existence of a retentive recirculation region centered at about 73° W, 49° S.

5 Conclusions

The observation of short-lived Ra isotopes (^{223}Ra and ^{224}Ra) in surface waters east of the Kerguelen Islands, south of the PF, clearly indicates that these waters have recently interacted with shallow sediments. Neither the shelves of Heard Island – located hundreds kilometers south of the study area – nor the vertical mixing of deep waters that interacted with bottom sediments can account for the short-lived radium enrichments found in surface waters. The ^{223}Ra and ^{224}Ra activities south of the PF are thus best explained by waters that interacted with the shelves of the Kerguelen Islands. This finding implies that chemical elements can be transported across or via the PF. Among the potential mechanisms allowing surface waters to be transported eastward across the PF, one can invoke either (i) the wind stress (eastward winds are especially strong in that region) or (ii) eddies that form along the PF and that may promote the transport of surface waters and associated chemical elements. The spatial variability observed in the ^{223}Ra and ^{224}Ra distribution in surface waters south of the PF suggests that the input of waters and associated chemical elements across the PF – potentially driven by wind stress or eddies – act as sporadic pulses that may highly vary in both space and time. This pathway may thus constitute a mechanism that contributes to fertilizing the phytoplankton bloom with iron and other micronutrients east of the Kerguelen Islands, south of the PF. This finding shows that the PF may not act as a strong barrier for surface waters and associated chemical elements, a finding that may also apply to other frontal systems of the world's ocean.

Author contributions. P. van Beek and B. Lansard performed the sample collection onboard the R/V *Marion Dufresne*. The sample analysis was done on the ship by P. van Beek and B. Lansard and in the laboratory by V. Sanial and M. Souhaut. F. d'Ovidio developed the model code and E. Kestenare performed the CTD analysis and the simulations for the Lagrangian analysis. M. Zhou provided the drifter data. S. Blain is PI of the KEOPS-2 project and helped interpret the data. V. Sanial interpreted the data and prepared the manuscript.

Acknowledgements. The authors would like to thank Bernard Quéguiner, chief scientist of the KEOPS-2 cruise. We thank the captain and crew members of the R/V *Marion Dufresne* (IPEV-TAAF). We are especially grateful to Pierre Sangiardi (IPEV), who designed the clean pump that allowed us to collect surface water samples in this project. The altimeter current and color/temperature products for the Kerguelen area were produced by Ssalto/Duacs and CLS with support from CNES. This work was funded by the French Research program of INSU-CNRS LEFE-CYBER (Les enveloppes fluides et l'environnement – Cycles biogéochimiques, environnement et ressources), ANR (Agence Nationale de la Recherche, SIMI-6 program, ANR-10-BLAN-0614), CNES (Centre National d'Etudes Spatiales) and IPEV (Institut Polaire Paul-Emile Victor).

Edited by: T. Trull

References

Annett, A. L., Henley, S. F., Van Beek, P., Souhaut, M., Ganeshram, R., Venables, H. J., Meredith, M. P., and Geibert, W.: Use of radium isotopes to estimate mixing rates and trace sediment inputs to surface waters in northern Marguerite Bay, Antarctic Peninsula, Antarct. Sci., 25, 445–456, doi:10.1017/S0954102012000892, 2013

Arrigo, K. R., van Dijken, G. L., and Bushinsky, S.: Primary production in the Southern Ocean, 1997–2006, J. Geophys. Res.-Oceans, 113, C08004, doi:10.1029/2007JC004551, 2008.

Belkin, I. M. and Gordon, A. L.: Southern Ocean fronts from the Greenwich meridian to Tasmania, J. Geophys. Res.-Oceans, 101, 3675–3696, doi:10.1029/95JC02750, 1996.

Blain, S., Tréguer, P., Belviso, S., Bucciarelli, E., Denis, M., Desabre, S., Fiala, M., Martin Jézéquel, V., Le Fèvre, J., Mayzaud, P., Marty, J.-C., and Razouls, S.: A biogeochemical study of the island mass effect in the context of the iron hypothesis: Kerguelen Islands, Southern Ocean, Deep Sea Res. Pt. I, 48, 163–187, doi:10.1016/S0967-0637(00)00047-9, 2001.

Blain, S., Quéguiner, B., Armand, L., Belviso, S., Bombled, B., Bopp, L., Bowie, A., Brunet, C., Brussaard, C., Carlotti, F., Christaki, U., Corbière, A., Durand, I., Ebersbach, F., Fuda, J.-L., Garcia, N., Gerringa, L., Griffiths, B., Guigue, C., Guillerm, C., Jacquet, S., Jeandel, C., Laan, P., Lefèvre, D., Lo Monaco, C., Malits, A., Mosseri, J., Obernosterer, I., Park, Y.-H., Picheral, M., Pondaven, P., Remenyi, T., Sandroni, V., Sarthou, G., Savoye, N., Scouarnec, L., Souhaut, M., Thuiller, D., Timmermans, K., Trull, T., Uitz, J., Van Beek, P., Veldhuis, M., Vincent, D., Viollier, E., Vong, L., and Wagener, T.: Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean, Nature, 446, 1070–1074, doi:10.1038/nature05700, 2007.

Bowie, A. R., van der Merwe, P., Quéroué, F., Trull, T., Fourquez, M., Planchon, F., Sarthou, G., Chever, F., Townsend, A. T., Obernosterer, I., Sallée, J.-B., and Blain, S.: Iron budgets for three distinct biogeochemical sites around the Kerguelen archipelago (Southern Ocean) during the natural fertilisation experiment KEOPS-2, Biogeosciences Discuss., 11, 17861–17923, doi:10.5194/bgd-11-17861-2014, 2014.

Cai, P., Shi, X., Moore, W. S., and Dai, M.: Measurement of ^{224}Ra:228Th disequilibrium in coastal sediments using a delayed coincidence counter, Mar. Chem., 138–139, 1–6, doi:10.1016/j.marchem.2012.05.004, 2012.

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

Charette, M. A., Gonneea, M. E., Morris, P. J., Statham, P., Fones, G., Planquette, H., Salter, I., and Garabato, A. N.: Radium isotopes as tracers of iron sources fueling a Southern Ocean

phytoplankton bloom, Deep Sea Res. Pt. II, 54, 1989–1998, doi:10.1016/j.dsr2.2007.06.003, 2007.

Charrassin, J.-B., Park, Y.-H., Le Maho, Y., and Bost, C.-A.: Fine resolution 3D temperature fields off Kerguelen from instrumented penguins, Deep Sea Res. Pt. I, 51, 2091–2103, doi:10.1016/j.dsr.2004.07.019, 2004.

Chever, F., Sarthou, G., Bucciarelli, E., Blain, S., and Bowie, A. R.: 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, 2010.

De Baar, H. J. W., De Jong, J. T. M., Bakker, D. C. E., Löscher, B. M., Veth, C., Bathmann, U., and Smetacek, V.: Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean, Nature, 373, 412–415, doi:10.1038/373412a0, 1995.

Dibarboure, G., Pujol, M.-I., Briol, F., Traon, P. Y. L., Larnicol, G., Picot, N., Mertz, F., and Ablain, M.: Jason-2 in DUACS: Updated System Description, First Tandem Results and Impact on Processing and Products, Mar. Geod., 34, 214–241, doi:10.1080/01490419.2011.584826, 2011.

d'Ovidio, F., De Monte, S., Alvain, S., Dandonneau, Y., and Levy, M.: Fluid dynamical niches of phytoplankton types, P. Natl. Acad. Sci. USA, 107, 18366–18370, doi:10.1073/pnas.1004620107, 2010.

Dulaiova, H., Ardelan, M. V., Henderson, P. B., and Charette, M. A.: Shelf-derived iron inputs drive biological productivity in the southern Drake Passage, Glob. Biogeochem. Cy., 23, GB4014, doi:10.1029/2008GB003406, 2009.

Emery, W. J. and Meincke, J.: Global water masses: summary and review, Oceanol. Acta, 9, 383–391, 1986.

Garcia-Solsona, E., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., and Dulaiova, H.: Uncertainties associated with ^{223}Ra and ^{224}Ra measurements in water via a Delayed Coincidence Counter (RaDeCC), Mar. Chem., 109, 198–219, doi:10.1016/j.marchem.2007.11.006, 2008.

Grenier, M., Garcia-Solsona, E., Lemaitre, N., Bouvier, V., Nonnotte, P., and Jeandel, C.: Differentiating lithogenic supplies, water mass transport and biological processes on and off the Kerguelen Plateau using the rare earth data, in preparation, 2015.

Hanfland, C.: Radium-226 and Radium-228 in the Atlantic Sector of the Southern Ocean, thesis, Alfred Wegener Institute, Bremerhaven, Allemagne, 2002.

Jeandel, C., Ruiz-Pino, D., Gjata, E., Poisson, A., Brunet, C., Charriaud, E., dehairs, F., delille, D., Fiala, M., Fravalo, C., Carlos Miquel, J., Park, Y., Pondaven, P., Queguiner, B., Razouls, S., Shauer, B., and Treguer, P.: KERFIX, a time-series station in the Southern Ocean: a presentation, J. Mar. Syst., 17, 555–569, doi:10.1016/S0924-7963(98)00064-5, 1998.

Kaufman, A., Trier, R. M., Broecker, W. S., and Feely, H. W.: Distribution of ^{228}Ra in the world ocean, J. Geophys. Res., 78, 8827–8848, doi:10.1029/JC078i036p08827, 1973.

Korb, R. E., Whitehouse, M. J., and Ward, P.: SeaWiFS in the southern ocean: spatial and temporal variability in phytoplankton biomass around South Georgia, Deep Sea Res. Pt. II, 51, 99–116, doi:10.1016/j.dsr2.2003.04.002, 2004.

Martin, J. H., Fitzwater, S. E., and Gordon, R. M.: Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters, Global Biogeochem. Cy., 4, 5–12, doi:10.1029/GB004i001p00005, 1990.

Mongin, M. M., Abraham, E. R., and Trull, T. W.: Winter advection of iron can explain the summer phytoplankton bloom that extends 1000 km downstream of the Kerguelen Plateau in the Southern Ocean, J. Mar. Res., 67, 225–237, doi:10.1357/002224009789051218, 2009.

Moore, J. K. and Abbott, M. R.: Surface chlorophyll concentrations in relation to the Antarctic Polar Front: seasonal and spatial patterns from satellite observations, J. Mar. Syst., 37, 69–86, doi:10.1016/S0924-7963(02)00196-3, 2002.

Moore, W. S.: Ages of continental shelf waters determined from ^{223}Ra and ^{224}Ra, J. Geophys. Res., 105, 22117, doi:10.1029/1999JC000289, 2000.

Moore, W. S.: Fifteen years experience in measuring ^{224}Ra and ^{223}Ra by delayed-coincidence counting, Mar. Chem., 109, 188–197, doi:10.1016/j.marchem.2007.06.015, 2008.

Moore, W. S. and Arnold, R.: Measurement of ^{223}Ra and ^{224}Ra in coastal waters using a delayed coincidence counter, J. Geophys. Res.-Oceans, 101, 1321–1329, doi:10.1029/95JC03139, 1996.

Orsi, A. H., Whitworth III, T., and Nowlin Jr., W. D.: On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current, Deep Sea Res. Pt. I, 42, 641–673, doi:10.1016/0967-0637(95)00021-W, 1995.

Park, Y.-H. and Gambéroni, L.: Large-scale circulation and its variability in the south Indian Ocean from TOPEX/POSEIDON altimetry, J. Geophys. Res.-Oceans, 100, 24911–24929, doi:10.1029/95JC01962, 1995.

Park, Y.-H. and Gamberoni, L.: Cross-frontal exchange of Antarctic Intermediate Water and Antarctic Bottom Water in the Crozet Basin, Deep Sea Res. Pt. II, 44, 963–986, doi:10.1016/S0967-0645(97)00004-0, 1997.

Park, Y.-H., Gamberoni, L., and Charriaud, E.: Frontal structure, water masses, and circulation in the Crozet Basin, J. Geophys. Res., 98, 12361, doi:10.1029/93JC00938, 1993.

Park, Charriaud E., and Fieux, M.: Thermohaline structure of the Antarctic Surface Water/Winter Water in the Indian sector of the Southern Ocean, J. Mar. Syst., 17, 5–23, doi:10.1016/S0924-7963(98)00026-8, 1998.

Park, Y.-H., Charriaud, E., Pino, D. R., and Jeandel, C.: Seasonal and interannual variability of the mixed layer properties and steric height at station KERFIX, southwest of Kerguelen, J. Mar. Syst., 17, 571–586, doi:10.1016/S0924-7963(98)00065-7, 1998b.

Park, Y.-H., Fuda, J.-L., Durand, I., and Naveira Garabato, A. C.: Internal tides and vertical mixing over the Kerguelen Plateau, Deep Sea Res. Pt. II, 55, 582–593, doi:10.1016/j.dsr2.2007.12.027, 2008a.

Park, Y.-H., Roquet, F., Durand, I., and Fuda, J.-L.: Large-scale circulation over and around the Northern Kerguelen Plateau, Deep Sea Res. Pt. II, 55, 566–581, doi:10.1016/j.dsr2.2007.12.030, 2008b.

Park, Y.-H., Vivier, F., Roquet, F., and Kestenare, E.: Direct observations of the ACC transport across the Kerguelen Plateau, Geophys. Res. Lett., 36, L18603, doi:10.1029/2009GL039617, 2009

Park, Y.-H., Durand, I., Kestenare, E., Rougier, G., Zhou, M., d'Ovidio, F., Cotté, C., and Lee, J.-H.: Polar Front around the Kerguelen Islands: An up-to-date determination and associated circulation of surface/subsurface waters, J. Geophys. Res.-Oceans, 119, 6575–6592, doi:10.1002/2014JC010061, 2014.

Pollard, R., Lucas, M., and Read, J.: Physical controls on biogeochemical zonation in the Southern Ocean, Deep Sea Res. Pt. II, 49, 3289–3305, doi:10.1016/S0967-0645(02)00084-X, 2002.

Pollard, R., Sanders, R., Lucas, M., and Statham, P.: The Crozet Natural Iron Bloom and Export Experiment (CROZEX), Deep Sea Res. Pt. II, 54, 1905–1914, doi:10.1016/j.dsr2.2007.07.023, 2007.

Quéroué, F., Sarthou, G., Planquette, H. F., Bucciarelli, E., Chever, F., van der Merwe, P., Lannuzel, D., Townsend, A. T., Cheize, M., Blain, S., d'Ovidio, F., and Bowie, A. R.: High variability of dissolved iron concentrations in the vicinity of Kerguelen Island (Southern Ocean), Biogeosciences Discuss., 12, 231–270, doi:10.5194/bgd-12-231-2015, 2015.

Sanial, V., Van Beek, P., Lansard, B., D' Ovidio, F., Kestenare, E., Souhaut, M., Zhou, M., and Blain, S.: Study of the phytoplankton plume dynamics off the Crozet Islands (Southern Ocean): A geochemical-physical coupled approach, J. Geophys. Res. Oceans, 119, 2227–2237, doi:10.1002/2013JC009305, 2014.

Tagliabue, A., Sallée, J.-B., Bowie, A. R., Lévy, M., Swart, S., and Boyd, P. W.: Surface-water iron supplies in the Southern Ocean sustained by deep winter mixing, Nat. Geosci., 7, 314–320, doi:10.1038/ngeo2101, 2014.

van Beek, P., Bourquin, M., Reyss, J.-L., Souhaut, M., Charette, M. A., and Jeandel, C.: Radium isotopes to investigate the water mass pathways on the Kerguelen Plateau (Southern Ocean), Deep Sea Res. Pt. II, 55, 622–637, doi:10.1016/j.dsr2.2007.12.025, 2008.

van Beek, P., Souhaut, M., Lansard, B., Bourquin, M., Reyss, J.-L., Von Ballmoos, P., and Jean, P.: LAFARA: a new underground laboratory in the French Pyrenees for ultra low-level gamma-ray spectrometry, J. Environ. Radioactiv., 116, 152–158, doi:10.1016/j.jenvrad.2012.10.002, 2013.

van Beek, P., Souhaut, M., and Reyss, J.-L.: Measuring the radium quartet (^{228}Ra, ^{226}Ra, ^{224}Ra, ^{223}Ra) in seawater samples using gamma spectrometry, J. Environ. Radioactiv., 101, 521–529, doi:10.1016/j.jenvrad.2009.12.002, 2010.

van der Merwe, P., Bowie, A. R., Quéroué, F., Armand, L., Blain, S., Chever, F., Davies, D., Dehairs, F., Planchon, F., Sarthou, G., Townsend, A. T., and Trull, T.: Sourcing the iron in the naturally-fertilised bloom around the Kerguelen Plateau: particulate trace metal dynamics, Biogeosciences Discuss., 11, 13389–13432, doi:10.5194/bgd-11-13389-2014, 2014.

Weis, D. and Frey, F. A.: Submarine Basalts of the Northern Kerguelen Plateau: Interaction Between the Kerguelen Plume and the Southeast Indian Ridge Revealed at ODP Site 1140, J. Petrol., 43, 1287–1309, doi:10.1093/petrology/43.7.1287, 2002.

Zhang, Y., Lacan, F., and Jeandel, C.: Dissolved rare earth elements tracing lithogenic inputs over the Kerguelen Plateau (Southern Ocean), Deep Sea Res. Pt. II, 55, 638–652, doi:10.1016/j.dsr2.2007.12.029, 2008.

Zhou, M., Zhu, Y., d'Ovidio, F., Park, Y.-H., Durand, I., Kestenare, E., Sanial, V., Van-Beek, P., Queguiner, B., Carlotti, F., and Blain, S.: Surface currents and upwelling in Kerguelen Plateau regions, Biogeosciences Discuss., 11, 6845–6876, doi:10.5194/bgd-11-6845-2014, 2014.

4.4 Conclusion

L'utilisation des isotopes du radium dans les zones de blooms phytoplanctoniques au large des îles Crozet et Kerguelen a permis de (i) mieux caractériser l'origine du fer qui fertilise la région et de (ii) tracer la dispersion vers le large des éléments chimiques relâchés par les sédiments déposés sur les marges. Dans le cadre de l'étude du bloom phytoplanctonique des îles Kerguelen, les isotopes du radium de courtes périodes ont notamment mis en évidence des passages rapides au travers du Front Polaire d'éléments chimiques originaires des sédiments du plateau nord des îles Kerguelen. Ces apports d'éléments chimiques peuvent ainsi jouer un rôle dans la fertilisation de la zone au sud du front.

Les données issues des traceurs géochimiques et des outils physique apportent des informations complémentaires, qui comparées, permettent de mieux contraindre la cinétique des échanges côte-large. En effet, l'étude des paramètres physiques donne une vision instantanée d'un phénomène alors que l'utilisation des isotopes du radium donne une vision intégrée sur une période temporelle qui varie selon l'isotope considéré. La confrontation des données radium, des flotteurs dérivant de surface et du modèle de dispersion a ainsi mis en évidence la contribution du plateau ouest de Crozet à la fertilisation des eaux du large, ce qui n'avait pas été discuté par les études précédentes (Charette et al., 2007).

Les informations fournies dans cette thèse, peuvent être utilisées pour mieux contraindre (i) la réponse des écosystèmes (*e.g.* bactéries, phytoplancton, zooplancton) à l'apport de fer relaché depuis les sédiments déposés sur les marges et (ii) la cinétique des réactions chimiques (dissolution, désorption etc) qui ont lieu pendant le transport des éléments chimiques vers le large par les masses d'eau (Rousseau et al., 2015).

Chapitre 5

Distribution des activités ^{226}Ra et des concentrations de Ba dissous dans la région Crozet-Kerguelen

Sommaire

5.1 Introduction 128
5.2 Materials and Methods 130
5.2.1 The KEOPS projects 130
5.2.2 Radium Data 132
5.2.3 Dissolved Barium Data 132
5.2.4 GLORYS currents 133
5.3 Hydrography and Frontal Structure 133
5.4 Results 134
5.4.1 Distribution of Ba_d concentrations 134
5.4.2 Distribution of ^{226}Ra activities 135
5.4.3 Distribution of $^{226}Ra/Ba_d$ ratios 135
5.4.4 Station A3 137
5.4.4.1 Vertical Profiles of temperature 138
5.4.4.2 Vertical profiles of chlorophyll *a* 140
5.4.4.3 Vertical profiles of ^{226}Ra activities, Ba_d concentrations and $^{226}Ra/Ba_d$ ratios 140
5.4.4.4 Barite saturation index 141
5.4.4.5 Lagrangian backward analysis 141
5.5 Discussion 143
5.5.1 Is there a relationship between ^{226}Ra, Ba_d, $^{226}Ra/Ba_d$ and the different water masses ? 143
5.5.2 Study of the temporal variability of the ^{226}Ra, Ba_d and $^{226}Ra/Ba_d$ signatures at station A3 147
5.6 Conclusion 148

Ce chapitre fait l'objet d'un article en préparation autour des activités ^{226}Ra et des concentrations en baryum dissous dans la région de Crozet-Kerguelen. Les données sont issues des deux missions KEOPS.

^{226}Ra and Ba patterns in the vicinity of the Kerguelen and Crozet Islands (Southern Ocean)

V. Sanial[1], P. van Beek[1], B. Lansard[2], M. Souhaut[1], F. Dehairs[3], S. Jacquet[4], E. Kestenare[1], C. Monnin[5]

1 Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS), CNRS-CNES-IRD-UPS, Observatoire Midi Pyrénées, 14 avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

2 Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), IPSL-CEA-CNRS-UVSQ-IPSL, avenue de la Terrasse, F-91198 Gif-sur-Yvette, France

3 Analytische Chemie (ANCH), Vrije Universiteit Brussel Pleinlaan 2, B-1050 Brussels, Belgium

4 Mediterranean Institue of Oceanography (MIO), Aix Marseille Université, CNRS-INSU-IRD, F-13288 Marseille, France

5 Géosciences Environnement Toulouse (GET), CNRS-CNES-IRD-UPS, Observatoire Midi Pyrénées, 14 avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

Abstract

The Crozet and Kerguelen islands are loacted in the Southern Ocean which is known to be the largest high-nutrient, low-chlorophyll area of the global ocean. The low iron concentration of the Southern Ocean waters limits the primary production resulting in a large amount of unused nutrients. However, high chlorophyll concentrations are observed offshore from the Crozet and Kerguelen islands. The development of the phytoplankton in these areas is sustained by dissolved iron inputs released by the interaction of currents with sediments deposited onto the margins. These two plateaus are trapped in a complex frontal system associated with strong currents formed by the Antarctic Convergence. In these areas, hydrodynamic exerts an important control on the phytoplancton bloom and thus, on the carbon biological pump of the Southern Ocean. In the framework of the KEOPS-2 project, we investigated the ^{226}Ra ($T_{1/2}$=1600 y) and dissolved barium (Ba_d) distributions offshore from the Crozet and Kerguelen islands. The aim of this study is to provide additional constraints on the circulation patterns in this area. In particular, we observed temporal changes in the $^{226}Ra/Ba_d$ ratios that will be discussed. Among potential hypothesis, one can invoke i) changes in the circulation patterns or ii) the impact of biological processes on the dissolved Ra and Ba concentrations.

5.1 Introduction

The Southern Ocean plays a key role in the Earth climate system. It is the largest high-nutrient low-chlorophyll (HNLC) area of the global ocean. Despite high concentrations of nutrients, the low iron concentration of the Southern Ocean waters limits the phytoplankton growth (Martin et al., 1990). Large natural phytoplankton blooms, however, occur annually mainly in shelf waters and in regions where currents interact with topographic obstacles (Moore and Abbott, 2000). High chlorophyll concentration areas are thus found in the vicinity of the Crozet Islands (Pollard et al., 2002), the Kerguelen Islands (Blain et al., 2001), South Georgia (Korb et al., 2004) or offshore from the Antarctic Peninsula (Dulaiova et al., 2009). The development of the phytoplankton in these areas is sustained by dissolved iron inputs released by sediments deposited onto the margins (Blain et al., 2001, 2007; Pollard et al., 2007a).

The Southern Ocean is characterized by a strong current, the Antarctic Circumpolar Current (ACC), that flows eastward around the Antarctic continent. The absence of continental barriers allows the ACC to connect the different world ocean basins (Rintoul et al., 2001). The Crozet and the Kerguelen plateaus, located in the Indian sector of the Southern Ocean, constitute two major obstacles to the ACC. The two plateaus are trapped in a complex frontal system associated with strong currents formed by the Antarctic Convergence (AC) (Orsi et al., 1995; Rintoul et al., 2001; Sokolov and Rintoul, 2009; Park et al., 2014a). The circulation pattern near these islands is strongly influenced by the bathymetry which also controls the shape of the annual phytoplankton blooms that occur offshore from these islands (Pollard et al., 2007b). The understanding of the circulation patterns thus constitutes a key point when investigating the dispersion of chemical elements – including micronutrients - released by the shallow sediments and the mechanisms of natural iron fertilization in these areas.

It is in this context that the KEOPS project (Kerguelen ocean and plateau compared study) was built, a project that aimed to understand the mechanisms of the natural iron fertilization downstream of the Kerguelen Islands and its impact on ecosystems and biogeochemical cycles (Blain et al., 2007). Two cruises were conducted in the framework of this project ; the first cruise was conducted in austral summer 2005 (KEOPS-1) and the second cruise was conducted in austral spring 2011 (KEOPS-2). A multi-disciplinarily approach combining various physical and geochemical tools was used to provide information on the circulation patterns and on the origin and mechanisms of the natural iron fertilization in that area. Among the various tools involved, we can mention Lagrangian tools based on multisatellite products (Mongin et al., 2009; d'Ovidio et al., 2015), surface drifters (Zhou et al., 2014), Acoustic Doppler Current Profilers (ADCP) or compos-

ite satellite chlorophyll images (Park et al., 2014a). Geochemical tracers have also been proven to be powerful tools to provide information on the origin and pathways of water masses and on the dispersion of chemical elements - including micronutrients - released by the sediments. In the framework of the KEOPS-1 project, radium isotopes (^{226}Ra, ^{228}Ra) provided estimates of vertical mixing rates on the Kerguelen Plateau and evidence of a northward advection on the plateau (van Beek et al., 2008), an advection that was also highlighted by other geochemical tracers (Zhang et al., 2008; Chever et al., 2010). In the framework of the KEOPS-2 project, short-lived radium isotopes (^{223}Ra and ^{224}Ra) highlighted the sporadic cross-frontal injections of waters that recently interacted with shallow sediments of the Kerguelen Plateau (Sanial et al., 2015). These cross-frontal injections could potentially explain localized enrichments in dissolved iron (Quéroué et al., 2015) or in particulate trace metals (van der Merwe et al., 2015) observed offshore from the Kerguelen Islands, and consequently the development of phytoplankton east of these islands.

The distribution of ^{223}Ra ($T_{1/2}$=11.4 d), ^{224}Ra ($T_{1/2}$= 3.66 d) and ^{228}Ra ($T_{1/2}$= 5.75 a) offshore from the Crozet and Kerguelen Islands was published elsewhere (Sanial et al., 2014, 2015). The present study focus on the ^{226}Ra isotope. ^{226}Ra, with a half-life of 1602 years, constitutes a unique tool to study mixing and circulation in the ocean (Ku et al., 1970; van Beek et al., 2008). The distribution of ^{226}Ra has been widely documented in the framework of the GEOSECS program conducted in the seventies (Ku et al., 1970; Broecker et al., 1976; Ku and Lin, 1976). In all the ocean basins, the ^{226}Ra activities in surface waters gradually increase from north to south as the Antarctic is approaching (Ku et al., 1970; Chung, 1974; Broecker et al., 1976; Hanfland, 2002). Higher surface ^{226}Ra activities are found south of the Antarctic Convergence due to the upwelling of deep water (Ku and Lin, 1976; Chung, 1981). The study of the distribution of ^{226}Ra in the Crozet and Kerguelen areas can thus provide additional information on the large scale circulation patterns and on the origin of the water masses observed in these regions.

Barium (Ba) has been commonly associated to the "stable isotope" of radium as they are chemical analogue (Wolgemuth and Broecker, 1970). Dissolved barium and ^{226}Ra behave similarly in the ocean, with the result that barium is approximately linearly correlated to radium in the world's oceans (Chan et al., 1976). The weight ^{226}Ra/Ba ratio was estimated at $0.71 \pm 0.08\ 10^{-8}$ by Li et al. (1973). Like ^{226}Ra, the dissolved barium concentrations in surface waters gradually increase from north to south in the different oceanic basins (Jeandel et al., 1996; Jacquet et al., 2004). Dissolved barium has been shown to behave "near" conservatively, allowing the use of dissolved Ba as a tracer of water masses and ocean circulation despite the fact that barium behaves as a bio-intermediate element and is thus involved in biological processes (Chan et al., 1977; Ostlund and et al, 1987;

Kenison Falkner et al., 1994; Jeandel et al., 1996; Jacquet et al., 2005, 2007).

Barium and ^{226}Ra are both influenced by the particle cycle (Chow and Goldberg, 1960; Broecker et al., 1967). Uptake of Ba (and Ra) in the upper water column may occur through substitution for calcium in calcareous skeletons (Lea and Boyle, 1989, 1990), adsorption onto diatom frustules, barite ($BaSO_4$) precipitation (Chow and Goldberg, 1960; Dehairs et al., 1980, 1990, 1991; Bishop, 1988; Stroobants et al., 1991) and incorporation into celestite ($SrSO_4$) skeletons produced by acantharians (Bernstein et al., 1992, 1998; Bernstein and Byrne, 2004; Bernstein et al., 1987). The dissolution of these particles (i.e., diatoms, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaCO_3$) when settling to the deep seafloor release Ba (and Ra) at depth. However, both the ^{226}Ra activities and the Ba concentrations in suspended particles are two orders of magnitude lower than the concentrations in the dissolved phase (van Beek et al., 2007; Jacquet et al., 2005). With such low concentrations, it is not clear how the particles impact the dissolved ^{226}Ra and Ba concentrations (as well as the ^{226}Ra/Ba ratios) on a seasonal time-scale. Several studies, however, reported evidence that biological processes may impact the ^{226}Ra/Ba ratios in the dissolved phase (van Beek et al., 2007, 2009).

In this work, we investigated the distribution of ^{226}Ra activities, dissolved Ba (Ba_d) concentrations and ^{226}Ra/Ba_d ratios in surface waters but also throughout the water column offshore from the Crozet and Kerguelen islands. Because both ^{226}Ra and Ba are often used as tracers of ocean circulation, the aim of this study is to provide additional constraints on the circulation patterns in this area using these geochemical tools. However, because this area is highly impacted by biological processes (i.e. large blooms of phytoplankton develop offshore from these islands) and because both ^{226}Ra and Ba are believed to be impacted by biological processes, we will attempt to relate the ^{226}Ra, Ba and ^{226}Ra/Ba signatures either to biological processes or to physical processes.

5.2 Materials and Methods

5.2.1 The KEOPS projects

The first cruise as part of the KEOPS-1 project was conducted in January - February 2005 offshore from the Heard Island, south of the Kerguelen Islands. Three sections were conducted between the plateau and offshore HNLC waters (sections A, B, C). The second cruise as part of the KEOPS-2 project was conducted in October – November 2011 east of the Kerguelen Islands, from part to part of the Polar Front, in a region highly impacted by eddies. During the KEOPS-2 cruise, a short visit to the Crozet Islands provided the opportunity to collect surface samples further north of the Polar Front. The selection of

the stations investigated during the KEOPS-2 project was guided by satellite composite images of sea surface chlorophyll concentrations. Seawater samples were thus collected inside and outside the phytoplankton bloom. The stations offshore from the Kerguelen Islands are located along two transects (North to South and East to West). Surface samples were also collected underway. The locations of the stations investigated for radium and dissolved barium during the KEOPS-1 and KEOPS-2 projects are shown in Figure 5.1

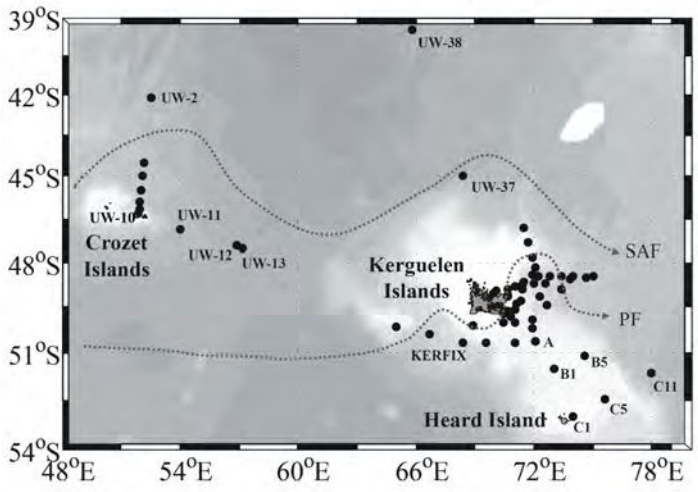


FIGURE *5.1 – Location of stations investigated during the KEOPS projects for Ra and Ba analysis. Stations offshore from the Crozet Islands are located along a north-south transect (from UW-2 to UW-10). The names of stations east of the Kerguelen Islands can be found in Figure 1 of Sanial et al. (2015).*

Cruise	Station	Sampling Date	Latitude (°S)	Longitude (°E)
KEOPS-2	A3-1	19/10/2011	-50.63	72.08
KEOPS-2	A3-2	16/11/2011	-50.63	72.05
KEOPS-1	A3-3	24/01/2005	-50.63	72.05
KEOPS-1	A3-4	04/02/2005	-50.63	72.08
KEOPS-1	A3-5	12/02/2005	-50.63	72.09

TABLE *5.1 – Sampling date of the different visits of station A3 during the two KEOPS cruises.*

During the KEOPS-1 project, a "time series" was conducted through regular visits of station A3 (Table 5.1). Station A3 was visited five times during the KEOPS-1 cruise in late summer 2005, but radium and barium samples were collected only at three of the five visits. The first vertical profile (A3-3) was done on 24 January 2005, a second vertical profile (A3-4) was done 11 days later. Finally, 19 days after the first visit, a third vertical profile was built (A3-5). During the KEOPS-2 cruise conducted in early spring 2011,

station A3 was visited twice. One surface sample was collected (A3-1) on 19 October 2011 and a full vertical profile was built 28 days after (A3-2).

5.2.2 Radium Data

During the KEOPS-1 and KEOPS-2 cruises, surface water samples and water samples at depth were collected. Water samples were collected in surface using the ship-seawater intake during KEOPS-1 and using a clean pump designed by IPEV (Institut polaire français Paul Emile Victor) during KEOPS-2. Large volume samples, between 250 and 900 L, were thus collected at 7 m depth using these systems. Water samples were collected throughout the water column using Niskin bottles during both KEOPS-1 and KEOPS-2 cruises. Large volumes of seawater were collected, between 120 and 250 L, in order to allow the detection of ^{223}Ra and ^{224}Ra (Sanial et al., 2015).

Seawater samples were then stored in large plastic tanks. PVC cartridges filled with acrylic fiber impregnated with MnO2 ("Mn fibers") were then connected at the output of the plastic tanks. Seawater samples were then passed by gravity through Mn fibers following (Moore, 2008). The flow rate was fixed at $\leq$ 0.5 L/min to provide 100 % extraction efficiency (Moore, 2008; van Beek et al., 2010). The Mn fibers were then rinsed with MilliQ water and analyzed for ^{223}Ra and ^{224}Ra using a RaDeCC system (Moore and Arnold, 1996). Following the analyses of the short-lived radium isotopes, the activities of the long lived radium isotopes (^{226}Ra and ^{228}Ra) were determined using the low-background gamma detectors placed at the LAFARA underground laboratory in the French Pyrénées (van Beek et al., 2010, 2013). The Mn fibers associated with the surface samples were compressed and analyzed using a semi-planar detector. The Mn fibers associated with the samples collected within the water column were ashed at 820 °C for 16 h (Charette et al., 2001) and analyzed using a well-type germanium detector. The ^{228}Ra activities were determined using the ^{228}Ac peaks (338, 911 and 969 keV). The ^{226}Ra activities were determined using the ^{214}Pb peaks (295 and 352 keV) and the ^{214}Bi peak (609 keV). The uncertainties reported for gamma counting consist of the error associated with counting statistics (one sigma). Cross-calibrations between the two detectors were made to avoid any bias in the determination of the radium activities. The ^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{228}Ra activities offshore from the Kerguelen Islands are discussed in (Sanial et al., 2015), and the ^{223}Ra, ^{224}Ra and ^{228}Ra activities offshore from the Crozet Islands are discussed in Sanial et al. (2014).

5.2.3 Dissolved Barium Data

The seawater samples designed for the Ba analysis were collected using either the ship seawater intake, the IPEV pump and the CTD Rosette equipped with 24 12L-Niskin bot-

tles, using the same water sample designed for the Ra analysis. 15 ml of unfiltered seawater were sampled in polypropylene vials (Nalgene ; rinsed three times with the seawater solution), acidified using Suprapur HCl (15 μl), and stored at room temperature till analysis.

Dissolved barium was measured using an isotope dilution (ID) method (Klinkhammer and Chan, 1990; Freydier et al., 1995) by HR-ICP-MS (High resolution- inductively coupled plasma mass spectrometry). This method was performed on a Element 2 Thermo Finnigan instrument. Reproducibility of our method is ± 1.5 % (RSD) as tested on repeat preparations of unknowns and reference solutions. Samples preparation is as follows : 1 ml of seawater is spiked with 0.7 to 1 ml of a ^{135}Ba-spike solution (93.8 % ^{135}Ba) to produce a ^{138}Ba/^{135}Ba ratio around 0.7 (Klinkenberg et al., 1996) and then the sample is diluted 30 fold with acidified Milli-Q grade water.

5.2.4 GLORYS currents

The re-analysis GLORYS2V3 oceanic velocities were produced by MERCATOR OCEAN. The velocities are based on the ORCA025 simulation (NEMO 3.1 version) and are delivered with a 1/4° horizontal resolution and on 75 vertical levels. The 3-hours ERA-interim ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts) data are used for the atmospheric forcing. Data assimilations are done with SST, altimetry data, and *in situ* temperature and salinity profiles from the Argo network. The analysis is performed at the middle of the 7-day assimilation cycle. These global 3D gridded fields are available on a daily basis.

5.3 Hydrography and Frontal Structure

The Crozet and Kerguelen Plateaus constitute one of the largest topographic obstacle to the eastward Antarctic Circumpolar Current (ACC) deflecting the ACC to its northernmost position in the Southern Ocean (Park et al., 1993). The ACC is characterized by successive horizontal fronts resulting in large meridional gradients of surface temperature, salinity (Nowlin and Klinck, 1986; Orsi et al., 1995; Rintoul et al., 2001; Sokolov and Rintoul, 2009; Park et al., 2014a), macro-nutrients (Blain et al., 2014; Christaki et al., 2014; Closset et al., 2014) and other chemical properties, such as barium (Jeandel et al., 1996; Jacquet et al., 2004, 2005) and radium (Ku and Lin, 1976). The frontal structure as well as the hydrology and the circulation patterns of the study area are described in details in previous studies (Park et al., 1993, 2002, 2008b, 2014a; Pollard et al., 2002, 2007b; Pollard and Read, 2001; Jacquet et al., 2007). Briefly, the major fronts that compose the ACC from north to south are : the Subtropical Front (STF), the Subantarctic Front (SAF) and the Polar Front (PF). The Subtropical zone (STZ), which extends north

of the STF, is associated with Subtropical surface waters (STSW). The Subantarctic zone (SAZ), between the STF and the SAF, is associated with a mix between Subantarctic surface waters (SASW) and STSW. The Polar frontal zone (PFZ), between the SAF and the PF, is associated with SASW. Finally, the Antarctic zone (AZ), south of the PF, is associated with Antarctic surface waters (AASW). The different water masses found below the AASW through the water column are the Winter Water (WW), the Upper Circumpolar Deep Water (UCDW ; between 400 m and 1400 m depth), the Lower Circumpolar Deep Water (LCDW ; between 1400 m and 2600 m depth) and the Antarctic Bottom Water (AABW ; below 2600 m depth ; Park et al. 2008b). The WW, associated with a density between 27.2 and 27.4 kg/m^3 and observed during both the KEOPS-1 and KEOPS-2 projects, results from the winter cooling of the AASW (Park et al., 1998). Strong vertical gradients of temperature, salinity and density thus delimit the WW from the AASW above and the UCDW below (Gordon, 1971; Park et al., 1993, 1998; Rintoul et al., 2001).

5.4 Results

5.4.1 Distribution of Ba_d concentrations

Surface The general pattern of the Ba_d concentrations in surface waters is a latitudinal increase of the concentrations from north to south with the highest Ba_d concentrations observed south of the Kerguelen Islands, close to Heard Island, and the lowest Ba_d concentrations observed in the Crozet Basin (Figures 5.2 top ; Tables 5.3, 5.4, 5.5). Concentrations of dissolved barium in surface waters range from 33.9 nM (Station UW-1, 26°S) to 71.9 nM (Station C11, 51.7°S). Ba_d concentrations presented here fall in the range of previous studies conducted in the area (Jacquet et al., 2005) or more generally in the Southern Ocean (Chan et al., 1977; Ostlund and et al, 1987; Jeandel et al., 1996; Jacquet et al., 2004, 2005). Intermediate Ba_d concentrations, between 61 and 64 nM, are found in the cyclonic meander formed by the PF, east of the Kerguelen Islands. The eastern location of the PF is visible with a significant change in Ba concentrations between station TEW-6 (76.8 nM) and station TEW-7 (58.4 nM). The Ba concentration at station TEW-7 is similar to the Ba concentrations of stations located in the near vicinity : TEW-8 (58.4 nM) and F-L (59.2 nM). Ba concentrations are also different between stations TNS-2 (57.9 nM) and station TNS-3 (59.8 nM) indicating the northern location of the PF.

Vertical profiles Dissolved barium concentrations increase with depth (Figures 5.3, 5.4). More pronounced increases are observed for deep stations (C11, E-1, Kerfix and F-L). Bottom Ba_d concentrations at shallow stations are around 70 nM. The highest Ba_d concentration (93 nM) is reached close to the bottom at station F-L, which is associated

with the AABW (2600 m depth), a water mass that is only found at stations F-L and C11. The lowest Ba_d concentration (57 nM) is found at 50 m depth at station B1.

5.4.2 Distribution of ^{226}Ra activities

Surface As for the Ba_d concentrations, the ^{226}Ra activities in surface waters globally increase from north to south, in agreement with previous studies (Ku et al., 1970; Chung, 1974; Broecker et al., 1976; Hanfland, 2002). The lowest ^{226}Ra activity (7.3 dpm/ 100 L) in surface waters is found at station UW-2 around 35.9°S north of the PF, while the highest ^{226}Ra activity in surface waters (17.1 dpm/ 100 L) is found at station C11 (51.7°S) located south of the PF. The Ra distribution thus agrees with the distribution of the Ba_d concentrations. A high spatial variability in the ^{226}Ra activities is also observed in the cyclonic meander formed by the PF (Figure 5.2, middle ; Tables 5.3, 5.4, 5.5).

Vertical profiles Like Ba_d, the ^{226}Ra activities increase with increasing depth (Figures 5.3, 5.4). The highest ^{226}Ra activity (22.2 dpm/ 100 L) is found in the AABW at station C11. However, the increase of ^{226}Ra activity with depth is not linear, as it was almost the case for the Ba_d vertical profiles. The ^{226}Ra activities determined in the WW are slightly lower than the ^{226}Ra activities determined in the surrounding water masses, with the exception of stations E-4W and G-1.

5.4.3 Distribution of ^{226}Ra/Ba_d ratios

Surface The ^{226}Ra/Ba_d ratios in surface waters range from 0.97 dpm/ μmol (Station G-2) to 3.32 dpm/ μmol (Station UW-38) with an average value of 2.22 ± 0.34 dpm/ μmol (Figure 5.2, bottom ; Tables 5.3, 5.4, 5.5). The average value agrees with the ocean mean (i.e., 2.3 dpm/ μmol) determined over large sections conducted in the different oceanic basins and highlights the close relationship between ^{226}Ra and Ba_d in the investigated area as it is the case in other oceanic basins (Chan et al., 1976). Several water samples, however, display significantly higher or lower ^{226}Ra/Ba_d ratio than the ocean mean over large sections of the ocean. Deviations from this reference value were also observed in other basins (van Beek et al., 2007, 2009). In this study, we will attempt to understand the causes of such deviation. Among the hypotheses that may explain such pattern, one can invoke i) biological processes that may fractionate Ra from Ba or ii) physical processes (e.g., circulation of water masses that may display variable ^{226}Ra/Ba_d ratios in relationship with their origin). In the following, we will attempt to decipher between the two hypotheses.

Vertical profiles Overall, the ^{226}Ra/Ba_d ratio is relatively constant throughout the water column fluctuating around the mean ocean value of 2.3 dpm/ μmol (Chan et al., 1976)

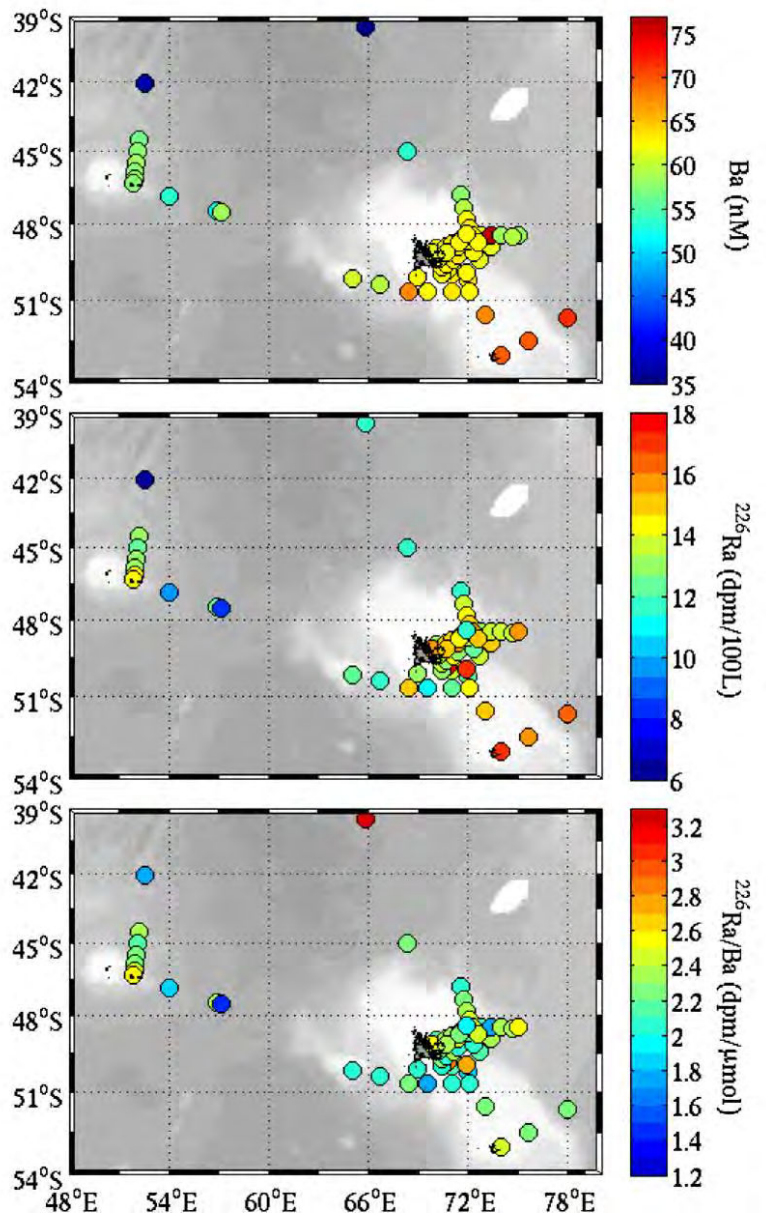


FIGURE *5.2 – Distributions of Ba_d concentrations (top), ^{226}Ra activities (middle) and $^{226}Ra/Ba_d$ ratios (bottom) in surface waters in the Crozet-Kerguelen area. The gray shading represents the bathymetry.*

(Figures 5.3, 5.4). However, several vertical profiles display irregular features. Intermediate waters at station G-1 display high ^{226}Ra/Ba$_d$ ratios that are primarily associated with the high ^{226}Ra activity found in intermediate waters. High ^{226}Ra/Ba$_d$ ratios are also found below 100 m depth at station E1-4W. Station C-11 displays relatively low ^{226}Ra/Ba$_d$ ratios below 500 m depth.

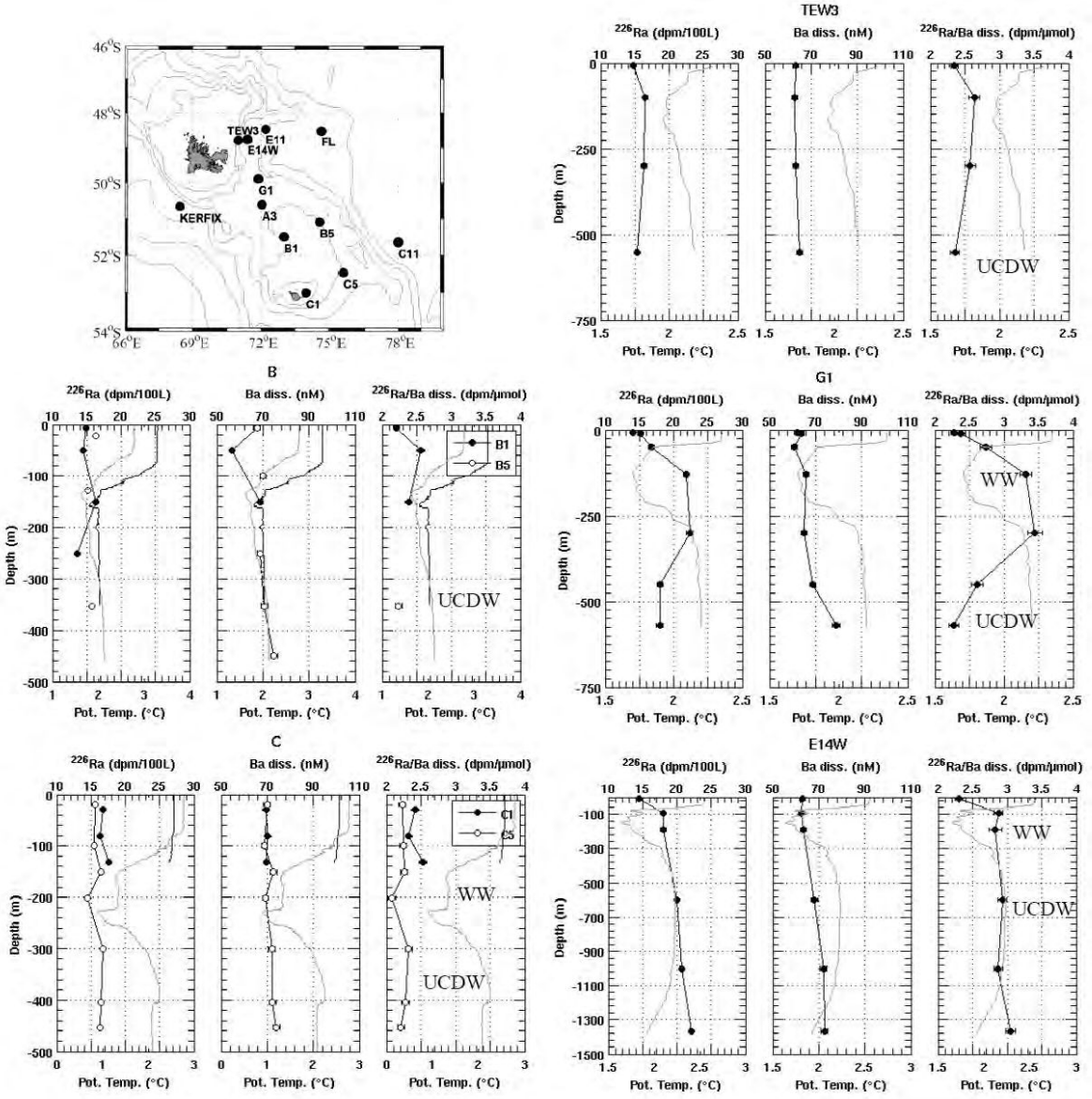


FIGURE *5.3 – Vertical profiles of Ba_d concentrations, ^{226}Ra activities and $^{226}Ra/Ba_d$ ratios. The location of stations where vertical profiles were built is shown on a map. The vertical profiles of potential temperature (gray) are plotted for each station.*

5.4.4 Station A3

Station A3, located between the Kerguelen Islands and the Heard Island (Figure 5.1), was visited three times during the KEOPS-1 project (A3-3, A3-4 and A3-5) and twice during the KEOPS-2 project (A3-1 and A3-2) for Ra and Ba analysis. Below, we discuss the vertical profiles of potential temperature, chlorophyll concentrations, ^{226}Ra activities, Ba_d concentrations, $^{226}Ra/Ba_d$ ratios and barite saturation index at the different visits of station A3. ^{226}Ra activities, Ba_d concentrations and $^{226}Ra/Ba_d$ ratios are shown in table 5.6.

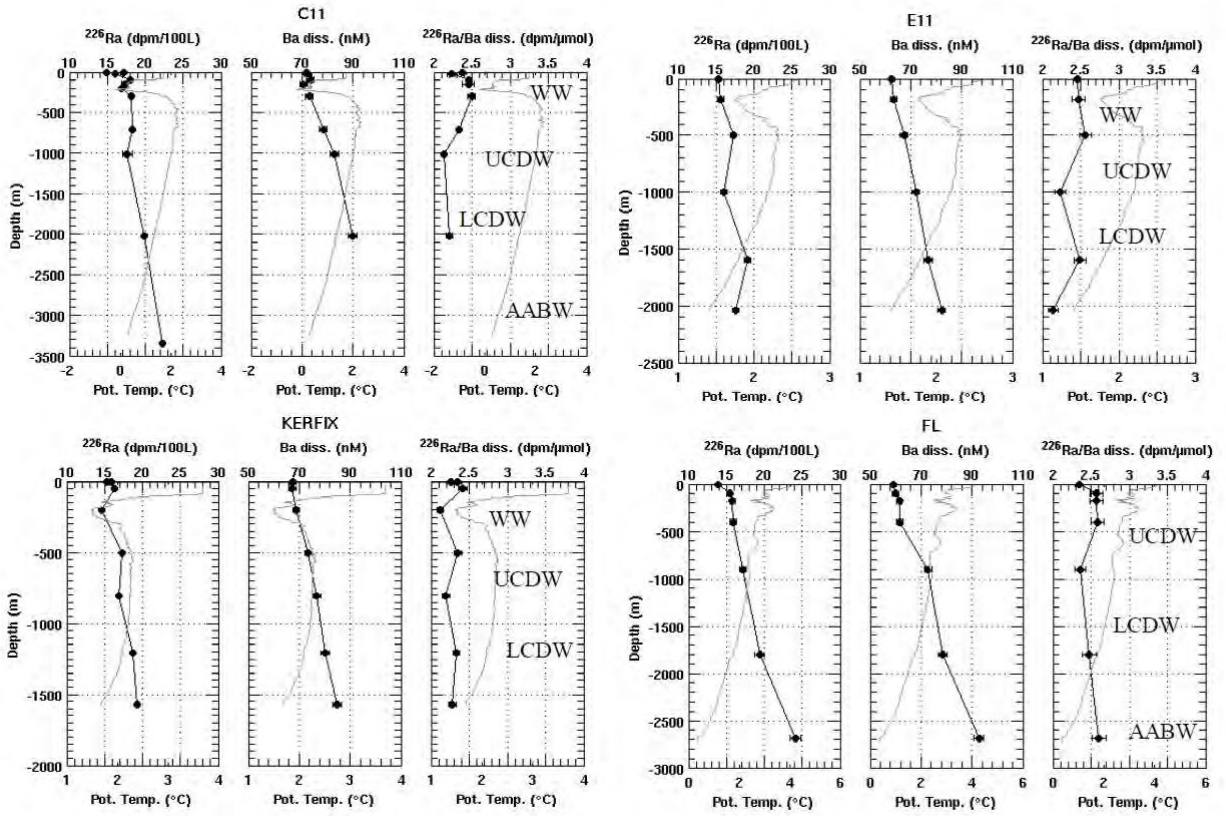


FIGURE *5.4 – Vertical profiles of Ba_d concentrations, ^{226}Ra activities and $^{226}Ra/Ba_d$ ratioS. The location of stations where vertical profiles were built is shown on a map. The vertical profiles of potential temperature (gray) are plotted for each station.*

5.4.4.1 Vertical Profiles of temperature

The vertical profiles of potential temperature are different between the A3 stations and reflect the different sampling dates. The mixed layer depths (MLD) were determined based on a 0.02 σ_θ (kg/m^3) criterion (Park et al., 1998; Price et al., 1978) and were reported on the profiles (Figure 5.5). The MLD of station A3-2 is the deepest one, which is consistent with the fact that this profile was built in early spring. In comparison, the MLDs of the stations investigated during the KEOPS-1 cruise are shallower according to the fact that they were done in late summer. The temperature of the AASW also varies in function of the sampling date. The AASW is colder at station A3-2 that was investigated in early spring (during the KEOPS-2 cruise) than at stations A3-3, A3-4 and A3-5 that were visited in late summer (during the KEOPS-1 cruise). The temperature of the WW also differs. The WW at station A3-2 is warmer than at the other A3 stations. Note, however, that the temperature of the WW may not exactly reflects the previous winter conditions (Park et al., 1998).

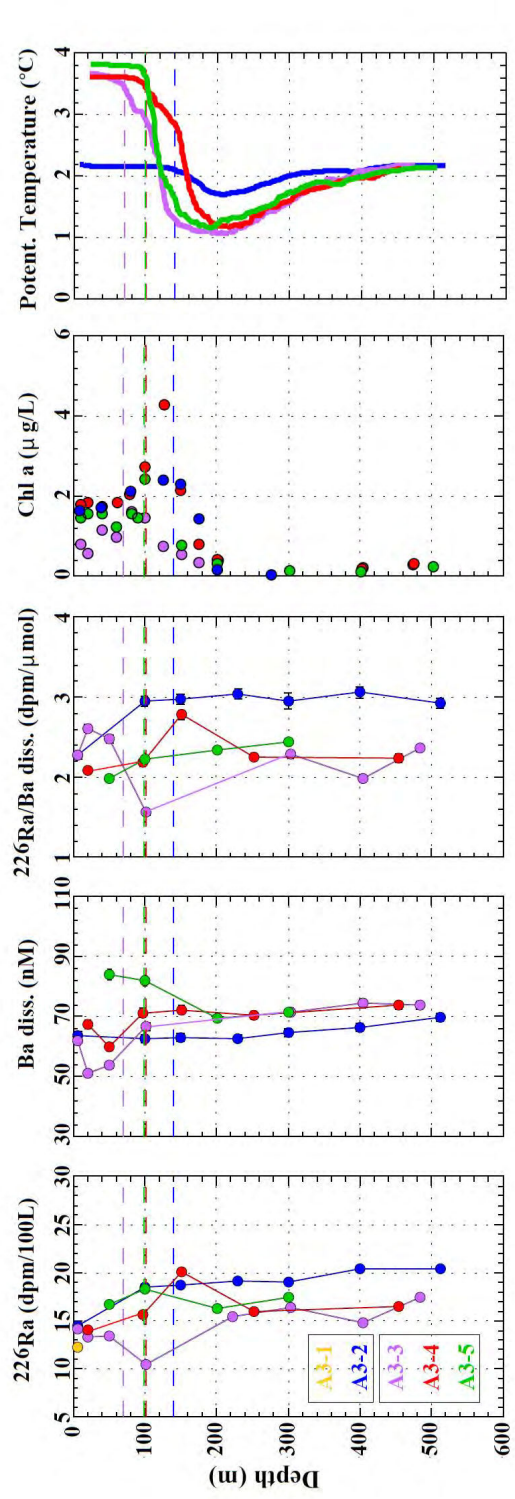


FIGURE 5.5 – *Vertical profiles of ^{226}Ra activities (dpm/ 100 L), Ba_d concentrations (nM), $^{226}Ra/Ba_d$ ratios (dpm/ µmol), chlorophyll a concentrations (µg/ L) and potential temperature (°C) at the different visits of station A3. The dash lines represent the mixed layer depth (MLD) of the different A3 station. The estimation of the MLDs are based on 0.02 σ_θ (kg/m^3) criterion (Park et al., 1998; Price et al., 1978). Station A3-1 (19/10/2011) and the vertical profile at station A3-2 (16/11/2011) were investigated during the KEOPS-2 cruise. Vertical profiles at stations A3-3 (24/01/2005), A3-4 (04/02/2005) and A3-5 (12/02/2005) were built during the KEOPS-1 cruise.*

5.4.4.2 Vertical profiles of chlorophyll *a*

The vertical profiles of total chlorophyll *a* concentrations vary between the different A3 stations, a pattern which also reflects the different sampling date (Figure 5.5). However, a common general pattern is observed : high chlorophyll *a* concentrations are observed in the first 200 m depth of the water column ; the chlorophyll *a* concentrations are almost constant in the mixed layer and increase near the MLD ; then decrease with increasing depth, being very low below 200 m depth. Because the KEOPS-2 cruise was conducted in early austral spring, the first visit of station A3 (A3-1) indicates low chlorophyll concentrations, which suggests that the phytoplankton bloom was not well developed at this time of year. During the second visit (A3-2), higher chlorophyll concentrations were observed in surface waters which indicate that the phytoplankton bloom has developed. During the KEOPS-1 cruise conducted in late austral summer, the chlorophyll *a* concentrations increase from station A3-3 to station A3-4 and then, slightly decrease at station A3-5. The five stations visited during austral spring (KEOPS-2) and austral summer (KEOPS-1) may then be compared with each other, although the two campaigns are separated by 6 years. When combined together, these stations may thus reflect the evolution of a phytoplankton bloom with time, from spring to summer.

5.4.4.3 Vertical profiles of ^{226}Ra activities, Ba_d concentrations and $^{226}Ra/Ba_d$ ratios

The ^{226}Ra activities and Ba_d concentrations at 7 m are similar for all the A3 stations (Figure 5.5 ; Table 5.6). The surface water samples display a ^{226}Ra activity around 14 dpm/ 100 L and a Ba_d concentration around 68 nM. The $^{226}Ra/Ba_d$ ratios at the different A3 stations are thus very close, with the exception of station A3-1 where the $^{226}Ra/Ba_d$ ratio is slightly lower. Below 200 m depth, the Ba_d concentrations and the ^{226}Ra activities are nearly constant. The Ba_d concentrations at stations A3-3, A3-4 and A3-5 are very similar. Like the Ba_d concentrations, the ^{226}Ra activities in surface waters are within a narrow range. At station A3-2 visited during the KEOPS-2 project, the Ba_d concentration is slightly lower and the ^{226}Ra activity slightly higher than at the other A3 stations visited during the KEOPS-1 project. The $^{226}Ra/Ba_d$ ratios at station A3-2 are constant over the water column and relatively high (3 dpm/ μmol), whereas the $^{226}Ra/Ba_d$ ratios at the other A3 stations are close to 2.3 dpm/ μmol below 200 m depth. Between 20 m and 200 m depth, the ^{226}Ra activities and the Ba_d concentrations are highly variable. A minimum in the Ba_d concentrations is observed in this layer at stations A3-3 and A3-4 while station A3-5 displays a maximum. Like for the surface distribution, several parameters can influence the variations in the vertical distribution of the ^{226}Ra activities, Ba_d concentrations and $^{226}Ra/Ba_d$ ratios, including changes in the circulation patterns or impact of biological processes.

5.4.4.4 Barite saturation index

We calculated the barite saturation index for each visit of station A3, following Monnin et al. (1999). The vertical profiles of barite saturation index show that station A3-2 (KEOPS-2) was undersaturated with respect to barite over the entire water column (Figure 5.6). In contrast, equilibrium is reached at station A3-5 over the entire water column. This pattern can be related to the fact that station A3-2 was visited in early bloom stage whereas station A3-5 was visited in the late stage of the bloom. At stations A3-3 and A3-4, surface waters are undersaturated with respect to barite and equilibrium is reached below 150 m depth.

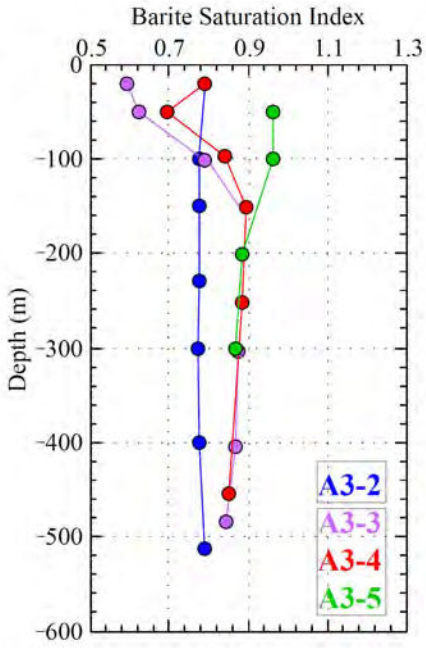


FIGURE *5.6 – Vertical profiles of barite saturation index at the different visits of station A3.*

5.4.4.5 Lagrangian backward analysis

Backward trajectories were investigated for the different visits of station A3, at several selected water depths where Ra and or Ba_d patterns were observed. This study was designed to investigate the origin of the water masses that we found at station A3, which could in turn explain Ra and Ba patterns. The five month-backward trajectories show a relatively large variability between the different A3 stations and also between the different water depths (Figure 5.7). The backward trajectories at 7 m depth are relatively close to each other between the different A3 stations (A3-1, A3-2 and A3-3), despite the wide range of sampling dates. This suggests a relatively constant current pattern in surface waters, a current that originates from the south-west.

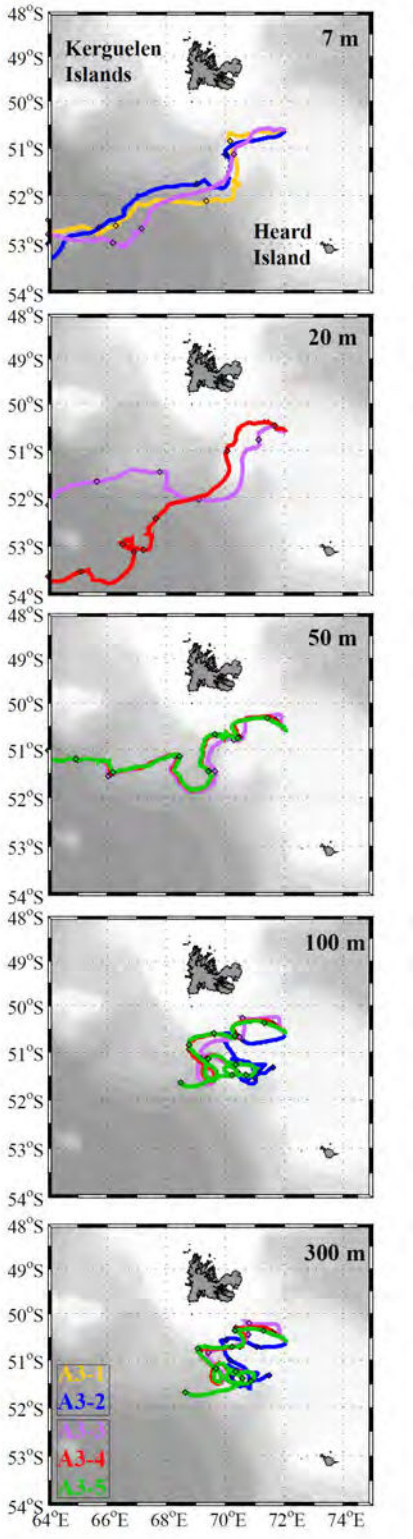


FIGURE 5.7 – *Five months Lagrangian backward analysis for the different A3 stations. Lagrangian analysis were done at the different sampling depths (7 m, 20 m, 50 m, 100 m and 300 m depth). A diamond is placed on the trajectories every 30 days.*

At 20 m depth, the backward trajectories obtained for stations A3-3 and A3-4 show slightly different latitudinal origins ; the water body found at 20 m at station A3-4 originates from further south, when compared to the water body at 20 m at station A3-3. Deeper in the water column, the backward trajectories show a similar origin for the different A3 stations, but these origins differ to different depths in the water column. At 50 m depth, the backward trajectories indicate that the water body originates from the west, a pattern which is similar for the 3 visits of station A3 during the KEOPS-1 project (A3-3, A3-4 and A3-5). At 100 m and 300 m depth, the origin of the water bodies is similar but very different compared to the water bodies found in the upper water column. The water bodies at 100 m and 300 m depth do not originate from the south-west, as it was the case for the upper water bodies, but rather exhibit a recirculation pattern. This pattern is observed during both the KEOPS-1 and KEOPS-2 projects. The water bodies may be trapped in a recurrent eddy centered at 51.5°S and 70°E.

5.5 Discussion

5.5.1 Is there a relationship between ^{226}Ra, Ba$_d$, ^{226}Ra/Ba$_d$ and the different water masses ?

Potential temperature–salinity diagrams (θ-S diagrams) are shown in figure 5.8 ; θ-S profiles of the KEOPS-1 stations in gray and θ-S profiles of the KEOPS-2 stations in black. On the θ-S diagram of stations located north of the PF (stations TEW-3 and F-L ; KEOPS-2), we identified the SASW in surface and deeper in the water column, the CDW and the AABW. On the θ-S profiles of the stations located south of the PF, we identified the AASW in surface and deeper in the water column, the WW, the CDW and the AABW.

The Ba$_d$ concentrations, the ^{226}Ra activities and the ^{226}Ra/Ba$_d$ ratios determined in seawater samples collected during the KEOPS cruises are also reported on the θ-S diagram (Figure 5.8). The highest Ba$_d$ concentrations and ^{226}Ra activities are associated with the deep waters displaying high salinities. The lowest Ba$_d$ concentrations and ^{226}Ra activities are associated with surface waters displaying high potential temperatures. The highest Ba$_d$ concentrations ($>$ 90 nM) are found in the AABW (Figure 5.8, top). Then, the Ba$_d$ concentrations decrease from the bottom to the surface. The Ba$_d$ concentrations range from 70 nM to 80 nM in the CDW, from 62 nM to 75 nM in the WW and are below 70 nM in surface waters. The Ba$_d$ concentrations are also distinct between the two different surface water masses found from part to part of the PF : Ba$_d$ concentrations range from 60 nM to 70 nM in the AASW (south of the PF) and are below 60 nM in the SASW (north of the PF). Like Ba, the highest ^{226}Ra activities ($>$ 22 dpm/100 L) are found in the AABW (Figure 5.8, middle). Overall, the ^{226}Ra activities decrease from

deep to surface waters. The ^{226}Ra activities range from 16 dpm/100 L to 22 dpm/100 L in the CDW, from 14 dpm/100 L to 18 dpm/100 L in the WW and are generally below 16 dpm/100 L in surface waters. A large range of the ^{226}Ra activities is observed in surface waters. The ^{226}Ra activities range from 6 dpm/100 L, at station G-2 (at 7 m depth), to 20.8 dpm/100 L at station E-5 (at 10 m depth). A distinct Ba_d signature is thus associated with the different water masses whereas the ^{226}Ra activities are more variable within the same water mass. The average of the $^{226}Ra/Ba_d$ ratios determined throughout the water column is 2.33 $\pm$ 0.36 dpm/ μmol. However, as mentioned in section 5.4.3, deviations from the 2.3 dpm/ μmol reference value of Chan et al. (1976) are observed : the relatively high $^{226}Ra/Ba_d$ ratios are found in intermediate water ($27.1 < \sigma_\theta < 27.7$) whereas the relatively low $^{226}Ra/Ba_d$ ratios are found in surface waters ($\sigma_\theta < 27.1$) (Figure 5.8, bottom). A similar pattern was observed in other regions of the world (van Beek et al., 2007, 2009), a pattern that was attributed to the biological processes that take place in the upper water column and that potentially fractionate Ra from Ba.

Latitudinal gradients of ^{226}Ra activities and Ba_d concentrations can be observed in surface waters from part to part of the PF in the Crozet-Kerguelen area (Figure 5.2). In contrast, the Ba_d concentrations and the ^{226}Ra activities are more variable along the cyclonic meander formed by the PF, east of the Kerguelen Islands (Figure 5.2). Since the Ba_d distribution may be primarily controlled by hydrodynamics (Jacquet et al., 2005), such spatial variability could be potentially explained by cross-frontal injections of water masses. Cross-frontal injections (across the STF and the SAF) in the Crozet-Kerguelen Basin have already been highlighted by Jacquet et al. (2005). In a recent study, Sanial et al. (2015) also showed that short-lived radium isotopes (^{223}Ra and ^{224}Ra) released by the shallow sediments of the Kerguelen Plateau could be detected in surface waters south of the PF, east of the Kerguelen Islands, suggesting the transfer of chemical elements across or via the PF.

We use the present dataset to determine ^{226}Ra, Ba_d and $^{226}Ra/Ba_d$signatures for the different zones delimited by the fronts. With the signatures of the different zones, we will investigate if the spatial variability observed along the PF could be attributed to exchanges of water bodies across the Crozet-Kerguelen front system. In order to better characterize each zone, we selected stations located away from the fronts (*i.e.* stations that are likely not impacted by potential cross-frontal injections) and we provided means (and associated standard deviations of the mean) for ^{226}Ra activities, Ba_d concentrations and $^{226}Ra/Ba_d$ ratios in the surface waters for each zones (Table 5.2).

North of the SAF, the means were calculated considering samples UW-1, UW-2, UW-3 and UW-38. In the SAZ, the means were calculated considering samples from the tran-

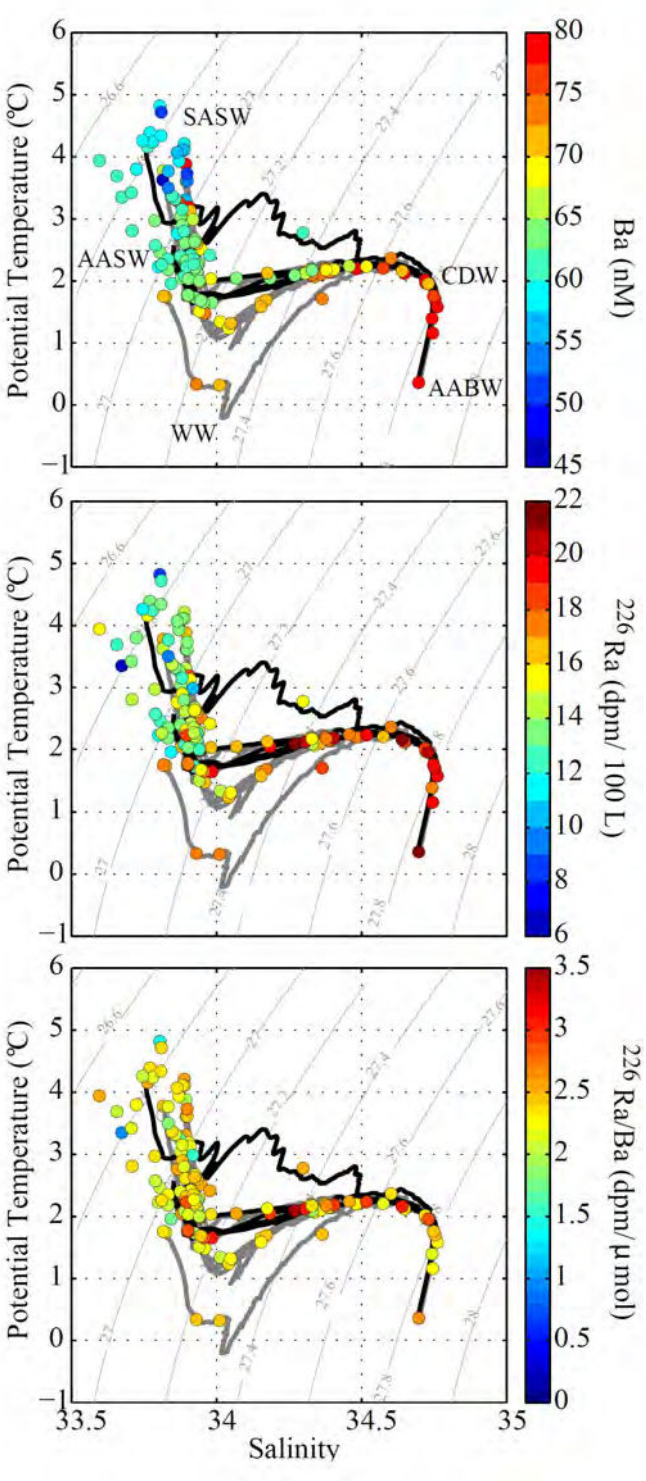


FIGURE *5.8 – θ-S diagrams of stations visited during the KEOPS cruises. θ-S profiles of the KEOPS-1 stations in gray. θ-S profiles of the KEOPS-2 stations in black. Ba_d concentrations (top), ^{226}Ra activities (middle) and $^{226}Ra/Ba$ ratios are added on the θ-S diagrams.*

sect offshore from the Crozet Islands between UW-4 and UW-14 and the sample UW-37. South of the PF, the means were calculated considering samples from transects A, B and C conducted during KEOPS-1. Means and standard deviations are estimated based on samples collected between 6 m depth and 30 m depth. The different zones (north of the SAF, the SAZ and south of the PF) display distinct ^{226}Ra and Ba_d signatures with increasing values from the north to the south. Because the ^{226}Ra activities and the Ba_d concentrations vary together, the ^{226}Ra/Ba_d ratio remains the same in the different zones.

	^{226}Ra (dpm / 100 L)			Ba_d (nM)			^{226}Ra/Ba_d (dpm / μmol)		
North of the SAF	8	±	3	35	±	1	2.3	±	0.7
SAF	12	±	2	57	±	3	2.1	±	0.4
South of the PF	15	±	1	65	±	8	2.3	±	0.2

TABLE *5.2 – Means and Standards deviations calculated for the different zones.*

Figure 5.9 shows the Ba_d concentrations and ^{226}Ra activities near the Kerguelen Islands using a contrasted color scale. This allows us to identify the samples collected south of the PF that display relatively low Ba_d concentrations : R-2, UW-32, UW-33, TEW-4, TEW-5 and E-5 (at 10 m depth). These low Ba_d concentrations found south of the PF may indicate presence of waters originating from north of the PF (with lower concentrations). This pattern could thus be related to cross-frontal injections of surface waters originating from north of the PF. This hypothesis is supported by the presence south of the PF of short-lived radium isotopes, which were also detected at stations R-2 and UW-32 (significant ^{223}Ra and ^{224}Ra activities) and at station TEW-5 (significant ^{224}Ra activity and ^{223}Ra activity below detection limit) (Sanial et al., 2015). In contrast, no significant short-lived radium isotopes were detected at stations E-5 and TEW-4, but this pattern could reflect different time scales of cross-fontal injections. The intermediate Ba_d concentrations determined at stations located along the PF are likely the result of the mixing of surface waters originating from north of the PF (as confirmed by the short-lived radium isotopes) and waters originating from south of the PF (as shown by surface drifters launched during the KEOPS-2 cruise ; see figure 7 of Sanial et al. 2015).

Regarding the ^{226}Ra activities, low ^{226}Ra activities (purple, Figure 5.9) are determined at station TNS-1 located north of the PF but also at stations R-2, UW-15, E-5 (at 7 m depth) located south of the PF. This latter pattern may also be related to the input of waters originating from north of the PF. High ^{226}Ra activities (red-yellow-green on Figure 5.9) are determined at stations located south of the PF as expected from the north-south increase of the ^{226}Ra activities, but also at several stations located north of the PF such as station TEW-8 or station UW-22. This latter pattern my by attributed to injections

of waters originating from south of the PF. The Ba_d and ^{226}Ra patterns thus indicate that the PF constitutes a highly dynamical structure that makes possible the exchange of water bodies and associated chemical elements from one side of the PF to the other. These results confirm those recently obtained with the short-lived Ra isotopes (Sanial et al., 2015), which both indicate that the PF may not act as a strong physical barrier.

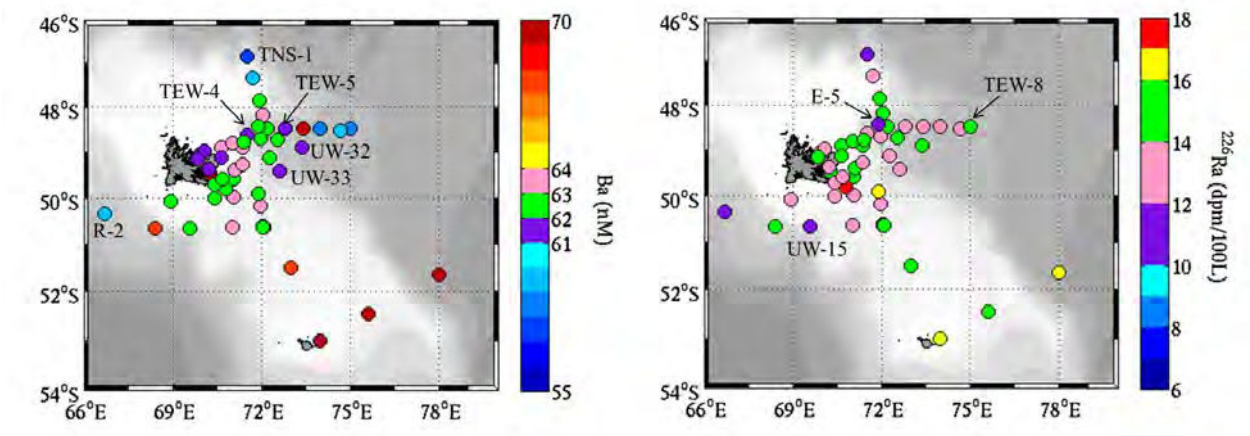


FIGURE *5.9 – Distribution of Ba_d concentrations (nM) and ^{226}Ra activities (dpm/ 100 L) near the Kerguelen Islands.*

5.5.2 Study of the temporal variability of the ^{226}Ra, Ba_d and $^{226}Ra/Ba_d$ signatures at station A3

Here, we put together data obtained during the KEOPS-1 and KEOPS-2 cruises at station A3 visited several times at different periods of the year. Below 100 m, the Ba_d concentrations at station A3-2 (KEOPS-2) are within a narrow range. The Ba_d concentrations are lower than the Ba_d found at stations A3 visited during KEOPS-1. The backward trajectories indicate a similar origin for the waters below 100 m at station A3-2 (KEOPS-2) and at stations A3 visited during KEOPS-1. Thus, the lower Ba_d concentrations at station A3-2 may best be explained by biological processes, since they are known to impact the Ba cycle. During the KEOPS-1 cruise, the phytoplankton bloom was in an advanced stage (summer) compared to the KEOPS-2 cruise (spring), and therefore the remineralization activity is expected to be more intense during KEOPS-1 (Jacquet et al., 2015). In addition, because of the early stage of the bloom during KEOPS-2, the carbon export was not significant at stations A3-1 and A3-2 whereas evidence of carbon export was found at stations A3 during the KEOPS-1 cruise (A3-3, A3-4 and A3-5; Jacquet et al. 2015). Higher remineralization rates may contribute to release Ba into the water column and could thus may explain the higher dissolved barium concentrations observed at stations

A3 during KEOPS-1. The ^{226}Ra/Ba$_d$ ratios found below 200 m depth at station A3-2 (KEOPS-2) are relatively high (ca. 3 dpm/ μmol) and reflect the high ^{226}Ra activities and the low Ba$_d$ concentrations. ^{226}Ra/Ba$_d$ ratios higher than the 2.3 dpm/ μmol value may not be related to physical processes, since the water masses seem to display relatively similar ^{226}Ra/Ba$_d$ ratios despite different latitudinal origins (Table 5.2). This pattern may thus best be explained by biological processes.

Regarding surface samples, the backward trajectories show a common origin (south-west ; Figure 5.5) for the water bodies found in surface at the different stations A3. As a consequence, the ^{226}Ra activities, Ba$_d$ concentrations and ^{226}Ra/ Ba$_d$ ratios in surface waters are remarkably uniform between the different visits at station A3. This pattern suggests that the distributions of ^{226}Ra, Ba$_d$ and ^{226}Ra/ Ba$_d$ ratios at 7 m depth are mainly controlled by hydrodynamics.

At 20 m depth, the water body at station A3-4 originates from further south than the water body at station A3-3. Meanwhile, the ^{226}Ra activity and Ba$_d$ concentration are higher at station A3-4 than at station A3-3, which is consistent with the southern origin of the water body at station A3-4. This suggests that the ^{226}Ra and the Ba$_d$ patterns observed at 20 m depth are probably mainly controlled by hydrodynamics. However, at 50 m depth, both the ^{226}Ra activity and Ba$_d$ concentration determined at station A3-4 are higher than at station A3-3, while backward trajectories at A3-3 and A3-4 indicate the same origin of the water bodies found at these depths. The Ba$_d$ concentration and the ^{226}Ra activity at 50 m depth are even higher at station A3-5. The gradual increase with time of the Ba$_d$ concentration and the ^{226}Ra activity at 50 m depth (A3-5 $>$ A3-4 $>$ A3-3) seems to be associated with the state of the phytoplankton bloom. Increased remineralization between A3-3 and A3-4 with time may thus contribute to release Ba$_d$ and ^{226}Ra into the water column, yet leading to the increasing concentrations of both Ba$_d$ and ^{226}Ra at 50 m. The higher Ba$_d$ concentration found when the bloom is decreasing leads to increase the barite saturation index. As a consequence of the release of Ba$_d$ at 50 m, the waters at this depth become saturated with respect to barite (Figure 5.6). We thus show that the barite saturation index can vary over short period of time, as a response of changing Ba$_d$ concentrations in the water column.

5.6 Conclusion

This study provides a very large data set of Ba$_d$ concentrations and ^{226}Ra activities through the frontal system of the Crozet-Kerguelen area. We attempted to use the Ba$_d$ and ^{226}Ra distributions to investigate the origin of the water masses in that area. The two tracers show cross-frontal injections of surface waters in agreement with a previous

study conducted using short-lived radium isotopes in the same area (Sanial et al., 2015). This result suggests that hydrodynamics controls the radium and barium distributions. However, the vertical profiles built at station A3 on the Kerguelen Plateau at different periods highlighted the potential role of biological processes. The contrasting Ba_d and ^{226}Ra patterns observed at station A3 suggests fractionation between barium and radium in the water column, most likely as a result of biological processes.

Acknowledgement

The authors would like to acknowledge Stéphane Blain, PI of the KEOPS-1 and KEOPS-2 projects, and Bernard Quéguiner, chief scientist of the KEOPS-1 and KEOPS-2 cruises. We thank the captain and crew members of the R/V Marion Dufresne (IPEV-TAAF). We are especially grateful to Pierre Sangiardi (IPEV), who designed the clean pump that allowed us to collect surface water samples in this project. The authors thank Francesco d'Ovidio for sharing his code with us of backward analysis. We thank Rosemary Morrow, Catherine Jeandel and François Lacan for their discussions on the data. The authors recognize the GLORYS project as data sources of ocean reanalysis. GLORYS is jointly conducted by MERCATOR OCEAN, CORIOLIS and CNRS/INSU. We are grateful to EDF that allows us to settle the LAFARA underground laboratory in their tunnel located in Ferrières (Ariège). This work was funded by the French Research program of INSU-CNRS LEFE-CYBER (Les enveloppes fluides et l'environnement – Cycles biogéochimiques, environnement et ressources), ANR (Agence Nationale de la Recherche, SIMI-6 program, ANR-10-BLAN-0614), CNES (Centre National d'Etudes Spatiales) and IPEV (Institut polaire Paul-Emile Victor).

Station	Latitude	Longitude	Depth	^{226}Ra			Ba_d			^{226}Ra / Ba_d		
		°N	°E	(m)		(dpm/ 100L)			(nM)			(dpm/ μmol)
TNS1	-46.83	71.50	7	11.63	±	0.06	57.941	±	1.159	2.008	±	0.04
TNS2	-47.33	71.70	7	13.46	±	0.13	59.804	±	1.196	2.250	±	0.05
TNS3	-47.83	71.92	7	14.35	±	0.13	62.202	±	1.244	2.307	±	0.05
TNS4	-48.17	72.07	7	15.12	±	0.04	63.006	±	1.260	2.400	±	0.05
TNS5	-48.47	72.20	7	13.23	±	0.13	62.235	±	1.245	2.126	±	0.05
TNS7	-49.13	72.28	7	12.49	±	0.12	62.154	±	1.243	2.009	±	0.04
RK2	-50.36	66.72	7	11.89	±	0.03	59.309	±	1.186	2.005	±	0.04
TEW1	-49.15	69.83	7	15.53	±	0.24	61.719	±	1.234	2.516	±	0.06
TEW1	-49.15	69.83	82	17.55	±	0.42						
TEW2	-48.90	70.67	7	14.72	±	0.05	63.354	±	1.267	2.324	±	0.05
TEW3	-48.80	71.02	7	14.81	±	0.28	63.356	±	1.267	2.338	±	0.06
TEW3	-48.80	71.02	100	16.52	±	0.41	62.722	±	1.254	2.635	±	0.08
TEW3	-48.80	71.02	300	16.33	±	0.40	63.426	±	1.269	2.574	±	0.08
TEW3	-48.80	71.02	552	15.27	±	0.23	64.859	±	1.297	2.354	±	0.06
TEW4	-48.63	71.52	7	13.49	±	0.08	61.636	±	1.233	2.188	±	0.05
TEW5	-48.47	72.80	7	13.00	±	0.08	61.503	±	1.230	2.113	±	0.04
TEW6	-48.47	73.40	7	13.80	±	0.05	76.765	±	1.535	1.797	±	0.04
TEW7	-48.47	74.00	7	13.54	±	0.04	58.373	±	1.167	2.319	±	0.05
TEW8	-48.47	74.99	7	12.84	±	0.05	58.398	±	1.168	2.199	±	0.04
TEW8	-48.47	74.99	20	15.70	±	0.39	61.527	±	1.231	2.551	±	0.08
E11	-48.47	72.20	5	15.38	±	0.06	62.666	±	1.253	2.455	±	0.05
E11	-48.47	72.20	180	15.62	±	0.39	63.212	±	1.264	2.470	±	0.08
E11	-48.47	72.20	500	17.25	±	0.41	67.346	±	1.347	2.561	±	0.08
E11	-48.47	72.20	1000	16.06	±	0.40	72.056	±	1.441	2.229	±	0.07
E11	-48.47	72.20	1600	19.14	±	0.44	76.813	±	1.536	2.492	±	0.08
E11	-48.47	72.20	2041	17.54	±	0.40	82.123	±	1.642	2.136	±	0.07
E13	-48.70	71.97	7	13.38	±	0.06	62.547	±	1.251	2.140	±	0.04
E14W	-48.77	71.43	7	14.47	±	0.20	62.975	±	1.259	2.298	±	0.06
E14W	-48.77	71.43	93	17.99	±	0.14	62.580	±	1.252	2.874	±	0.06
E14W	-48.77	71.43	190	17.96	±	0.42	63.463	±	1.269	2.831	±	0.09
E14W	-48.77	71.43	600	19.99	±	0.15	68.127	±	1.363	2.934	±	0.06
E14W	-48.77	71.43	1000	20.67	±	0.22	72.038	±	1.441	2.869	±	0.06
E14W	-48.77	71.43	1365	22.08	±	0.22	72.478	±	1.450	3.047	±	0.07
E14E	-48.72	72.56	7	14.91	±	0.05	62.107	±	1.242	2.401	±	0.05
E15	-48.41	71.90	7	11.91	±	0.03	62.634	±	1.253	1.902	±	0.04
E15	-48.41	71.90	10	20.75	±	0.36	60.510	±	1.210	3.429	±	0.09
G1	-49.90	71.90	7	14.11	±	0.06	62.039	±	1.241	2.274	±	0.05
G1	-49.90	71.90	10	15.11	±	0.38	63.733	±	1.275	2.371	±	0.08
G1	-49.90	71.90	50	16.71	±	0.41	60.931	±	1.219	2.743	±	0.09
G1	-49.90	71.90	130	21.81	±	0.36	65.730	±	1.315	3.317	±	0.09
G1	-49.90	71.90	300	22.37	±	0.52	64.932	±	1.299	3.445	±	0.11
G1	-49.90	71.90	450	17.96	±	0.42	68.756	±	1.375	2.613	±	0.08
G1	-49.90	71.90	570	17.95	±	0.45	78.982	±	1.580	2.273	±	0.07
G2	-49.13	70.65	7	6.00	±	0.10	61.576	±	1.232	0.974	±	0.03
G2	-49.13	70.65	50	14.71	±	0.23	61.948	±	1.239	2.374	±	0.06
G2bis	-49.12	70.64	7	12.57	±	0.15						
FL	-48.52	74.67	7	13.90	±	0.20	59.215	±	1.184	2.348	±	0.06
FL	-48.52	74.67	100	15.41	±	0.39	59.970	±	1.199	2.569	±	0.08
FL	-48.52	74.67	180	15.79	±	0.39	61.435	±	1.229	2.570	±	0.08
FL	-48.52	74.67	400	15.86	±	0.40	61.471	±	1.229	2.581	±	0.08
FL	-48.52	74.67	900	17.14	±	0.41	72.695	±	1.454	2.357	±	0.07
FL	-48.52	74.67	1800	19.41	±	0.63	78.443	±	1.569	2.475	±	0.09
FL	-48.52	74.67	2683	24.12	±	0.71	92.765	±	1.855	2.600	±	0.09

TABLE *5.3 – ^{226}Ra activities, Ba_d concentrations and $^{226}Ra/Ba_d$ ratios determined in samples collected during the KEOPS-2 cruise offshore from the Kerguelen Islands.*

Station	Latitude °N	Longitude °E	Depth (m)	^{226}Ra (dpm/ 100L)			Ba_d (nM)			^{226}Ra / Ba_d (dpm/ μmol)		
UW1	-26.19	54.55	7	7.34	±	0.14	33.903	±	0.068	2.164	±	0.04
UW2	-35.94	53.37	7	7.01	±	0.10	33.847	±	0.068	2.070	±	0.03
UW3	-42.06	52.53	7	6.29	±	0.05	36.188	±	0.072	1.738	±	0.01
UW4	-44.51	52.17	7	13.15	±	0.05	56.828	±	0.114	2.313	±	0.01
UW5	-45.00	52.10	7	12.24	±	0.05	57.256	±	0.115	2.138	±	0.01
UW6	-45.50	52.03	7	13.07	±	0.06	58.549	±	0.117	2.233	±	0.01
UW7	-45.88	51.97	7	13.09	±	0.06	57.021	±	0.114	2.296	±	0.01
UW8	-46.14	51.94	7	14.09	±	0.05	58.060	±	0.116	2.427	±	0.01
UW9	-46.33	51.84	7	14.48	±	0.06	57.576	±	0.115	2.515	±	0.01
UW10	-46.43	51.87	7	7.12	±	0.05	58.573	±	0.117	1.216	±	0.01
UW11	-46.88	54.04	7	9.97	±	0.20	53.507	±	0.107	1.863	±	0.04
UW12	-47.44	56.85	7	12.09	±	0.29	51.238	±	0.102	2.359	±	0.06
UW13	-47.50	57.16	7	8.46	±	0.05	58.995	±	0.118	1.434	±	0.01
UW14	-50.13	65.03	7	12.37	±	0.05	60.933	±	0.122	2.030	±	0.01
UW15	-50.66	69.59	7	11.03	±	0.03	62.204	±	1.244	1.773	±	0.04
UW16	-50.64	71.02	7	12.67	±	0.03	63.026	±	1.261	2.010	±	0.04
UW17	-49.99	71.06	7	13.56	±	0.15	63.016	±	1.260	2.151	±	0.05
UW18	-49.64	70.52	7	14.25	±	0.22	60.628	±	1.213	2.351	±	0.06
UW19	-49.46	70.25	7	14.87	±	0.22	69.495	±	1.390	2.140	±	0.05
UW20	-49.36	70.21	7	14.56	±	0.11	65.549	±	1.311	2.221	±	0.05
UW21	-49.58	71.06	7	14.32	±	0.07	62.415	±	1.248	2.295	±	0.05
UW22	-49.81	70.80	7	18.05	±	0.10	62.352	±	1.247	2.894	±	0.06
UW23	-50.01	70.42	7	12.85	±	0.05	62.426	±	1.249	2.058	±	0.04
UW24	-50.09	68.92	7	13.12	±	0.05	62.729	±	1.255	2.092	±	0.04
UW25	-49.73	70.43	7	13.80	±	0.06	62.132	±	1.243	2.222	±	0.05
UW26	-49.60	70.69	7	12.95	±	0.05	62.525	±	1.250	2.072	±	0.04
UW27	-49.40	71.10	7	14.64	±	0.08	63.564	±	1.271	2.303	±	0.05
UW28	-49.27	71.35	7	13.24	±	0.04	63.504	±	1.270	2.084	±	0.04
UW29	-49.05	69.94	7	12.85	±	0.14	61.842	±	1.237	2.078	±	0.05
UW30	-48.97	70.06	7	13.09	±	0.14	61.842	±	1.237	2.117	±	0.05
UW31	-48.57	73.88	7	14.04	±	0.06						
UW32	-48.91	73.39	7	14.68	±	0.07	61.798	±	1.236	2.376	±	0.05
UW33	-49.41	72.64	7	13.37	±	0.09	61.288	±	1.226	2.181	±	0.05
UW34	-48.89	71.38	7	15.45	±	0.05	63.713	±	1.274	2.425	±	0.05
UW35	-50.19	71.96	7	12.09	±	0.06	63.690	±	1.274	1.898	±	0.04
UW36	-49.36	70.21	7	13.63	±	0.08	61.436	±	1.229	2.219	±	0.05
UW37	-45.00	68.37	7	11.95	±	0.03	53.497	±	0.107	2.234	±	0.01
UW38	-39.48	65.80	7	11.92	±	0.03	35.895	±	0.072	3.321	±	0.01

TABLE *5.4 – ^{226}Ra activities, Ba_d concentrations and $^{226}Ra/Ba_d$ ratios determined in samples collected underway using the ship intake during the KEOPS-2 cruise offshore from the Crozet (UW-1 to UW-14) and Kerguelen (UW-15 to UW-38) Islands.*

Station	Latitude °N	Longitude °E	Depth (m)	^{226}Ra (dpm/ 100L)			Ba_d (nM)			^{226}Ra / Ba_d (dpm/ μmol)		
KERFIX	-50.7	68.41	6	15.9	±	0.101	67.46	±	1.35	2.350	±	0.05
KERFIX	-50.7	68.41	6	15.3	±	0.193	67.54	±	1.35	2.264	±	0.05
KERFIX	-50.7	68.41	51.3	16.2	±	0.121	67.29	±	1.35	2.414	±	0.05
KERFIX	-50.7	68.41	202	14.6	±	0.11	68.86	±	1.38	2.116	±	0.05
KERFIX	-50.7	68.41	502	17.3	±	0.123	73.57	±	1.47	2.351	±	0.05
KERFIX	-50.7	68.41	806	16.9	±	0.11	77.00	±	1.54	2.195	±	0.05
KERFIX	-50.7	68.41	1207	18.7	±	0.106	80.09	±	1.60	2.331	±	0.05
KERFIX	-50.7	68.41	1571	19.3	±	0.13	84.65	±	1.69	2.277	±	0.05
C11	-51.7	78	6	14.9	±	0.026						
C11	-51.7	78	6	17.1	±	0.051	71.90	±	1.44	2.378	±	0.05
C11	-51.7	78	20.8	16.1	±	0.11	72.16	±	1.44	2.228	±	0.05
C11	-51.7	78	98.9	18	±	0.142	73.35	±	1.47			
C11	-51.7	78	150	17.3	±	0.446	70.65	±	1.41	2.452	±	0.08
C11	-51.7	78	201	16.9	±	0.14						
C11	-51.7	78	303	18.2	±	0.12	72.96	±	1.46	2.494	±	0.05
C11	-51.7	78	706	18.2	±	0.126	78.37	±	1.57			
C11	-51.7	78	1010	17.6	±	0.627	82.71	±	1.65			
C11	-51.7	78	2021	19.9	±	0.102	89.99	±	1.80	2.207	±	0.05
C11	-51.7	78	3343	22.2	±	0.109						
B1	-51.5	73.00	6	14.8	±	0.084	67.35	±	1.35	2.201	±	0.05
B1	-51.5	73.00	50.2	14.5	±	0.107	56.64	±	1.13	2.555	±	0.05
B1	-51.5	73.00	150	16.4	±	0.1	68.72	±	1.37	2.381	±	0.05
B1	-51.5	73.00	251	13.6	±	0.09						
B5	-51.1	74.59	6				67.41	±	1.35			
B5	-51.1	74.59	20.7	16.3	±	0.1						
B5	-51.1	74.59	100				70.02	±	1.40			
B5	-51.1	74.59	127	15.2	±	0.1						
B5	-51.1	74.59	250				68.80	±	1.38			
B5	-51.1	74.59	353	15.8	±	0.11	70.60	±	1.41	2.235	±	0.05
B5	-51.1	74.59	450				74.88	±	1.50			
C1	-53	74.00	30.2	16.8	±	0.116	69.46	±	1.39	2.415	±	0.05
C1	-53	74.00	80.6	16.3	±	0.142	70.20	±	1.40	2.321	±	0.05
C1	-53	74.00	132	17.6	±	0.155	69.61	±	1.39	2.532	±	0.06
C5	-52.5	75.60	19.9	15.6	±	0.093	69.93	±	1.40	2.229	±	0.05
C5	-52.5	75.60	99.8	15.4	±	0.087	68.80	±	1.38	2.243	±	0.05
C5	-52.5	75.60	151	16.4	±	0.091	72.77	±	1.46	2.254	±	0.05
C5	-52.5	75.60	202	14.4	±	0.251	69.17	±	1.38	2.082	±	0.06
C5	-52.5	75.60	301	16.7	±	0.1	72.05	±	1.44	2.322	±	0.05
C5	-52.5	75.60	405	16.5	±	0.241	72.28	±	1.45	2.280	±	0.06
C5	-52.5	75.60	453	16.3	±	0.09	73.93	±	1.48	2.209	±	0.05

TABLE *5.5 – ^{226}Ra activities, Ba_d concentrations and ^{226}Ra/Ba_d ratios determined in samples collected during the KEOPS-1 cruise Between the Kerguelen Islands and Hear Island.*

Station	Latitude °N	Longitude °E	Depth (m)	^{226}Ra (dpm/ 100L)			Ba_d (nM)			^{226}Ra / Ba_d (dpm/ μmol)		
A31	-50.63	72.08	7	12.29	±	0.05	64.151	±	1.283	1.916	±	0.04
A32	-50.62	72.06	7	14.51	±	0.06	63.805	±	1.276	2.274	±	0.05
A32	-50.62	72.06	100	18.55	±	0.14	62.739	±	1.255	2.956	±	0.06
A32	-50.62	72.06	150	18.76	±	0.15	62.981	±	1.260	2.979	±	0.06
A32	-50.62	72.06	230	19.12	±	0.15	62.825	±	1.257	3.044	±	0.07
A32	-50.62	72.06	300	16.64	±	0.58	64.728	±	1.295	2.571	±	0.10
A32	-50.62	72.06	400	20.38	±	0.23	66.521	±	1.330	3.063	±	0.07
A32	-50.62	72.06	512	20.42	±	0.16	69.740	±	1.395	2.928	±	0.06
A33	-50.6	72.04	6	14.1	±	0.03	62.02	±	1.24	2.277	±	0.05
A33	-50.6	72.04	20.2	13.4	±	0.082	51.17	±	1.02	2.609	±	0.05
A33	-50.6	72.04	50.8	13.4	±	0.077	53.93	±	1.08	2.483	±	0.05
A33	-50.6	72.04	102	10.4	±	0.085	66.71	±	1.33	1.562	±	0.03
A33	-50.6	72.04	223	15.4	±	0.085						
A33	-50.6	72.04	304	16.3	±	0.077	71.46	±	1.43	2.287	±	0.05
A33	-50.6	72.04	404	14.8	±	0.088	74.50	±	1.49	1.991	±	0.04
A33	-50.6	72.04	484	17.5	±	0.085	73.91	±	1.48	2.361	±	0.05
A34	-50.6	72.08	20	14.1	±	0.09	67.58	±	1.35	2.086	±	0.04
A34	-50.6	72.08	50				59.97	±	1.20			
A34	-50.6	72.08	98	15.6	±	0.11	71.32	±	1.43	2.187	±	0.05
A34	-50.6	72.08	151	20.1	±	0.128	72.36	±	1.45	2.783	±	0.06
A34	-50.6	72.08	253	15.9	±	0.096	70.52	±	1.41	2.258	±	0.05
A34	-50.6	72.08	455	16.5	±	0.134	73.92	±	1.48	2.237	±	0.05
A35	-50.6	72.09	50.2	16.7	±	0.104	84.15	±	1.68	1.983	±	0.04
A35	-50.6	72.09	99.9	18.2	±	0.125	82.05	±	1.64	2.224	±	0.05
A35	-50.6	72.09	201	16.3	±	0.103	69.44	±	1.39	2.346	±	0.05
A35	-50.6	72.09	301	17.5	±	0.095	71.46	±	1.43	2.442	±	0.05

TABLE *5.6 – ^{226}Ra activities, Ba_d concentrations and $^{226}Ra/Ba_d$ ratios determined at the different visits at station A3. Samples in surface at station A3-1 and throughout the water column at station A3-2 were collected during the KEOPS-2 cruise in 2011. Samples collected throughout the water column at stations A3-3, A3-4 and A3-5 were collected during the KEOPS-1 cruise*

Chapitre 6

Conclusions et Perspectives

Sommaire

6.1 Conclusions 156
6.2 Perspectives 159

6.1 Conclusions

L'Océan Austral joue un rôle clé dans la régulation de notre climat. En effet, il constitue un important puits de carbone puisque environ 20 % du CO_2 atmosphérique mondial est absorbé par l'Océan Austral *via* les pompes biologique et physique du carbone (Sarmiento and Sundquist, 1992; Takahashi et al., 2009). Bien que les eaux de l'Océan Austral soient riches en sels nutritifs, la production primaire y est paradoxalement très faible (eaux de type "HNLC"). La faible concentration en fer des eaux de l'Océan Austral est le principal facteur limitant le développement du phytoplancton (Martin et al., 1990). Pourtant, les eaux au large des îles Kerguelen et Crozet, situées dans le secteur Indien de l'Océan Austral, abritent un large bloom phytoplanctonique (Blain et al., 2001). L'interaction des forts courants de cette zone avec les sédiments peu profonds du plateau des îles Kerguelen et Crozet libère du fer, ce qui permet la croissance du phytoplancton (Blain et al., 2007; Pollard et al., 2007a). Le développement de ces blooms phytoplanctoniques se traduit par la consommation des nutriments par les producteurs primaires. Or, des études à la fois théoriques et basées sur des modèles ont montré que la concentration en CO_2 atmosphérique est sensible à l'utilisation des nutriments dans les eaux de surface de l'Océan Austral, et par conséquent, aux changements de la biologie (Marinov et al., 2008). Le bloom phytoplanctonique au large des îles Kerguelen constitue le laboratoire à ciel ouvert du projet KEOPS-2. Le projet KEOPS-2, dont la campagne en mer a eu lieu au printemps austral (oct-nov 2011), a pour objectif principal d'étudier les mécanismes de la fertilisation naturelle en fer et son impact sur les cycles biogéochimiques. Le ravitaillement de la base scientifique des îles Crozet au début de la mission KEOPS-2 a constitué une opportunité de prélèvement d'eau de surface pendant le transit du bateau au travers du bloom phytoplanctonique, ce qui a établi une seconde zone d'étude. Ma thèse, qui s'est principalement inscrite dans le cadre du projet KEOPS-2, a contribué à l'étude des mécanismes de cette fertilisation naturelle en fer au large des îles Crozet et Kerguelen grâce à l'utilisation des isotopes du radium, principaux outils de ma thèse.

Un jeu de données unique a été produit dans cette thèse puisque les quatre isotopes du radium (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra et ^{228}Ra) ont été analysés aussi bien près des côtes qu'au large, en surface et en profondeur. J'ai pu montrer dans cette thèse que les quatre isotopes du radium sont de puissants outils qui permettent (i) de tracer le contact des masses d'eau avec les marges continentales, (ii) de suivre ces masses d'eau vers le large et (iii) de chronométrer leur temps de transit. L'utilisation des quatre isotopes du radium apporte des informations complémentaires grâce aux différentes périodes radioactives qui donnent la possibilité d'étudier des processus basés sur des échelles de temps et d'espace très variées. Les études présentant les activités des deux isotopes du radium de courte période radioactive ^{223}Ra (11.4 jours) et ^{224}Ra (3.66 jours) sont relativement rares dans l'océan

ouvert, ces deux isotopes étant généralement réservés aux applications plus zones côtières telles que l'étude des décharges d'eau souterraine en mer (SGD) par exemple.

La confrontation des données radium aux données issues d'outils physiques constitue une approche pluridisciplinaire originale conduite dans cette thèse. Une cinquantaine de flotteurs dérivant de surface *in situ* ont été utilisés pendant la mission KEOPS-2. Ces flotteurs sont équipés d'une ancre centrée à 30 m de profondeur. Leur dérive renseigne sur les courants moyens dans la couche de mélange et sur la dispersion des masses d'eau due aux activités tourbillonnaires. Des courants issus de différents modèles ont également été utilisés pour tracer des rétrotrajectoires lagrangiennes : les courants de la ré-analyse GLORYS2V3 (MERCATOR) et ceux du modèle NRT Expérimental (spécialement produit pour la mission KEOPS-2 par CLS). Enfin, les données géochimiques de cette thèse ont également été comparées à un modèle lagrangien basé sur des données altimétriques. Tout ces outils physiques renseignent sur l'origine des masses d'eau et leur temps de transit. Ces informations ont notamment permis d'appuyer les conclusions déduites du traceur radium.

Dans la région des îles Crozet, les isotopes du radium observés au nord des îles étaient relargués à la fois par les sédiments du plateau est (île de l'Est et île de la Possession) et du plateau ouest (îles aux Cochons). Cette observation suggère que les deux plateaux relarguent potentiellement du fer et autres micro-nutriments et contribuent à fertiliser le bloom phytoplanctonique qui se développe au nord des îles Crozet. De telles conclusions ont pu être établies grâce à la confrontation des données géochimiques avec les données physiques. L'utilisation des seules données physiques (*e.g.* flotteurs dérivant *in situ* de surface) n'aurait pas permis de parvenir à cette conclusion. Les âges apparents radium permettent également de souligner un transport rapide vers le nord des éléments chimiques relâchés par les marges continentales depuis le plateau est (1 à 2 semaines) et depuis le plateau ouest (1 à 3 semaines). Le transport vers le nord des îles des eaux qui ont interagi avec les sédiments peu profonds des marges des plateaux est et ouest a également pu être observé par la dérive vers le nord du flotteur *in situ* de surface mais également dans le modèle lagrangien basé sur les données altimétriques. Les cinétiques de transport fournies par le modèle sont en accord avec les données radium.

Dans la région des îles Kerguelen, les profils verticaux d'activités radium - enrichi au fond, très faible en milieu de colonne d'eau, puis qui augmente de nouveau en surface - indiquent une origine depuis les sédiments peu profonds déposés sur les marges continentales. Un transport d'éléments chimiques par les masses d'eau depuis le plateau continental de l'île Heard, situé au sud des îles Kerguelen, a été identifié par les flotteurs dérivant de surface en accord avec des études précédentes réalisées au large de l'île Heard (van Beek et al., 2008; Zhang et al., 2008). Le temps de transit des masses d'eau entre l'île

Heard et la zone de bloom phytoplanctonique située au sud du Front Polaire à l'est des îles Kerguelen a été estimé à environ 5 mois en combinant les flotteurs dérivant de surface de la mission KEOPS-2 et des estimations de courants issues de la mission KEOPS-1. Les activités significatives des isotopes du radium de courte période radioactive, ^{223}Ra et ^{224}Ra, déterminées au sud du Front Polaire, à l'est des îles Kerguelen ne peuvent donc pas être attribuées au plateau continental de l'île Heard. L'enrichissement en radium des eaux de surface au sud du Front Polaire, à l'est des îles Kerguelen a ainsi été attribué au plateau continental des îles Kerguelen et suggèrent également un transport rapide (de l'ordre d'une dizaine de jours) au travers ou *via* le Front Polaire d'éléments chimiques. Ce transport au travers ou *via* le Front Polaire est supporté par l'analyse des rétrotrajectoires lagrangiennes réalisées au départ des stations situées au nord du Front Polaire (*e.g.* station F-L) et au sud du Front Polaire (station E-1). Les cinétiques de transport fournies par le modèle lagrangien sont relativement en bon accord avec les âges apparents radium.

L'utilisation des isotopes du radium et leur confrontation aux données issues d'outils physiques dans la région des blooms phytoplanctoniques des îles Crozet et Kerguelen a ainsi permis (i) de mieux caractériser l'origine du fer et autres micro-nutriments qui contribuent à la fertilisation de la zone, (ii) de tracer la dispersion des éléments chimiques relâchés par les sédiments et (iii) d'estimer la cinétique du transport de ces éléments chimiques vers les eaux du large.

En complément des activités des quatre isotopes du radium, les concentrations de baryum dissous déterminées en collaboration entre le LEGOS, le MIO (Marseille) et la Vrije Universiteit Brussel (Belgique) ont également été présentées dans cette thèse dans la région des îles Crozet-Kerguelen à la fois pour KEOPS-1 et KEOPS-2. Le baryum étant un analogue chimique du radium, les concentrations en baryum dissous sont linéairement corrélées aux activités ^{226}Ra dans différents bassins océaniques (Wolgemuth and Broecker, 1970; Chan et al., 1976). L'analyse des concentrations en baryum dissous et des activités ^{226}Ra dans la région de Crozet-Kerguelen a permis de mettre en évidence un gradient nord/sud à la fois des concentrations en baryum dissous et des activités ^{226}Ra dans les eaux de surface en accord avec de précédentes études (Ku et al., 1970; Chan et al., 1977). Des signatures distinctes en baryum et en ^{226}Ra en fonction des différents masses d'eau rencontrées en accord avec Jacquet et al. (2004) ont également été identifiées. Plusieurs profils verticaux en baryum et en ^{226}Ra ont été effectués à la station A3 permettant d'identifier des variations temporelles de baryum et de ^{226}Ra. Ce suivi temporel a notamment mis en évidence des déviations par rapport au rapport moyen ^{226}Ra/Ba de 2.3 $\pm$ 0.2 dpm/μmol qui semblent suggérer un fractionnement entre le baryum et le radium. Ce fractionnement peut être causé par des processus biologiques tels que l'incorporation de radium ou de baryum par le phytoplancton ou la libération de radium ou de baryum par dissolution de la barytine. Des processus physiques peuvent également causer ces dévi-

ations. En effet, nous avons mis en évidence des variations de baryum et en ^{226}Ra en fonction de la latitude. Un changement d'origine des eaux entre les différentes visites de la station A3 peuvent donc également expliquer ces variations. L'analyse des rétrotrajectoires lagrangiennes qui permettra de définir l'origine des eaux est en cours.

6.2 Perspectives

Ce travail de thèse a fourni des informations sur les sources d'éléments chimiques, micronutriments et en particulier le fer qui limite le développement du phytoplancton dans la zone, et des estimations sur leur temps de transport vers le large. Les mécanismes de fertilisation restent, quant à eux, encore à déterminer. Parmi les mécanismes possibles, on peut évoquer une diffusion de micronutriments depuis les sédiments mais également une dissolution progressive des particules lithogéniques transportées par les courants (Rousseau et al., 2015).

Un travail sur les estimations du mélange vertical (K_z) a également été commencé pendant cette thèse. Une comparaison des estimations du mélange vertical issues de traceurs géochimiques (^{227}Ac et ^{228}Ra) et des estimations issues d'outils physiques (CTD, VMP, modèle) conduites par Young-Hyang Park (LOCEAN) et Jack Lee (Corée du Sud) est en cours. L'étude des processus biogéochimiques menée dans le cadre de projets pluridisciplinaires, tels que le projet KEOPS, constitue une approche qui mériterait d'être reconduite sur d'autres zones naturellement fertilisées en fer de l'Océan Austral, comme par exemple, les zones côtières de l'Antarctique qui peuvent potentiellement jouer un rôle clé dans le contexte général de changement climatique. Ces études permettraient de mieux contraindre la pompe biologique du carbone dans l'Océan Austral et *in fine*, de mieux contraindre les modèles climatiques.

La modélisation des traceurs géochimiques constitue également une perspective importante. Anouk de Brauwere, de l'Université Catholique de Louvain en Belgique, a développé un modèle en collaboration avec l'équipe de géochimie marine du LEGOS basé sur données du projet KEOPS-1 de 2005 (de Brauwere et al., 2015). Les traceurs thorium (Th) et le néodyme (Nd) sont déjà intégrés dans le modèle, l'intégration du radium est encore en perspective. Les nouvelles données générées dans le cadre de cette thèse apporteront certainement des informations complémentaires à intégrer dans le modèle.

Dans le cadre des sections GEOTRACES, l'analyse des échantillons se poursuit. Je resterai impliquée dans l'interprétation des différents jeux de données géochimiques issus des projets EPZT et GEOVIDE. La distribution des radioéléments le long des sections sera utilisée pour (i) mieux contraindre les sources sédimentaires d'éléments traces depuis les marges continentales (^{226}Ra, ^{228}Ra,^{228}Th) et (ii) quantifier le mélange vertical depuis

les sédiments profonds (^{227}Ac, ^{228}Ra).

Dans le cadre du projet GEOVIDE, un effort de développement d'autres traceurs a également été fait notamment avec l'analyse du béryllium-7 (^{7}Be), produit dans la haute atmosphère. La construction de profils verticaux de ^{7}Be dissous et particulaire en collaboration avec l'équipe de Peré Masqué de l'Universitat Autònoma de Barcelone est en cours. Les profils verticaux de ^{7}Be seront utilisés pour déterminer le mélange à travers la thermocline et estimer les flux atmosphériques d'éléments traces. La combinaison de l'étude des radioéléments produits au niveau des sédiments (*e.g.* isotopes du radium) et au niveau de l'atmosphère (^{7}Be) apportera des informations nouvelles afin de mieux contraindre les termes sources et la dispersion d'éléments traces à l'océan. Enfin, les profils verticaux de ^{7}Be seront utilisés pour modéliser les échanges dissous-particulaire, en collaboration avec Olivier Marchal (WHOI).

Annexes

Annexe A

Le projet GEOVIDE : Océan Atlantique Nord

Sommaire

A.1 Contexte général 164
A.2 Le projet GEOVIDE 164
A.3 Présentation des traceurs étudiés 166
A.3.1 Le Radium 166
A.3.2 Le Béryllium-7 166
A.3.3 Le Plomb-210 167
A.4 Ma contribution au projet GEOVIDE 168
A.5 Résultats préliminaires 168
A.5.1 Activités déterminées dans les particules en suspension 168
A.5.2 Activités déterminées dans l'eau de mer 170



A.1 Contexte général

L'Océan Atlantique Nord est une zone clé pour le climat de la terre. En effet, il représente une zone décisive pour la circulation méridienne de retournement (Meridional Overturning Circulation, MOC) et donc sur la circulation thermohaline (Seager et al., 2002). C'est dans l'Océan Atlantique Nord que se forme la majorité des composantes des Eaux Profondes Nord Atlantique (North Atlantic Deep Water, NADW) (Figure A.1). Le Courant Nord Atlantique (North Atlantic Current, NAC) de la branche supérieure de la circulation méridienne de retournement transporte en surface des eaux chaudes et salées, les Eaux Centrales Nord Atlantique (North Atlantic Central Water, NACW) et les Eaux Atlantique (Atlantic Water, AW) vers le nord. Ces eaux sont progressivement refroidies et transformées en Eaux Modales SubPolaires (Subpolar Modal Water, SPMW) et en Eaux de la mer du Labrador (Labrador sea Water, LSW) par la convection hivernale dans les mers du Labrador, d'Irminger et du Groenland (Gourcuff, 2008). Plus en profondeur, on trouve les eaux issues de l'Islande-Ecosse (Island Scotland Overflow Water, ISOW) et des eaux issues du Détroit du Danemark (Danemark Strait Overflow Water, DSOW). La variabilité du transport de chaleur associé au Courant Nord Atlantique pourrait avoir un impact sur le changement climatique en Europe (Lherminier et al., 2007). Or, le changement climatique diagnostiqué par l'IPCC et al. (2014) aurait déjà engendré une diminution de la salinité des eaux nordiques, essentielle à la formation des eaux profondes (Blindheim et al., 2000).

A.2 Le projet GEOVIDE

Le projet GEOVIDE est porté par Géraldine Sarthou (LEMAR, Brest) et Pascale Lherminier (LPO, Brest)(physique, géochimique et biologique)[1]. Le projet GEOVIDE est en lien étroit avec le projet OVIDE (Observatoire de la Variabilité Interanuelle à Décennale) d'étude de la variabilité de la circulation dans l'Océan Atlantique Nord depuis 2002 (Lherminier et al., 2007). Le projet GEOVIDE est la contribution française à l'étude de l'Océan Atlantique Nord au programme international GEOTRACES. Le projet GEOVIDE est basé sur une campagne océanographique de 47 jours (15 Mai - 30 Juin 2014) effectuée à bord du R/V *Pourquoi Pas ?* entre Lisbonne (Portugal) et St John's (Terre-Neuve, Canada). Quarante chercheurs regroupant 15 laboratoires de 7 pays différents ont embarqué pour mener une étude multidisciplinaire .

1. Des vidéos de prélèvements d'une bathysonde et de déploiement d'une rosette propre ont été réalisées pendant GEOVIDE. Un court reportage a également été réalisé dans le cadre de l'association "Les Étoiles brillent pour tous". Les vidéos sont disponibles en lignes : https ://www.youtube.com/channel/UCdpu61$_v ideJ5Tue9BXgQZw$

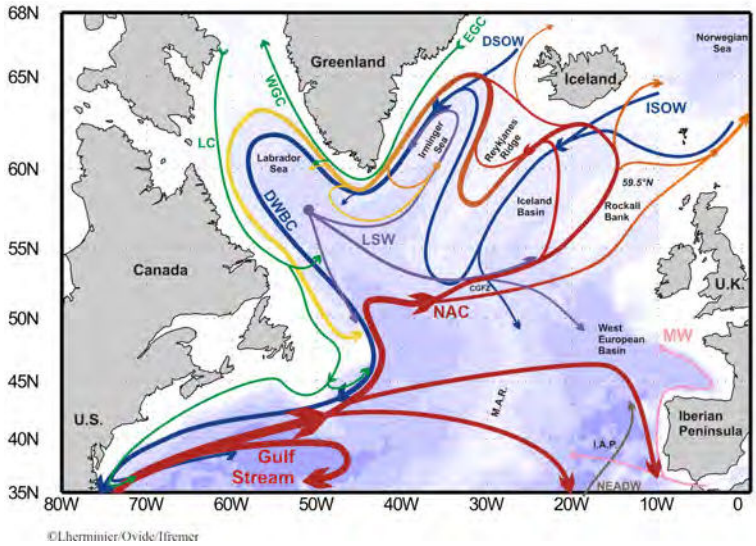


FIGURE *A.1 – Schéma de la circulation dans l'Océan Atlantique Nord. Les courants de surface sont tracés en rouge, orange et vert; Courant Nord Atlantique (NAC), Courant Est Groenland (EGC), Courant Ouest Groenland (WGC) et Courant du Labrador (LC). La circulation intermédiaire est tracée en violet et rose; Eaux Méditerranéenne (MW), Eaux de la Mer du Labrador (LSW). La circulation de fond est tracée en bleu; Courant Profond de Bord Ouest (DWBC), Eaux d'Overflow du détroit du Danemark (DSOW), Eaux d'Overflow d'Islande-Ecosse (ISOW). Figure extraite de (Gourcuff, 2008).*

L'objectif majeur du projet GEOVIDE est d'étudier le rôle de l'océan (passé et présent) dans la régulation du climat de la planète. Plusieurs questions sont traitées :

1- Mieux comprendre et quantifier la circulation méridionale dans un contexte de variabilité décennale

2- Cartographier la distribution des éléments traces, de leurs isotopes (Élements Traces et Isotopes (TEI)s) et leur spéciation physique et chimique le long d'une section haute résolution sur toute la colonne d'eau

3- Caractériser les sources et les puits des TEIs et quantifier leurs flux aux frontières de l'océan

4- Étudier le lien entre les TEIs et la production, l'export et la reminéralisation de la matière organique particulaire

5- Mieux comprendre et calibrer les paléo-proxies tels que $^{231}Pa/^{230}Th$, εNd, $\delta^{30}Si$.

Dans le cadre de la mission GEOVIDE, j'ai contribué aux prélèvements d'échantillons d'eau de mer et de particules pour la mesure d'éléments radioactifs naturels (^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{228}Th, ^{7}Be, ^{210}Pb et ^{227}Ac). Ces prélèvements ont été effectués au moyen d'une pompe de surface, de bouteilles Niskin et de pompes *in situ*. Pendant cette mission GEOVIDE, j'ai notamment utilisé les cartouches Mn préparées au Laboratoire d'Études en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS) dans le cadre de ma thèse (voir section 3.3.3.1). La

carte des stations visitées est présentée sur la figure A.2. Les analyses de radionucléides dans la phase dissoute vont permettre (i) de cartographier leur distribution dans l'Océan Atlantique Nord et de tracer les interactions avec les marges continentales (ex : ^{228}Ra), (ii) de tracer la formation d'eau profonde, par exemple les Eau Profonde Nord Atlantique (NADW) et les Eau de la mer du Labrador (LSW) (^{226}Ra) et (iii) d'étudier la variabilité spatiale du mélange vertical en profondeur (^{228}Ra, ^{227}Ac). L'analyse des radionucléides dans la phase particulaire vont permettre (i) d'étudier la dynamique des particules dans la colonne d'eau, (ii) d'estimer les vitesses de chute des particules en suspension et (iii) de contraindre des échanges entre phase dissoute et phase particulaire.

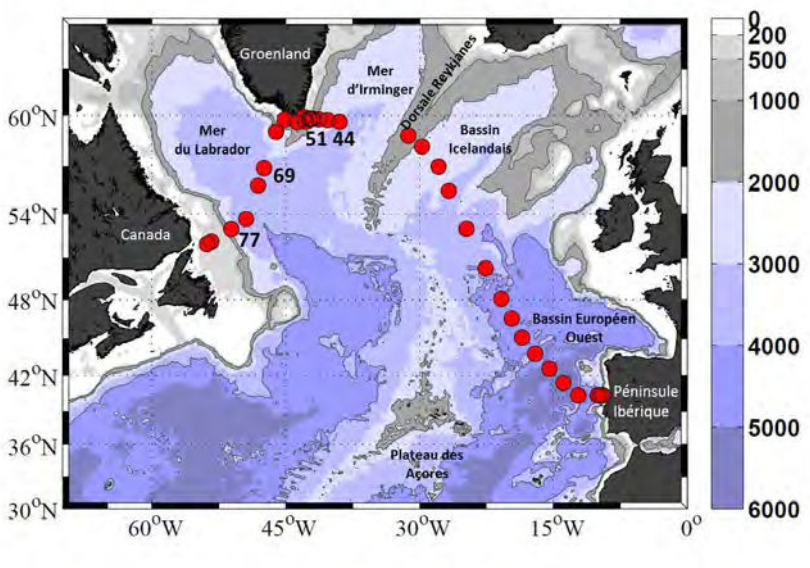


FIGURE *A.2 – Carte des stations visitées pour l'analyse des radioéléments.*

A.3 Présentation des traceurs étudiés

A.3.1 Le Radium

Des prélèvements d'eau de mer au moyen de cartouches Mn et de particules en suspension au moyen de filtres (montés sur les pompes *in situ*) pour l'analyse des isotopes du radium à longue période radioactive (^{226}Ra et ^{228}Ra) ont été effectués (Section 3.3). Les analyses par spectrométrie gamma sont en cours au laboratoire LAFARA (Section 3.4.2).

A.3.2 Le Béryllium-7

Le béryllium est un métal alcalino-terreux comme le radium est le baryum. Il possède 12 isotopes $^{5-16}$Be dont un seul est stable (^{9}Be). Le ^{10}Be a une période radioactive la

plus longue (1.51 millions d'années). Le ^{7}Be a une période radioactive de 53.3 jours. Les autres isotopes du béryllium ont des périodes radioactives inférieures à la minute. Le ^{7}Be est un émetteur de rayonnements β (384.2 et 861.81 keV) et γ (477.6 keV). Le ^{7}Be est un cosmo-nucléide produit dans la stratosphère et la troposphère. Il est apporté à la surface de l'océan par les aérosols et les précipitations (Kadko and Olson, 1996; Kadko and Johns, 2011; Silker, 1972). Le ^{7}Be pénètre ensuite dans l'océan par le mélange vertical. Il constitue donc un traceur du mélange à travers la thermocline et des processus de subduction et de ventilation des masses d'eau à l'échelle de la saison (Kadko and Olson, 1996; Silker et al., 1968). Le ^{7}Be est réactif vis-à-vis des particules (Sommerfield et al., 1999). Il est très peu concentré dans l'océan, entre 0.01 et 1.35 Bq/m^3 dans les particules et 0.5 et 11 Bq/m^3 dans l'eau de mer (Silker et al., 1968; Benitez-Nelson et al., 2000; Kadko and Olson, 1996).

Des profils verticaux d'activité ^{7}Be particulaire (filtres pompe *in situ*) et dissous (cartouches Mn pompe *in situ*) ont été construits à quelques stations. Les activités ^{7}Be ont été analysés au moyen des détecteurs gamma du laboratoire LAFARA (Section 3.4.2.2). La courte période radioactive du ^{7}Be ainsi que la longue durée d'analyse en raison de sa faible concentration dans l'océan (5 jours d'analyse) ont limité le nombre de filtres et de cartouches analysés pour le ^{7}Be. Des profils verticaux de ^{7}Be dissous ont également été déterminés par par le groupe UAB (Universitat Autònoma de Barcelona, Espagne) par la méthode classique (ajout d'un spike de ^{9}Be et co-précipitation par le $FeCl_3$; CámaraMor et al. 2011). Les rendements de fixation du ^{7}Be sur les cartouches seront ainsi obtenus en collaboration avec Maxi Castrillejo, Muntsa Roca Martí et Peré Masqué (UAB). Dans le cadre du projet GEOVIDE, les profils verticaux de ^{7}Be permettront de quantifier le mélange à travers la thermocline et les flux de métaux traces et de leurs isotopes (TEIs) apportés à l'océan depuis l'atmosphère grâce au rapport TEIs/^{7}Be et ainsi de contraindre une des sources de TEIs.

A.3.3 Le Plomb-210

Le Plomb (Pb) est un métal pauvre appartenant au groupe 14 de la classification périodique. Il possède 38 isotopes $^{181-215}$Pb ; quatre sont stables dans la nature (^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb). Le ^{210}Pb a une période radioactive de 22.3 ans. Le ^{210}Pb est un émetteur de rayonnements α (3720 keV), β (16.96 et 63.5 keV) et γ (46.54 keV). Il appartient à la famille de l'^{238}U (Section 2.3.2). Le ^{210}Pb est produit dans la colonne d'eau océanique par la désintégration du ^{226}Ra *via* le Polonium-214 (^{214}Po). Le ^{210}Pb est également produit dans l'atmosphère par la désintégration du ^{222}Rn avant d'être introduit à la surface de l'océan par les dépôts secs et humides (Rama et al., 1961). Le ^{210}Pb est réactif vis-à-vis des particules. Les activités sont de l'ordre de 0.1 à 30 dpm/100 kg dans la phase particulaire et de 6 à 23 dpm/100 kg dans la phase dissoute (Bacon et al., 1976). Le ^{210}Pb constitue

un outil d'étude des flux atmosphériques d'éléments chimiques, des flux de matière dans la colonne d'eau etc (*e.g.* Nozaki et al. 1976; Bacon et al. 1976).

Des profils verticaux d'activités ^{210}Pb particulaire (filtres de pompe *in situ*) et dissous (cartouches Mn de pompe *in situ*) ont été construits à plusieurs stations. Les analyses sont en cours au moyen des détecteurs gamma du laboratoire LAFARA (Section 3.4.2.2). Le rendement de fixation du ^{210}Pb sur les cartouches sera obtenu en collaboration avec Yi Tang (QC Queens College, USA) et Peré Masqué (UAB).

A.4 Ma contribution au projet GEOVIDE

Ma contribution au projet GEOVIDE a commencé par la préparation de la campagne en mer, notamment avec le développement des cartouches Mn en collaboration avec Matt Charette (WHOI) et Marc Souhaut (LEGOS) et (Section 3.3.3.1) mais également avec les pré-pesées de fibre Mn, la mise en caisses du matériel etc. J'ai ensuite embarqué à bord du R/V *Pourquoi Pas ?* où j'étais la responsable scientifique du prélèvement des échantillons pour l'analyse des isotopes du radium. Pendant la campagne en mer, j'ai aidé à la préparation, au déploiement et à la récupération des pompes *in situ*. J'ai également prélevé et pré-concentré les radioéléments (i) des échantillons de surface prélevés au moyen de la prise d'eau de surface du bateau (Section 3.2.1) et (ii) des échantillons prélevés en profondeur au moyen des bouteilles Niskin (Section 3.2.3). Une fois de retour à Toulouse, j'ai mis en géométrie les échantillons (fibre Mn et cartouches Mn) et j'ai entamé les analyses par spectrométrie gamma (Section 3.4.2.3).

A.5 Résultats préliminaires

A.5.1 Activités déterminées dans les particules en suspension

Les volumes d'eau de mer filtrés par les pompes *in situ* sont très variables. En moyenne, pendant la mission GEOVIDE, les volumes filtrés sont de l'ordre de 500 L. Les filtres des pompes *in situ* ont été placés dans des tubes puis scellés avec des bouchons de parafilm pour être analysés au moyen du détecteur puits de LAFARA. Chaque analyse dure au minimum 5 jours (120 heures). La stratégie d'analyse a été d'analyser en priorité les filtres prélevés en fin de mission et de se limiter à 700 mètres de profondeur pour avoir une chance de détecter le ^{7}Be. A ce jour, environ une vingtaine de filtres ont été analysés ce qui représente plus de 3 mois de temps détecteur puits. Tous les filtres des pompes *in situ* seront mesurés. Cependant, il n'y aura du ^{7}Be que sur les filtres qui ont été analysés dans les premiers mois qui ont suivi la mission. Les activités de ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{228}Th et ^{7}Be déterminées sur les particules en suspension des stations 51, 44, 69 et 77 sont présentées

dans le tableau A.1. La position des stations est identifiée sur la carte A.2. Les profils d'activités sont tracés sur la figure A.3. Pour les quatre radioéléments, les activités sont plus fortes en surface et diminuent avec la profondeur. Les radioéléments ^{210}Pb, ^{7}Be et ^{228}Th étant réactifs vis-à-vis des particules, ces plus fortes activités traduisent un plus grand nombre de particules en surface.

Station	Depth (m)	Vol. (L)	Counting T. (heures)	^{226}Ra dpm / 100L	cnts	^{210}Pb dpm / 100L	cnts	^{228}Th dpm / 100L	cnts	^{7}Be Bq / m^3	cnts
44	40	297	136	0.066± 0.01	336	0.296± 0.06	122	0.084± 0.01	459	0.019±0.01	46
	80	428	120	0.149± 0.01	979	0.191± 0.03	101	0.031± 0.01	215	< L D	
	150	740	120	0.115± 0.01	1308	0.164±0.024	150	0.022± 0.01	271	< L D	
	300	425	120	0.200± 0.01	1303	0.217± 0.04	114	0.044± 0.01	307	< L D	
51	20	196	120	0.308± 0.01	922	1.70 ± 0.13	410	0.276± 0.01	881	1.147±0.05	570
	70	586	120	0.145± 0.01	1303	0.635± 0.04	458	0.142± 0.01	1349	0.311±0.02	392
	150	467	120	0.242± 0.01	1725	0.496± 0.01	654	0.924± 0.05	633	0.121±0.02	114
69	20	262	118	0.193± 0.01	761	1.098± 0.10	348	0.117± 0.01	489	0.827±0.03	992
	30	162	120	0.142±0.011	356	0.843± 0.10	170	0.092± 0.01	245	0.042±0.01	30
	60	280	120	0.130± 0.01	558	0.416± 0.06	144	0.042± 0.01	194	< L D	
	70	481	120	0.126± 0.01	932	0.436± 0.04	259	0.063± 0.01	496	0.098±0.01	181
	100	453	166	0.102± 0.01	979	0.261± 0.03	202	0.032± 0.01	325	< L D	
77	10	105	144	0.179± 0.02	346	0.894± 0.16	139	0.131± 0.01	269	0.213±0.02	170
	45	842	120	0.059± 0.01	767	0.182± 0.03	191	0.033± 0.01	454	0.074±0.01	372
	70	560	120	0.152± 0.01	1320	0.375± 0.04	261	0.058± 0.01	530	0.082±0.01	258
	149	761	120	0.143± 0.01	1681	0.524± 0.04	834	0.066± 0.01	822	0.038±0.01	153
	200	511	120	0.155± 0.01	1212	0.263± 0.03	165	0.042± 0.01	349	< L D	
	450	1140	120	0.084± 0.01	1742	0.243± 0.02	341	0.030± 0.01	550	< L D	
	643	848	120	0.107± 0.01	1385	0.184± 0.03	192	0.042± 0.01	578	< L D	

TABLE *A.1 – Activités déterminées sur les particules en suspension prélevées au moyen des pompes in situ. < LD pour inférieur à la limite de détection.*

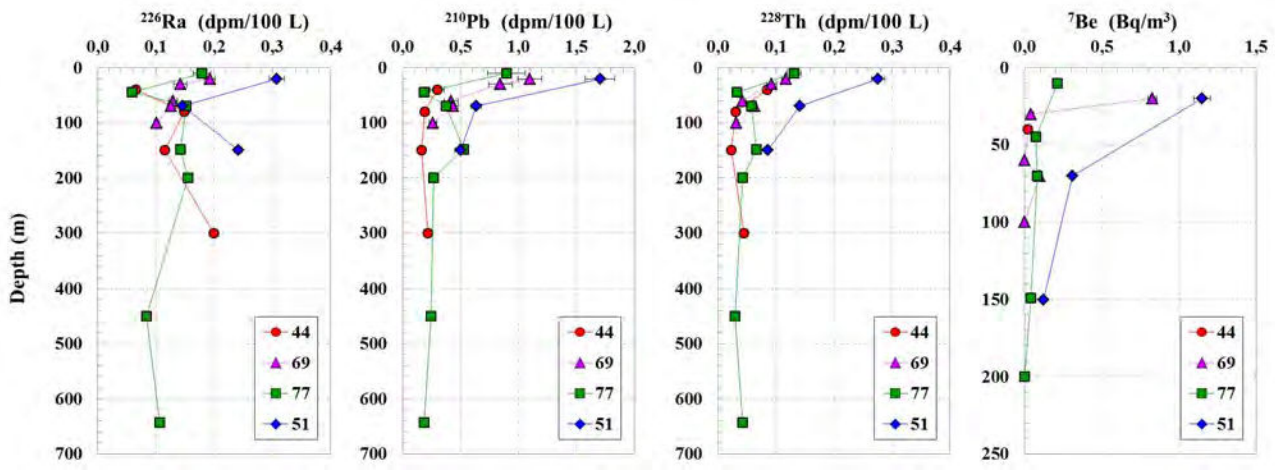


FIGURE *A.3 – Profils d'activités ^{226}Ra, ^{210}Pb et ^{228}Th (dpm/100L) et ^{7}Be (Bq/m^3) déterminées dans les particules en suspension.*

A.5.2 Activités déterminées dans l'eau de mer

Des cartouches Mn des pompes *in situ* ont été séchées à l'étuve, compressées puis placées dans des boites de Pétri pour être analysées au moyen du détecteur plan. Les activités de ^{228}Ra, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{228}Th et de ^{7}Be sont présentées dans le tableau A.3. Cependant, ces activités devront être ajustées en fonction du rendement de fixation des radioéléments sur les cartouches Mn. Les rendements de fixation des radioéléments ^{228}Ra, ^{226}Ra et ^{228}Th seront déterminés grâce aux activités ^{226}Ra déterminées sur les échantillons discrets collectés au moyen des bouteilles Niskin (10 L). Les rendements de fixation du ^{210}Pb et du ^{7}Be seront déterminés en collaboration avec l'équipe de Peré Masqué de l'*Universitat Autònoma de Barcelona* (Espagne) qui a déterminé les activités de ces radioéléments par co-précipitation avec le fer.

Profil vertical de ^{226}Ra - Station 77

Les activités ^{226}Ra ont été déterminées sur le profil vertical d'échantillon discret de la station 77 (Tableau A.2). Ces échantillons sont des fibres Mn de 10 g sur lesquelles on a pré-concentré environ 10 L d'eau de mer prélevés au moyen de bouteilles Niskin. J'ai déterminé les activités ^{226}Ra de ce profil par émanation du radon (section 3.4.3) lors de mon séjour à WHOI.

Station	Depth	Volume	^{226}Ra		
	(m)	(kg)	dpm	/	100 L
77	10	10.5	7.6	±	0.3
	20	10.64	11.2	±	0.6
	45	10.7	9.4	±	0.4
	70	10.58	10.0	±	0.5
	150	10.64	9.7	±	0.4
	250	10.74	10.2	±	0.6
	350	10.3	10.2	±	0.4
	460	10.7	9.9	±	0.6
	650	10.54	9.7	±	0.4
	950	10.44	9.5	±	0.5
	1250	9.64	10.2	±	0.4
	1700	10	9.8	±	0.4
	2000	10.4	10.9	±	0.4
	2300	9.6	11.7	±	0.5
	2450	10.12	10.5	±	0.4
	2500	10.48	11.1	±	0.4
	2540	10.56	9.8	±	0.2

TABLE *A.2 – Activités ^{226}Ra déterminées sur les échantillons discrets de fibre Mn de la station 77. Les activités ^{226}Ra ont été déterminées par émanation du radon lors de mon séjour à WHOI.*

Les activités ^{226}Ra sont de l'ordre de 10 dpm/100 L ce qui est en accord avec des études précédentes menées dans l'Océan Atlantique (*e.g.* Chan et al. 1976; Charette et al. 2015). On observe un léger retrait de l'activité ^{226}Ra en surface qui coïncide avec avec une activité ^{226}Ra dans les particules en suspension relativement élevée (Figure A.4). Les activités ^{226}Ra sont ensuite relativement constante dans la colonne d'eau. Une légère augmentation des activités ^{226}Ra est visible à l'approche du fond.

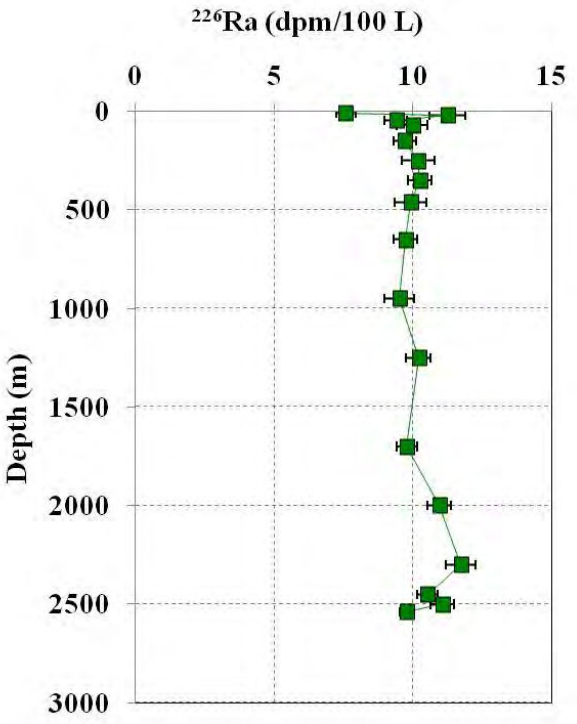


FIGURE *A.4 – Profil d'activités ^{226}Ra(dpm/100 L) de la station 77.*

Rendement des cartouches Mn - Station 77

Le rendement des cartouches Mn peut être estimé pour les deux cartouches Mn montées sur les pompes *in situ* déployées à 70 m et 149 m. A ces deux profondeurs, l'activité ^{226}Ra a été déterminée à la fois sur la fibre Mn (Tableau A.2) et sur la cartouche Mn (Tableau A.3). A 70 m, le rendement de fixation du radium sur la cartouche Mn a été estimé à 63 %. A 149 m, le rendement de fixation du radium sur la cartouche Mn a été estimé à 40 %. Les rendements obtenus pour ces deux cartouches sont variables et légèrement inférieurs au rendement moyen obtenu pendant les tests effectués à l'Etang de La Palme (Section 3.3.3.2).

Station	Depth (m)	Vol. (L)	Couting T. (heures)	^{228}Ra dpm / 100L	cnts	^{226}Ra dpm / 100L	cnts	^{210}Pb dpm / 100L	cnts	^{228}Th dpm / 100L	cnts	^{7}Be Bq / m^3	cnts
51	20	202	96	1.515± 0.15	336	8.562± 0.12	6381	12.504± 0.81	798	0.585± 0.07	349	0.278±0.149	37
	70	605	96	0.409±0.047	272	5.023±0.052	10610	7.026 ±0.293	1343	0.270± 0.02	483	0.019± 0.05	7
	150	533	108	0.301±0.081	199	7.879± 0.07	16197	7.665 ± 0.32	1456	0.535± 0.05	950	0.122± 0.10	43
69	20	279	96	10.87±0.107	333	*		5.377 ± 0.51	474	0.446± 0.05	368	0.086± 0.07	25
	70	513	96	0.827±0.070	466	*		6.484 ± 0.39	1051	0.563±0.032	854	0.024± 0.04	12
77	20	219	91	1.178± 0.15	269	*		6.698 ± 0.67	440	0.506± 0.06	311	0.096± 0.07	24
	45	961	72	0.569± 0.05	450	*		5.577 ± 0.28	1270	0.307± 0.02	654	0.175± 0.03	151
	70	639	90	1.366± 0.09	897	6.241± 0.06	12797	5.876 ± 0.30	1110	0.434± 0.04	767	< L D	
	149	869	96	0.403± 0.04	385	3.878± 0.04	11681	4.680 ± 0.23	1285	0.333± 0.02	855	< L D	

TABLE *A.3 – Activités déterminées sur les cartouches Mn montées sur les pompes in situ. < DL pour inférieur à la limite de détection. * signifie que l'échantillon a été analysé au moyen de spectromètre gamma rapidement pour déterminer une activité ^{7}Be mais avant la re-croissance du radon donc il devra être ré-analysé.*

Annexe B

Le projet EPZT : Océan Pacifique Tropical Est

Sommaire

B.1 Contexte général 174
B.2 Le projet EPZT 174
B.3 Ma contribution au projet EPZT 175
B.4 Résultats préliminaires 175
B.4.1 La section d'activités ^{226}Ra 176
B.4.2 Corrélation ^{226}Ra - Silicates (Si) 176



B.1 Contexte général

Les côtes du Pérou-Chili abritent un des plus importants systèmes d'upwelling. La circulation et l'hydrologie de la zone sont décrites par Kessler (2006) et Fiedler and Talley (2006). La combinaison des apports de nutriments par la remontée d'eau profonde et de l'apport de fer par les sédiments déposés sur les marges continentales favorise la croissance du phytoplancton. Cependant, Hutchins et al. (2002) ont montré que les producteurs primaires du système d'upwelling du Pérou étaient parfois soumis à une limitation par le fer. Cette limitation en fer est principalement due à l'étroitesse de la marge continentale du Pérou. Pennington et al. (2006) ont également observé des zones intermittentes de fortes concentrations en chlorophylle au large des côtes du Pérou-Chili. L'upwelling du Pérou-Chili constitue également une importante zone de pêche. La forte productivité des eaux du Pérou-Chili ainsi que la forte reminéralisation sont responsables d'une intense zone de minimum d'oxygène (OMZ) dont les concentrations en oxygène dissous sont inférieures à 0.5 ml/L dans les eaux de subsurface (Helly and Levin, 2004; Paulmier and Ruiz-Pino, 2009). Une extension significative des OMZs est prévue par plusieurs scénarios de modèles climatiques (Stramma et al., 2008). Or l'OMZ du Pérou-Chili a été identifiée comme une source importante de CO_2 et de N_2O, deux gaz à effet de serre importants (Paulmier et al., 2008).

B.2 Le projet EPZT

Le projet "East Pacific Zonal Transect" (EPZT) fait partie du programme international GEOTRACES. Il est porté par James Moffett (University of Southern California), Christopher German (Woods Hole Oceanographic Institution) et Gregory Cutter (Old Dominion University). Le projet EPZT est basé sur une campagne océanographique de 57 jours (25 Octobre - 20 Décembre 2013) effectuée à bord du R/V *Thomas Thompson*. Trente-six stations ont été visitées pendant cette mission le long d'une section zonale ($\sim$ 12°S) entre le Pérou et Tahiti (Figure B.1).

Les principaux objectifs du projet EPZT sont :

- Évaluer les sources de TEIs avec un intérêt particulier porté sur les échanges entre la marge Péruvienne et l'Océan Pacifique

- Étudier les cycles des éléments traces dans l'OMZ

- Étudier le cycle de l'azote et du carbone dans l'OMZ. L'OMZ est une région importante de dénitrification dans les océans (production de N_2O).

- Étudier les processus hydrothermaux au niveau de la ride du Pacifique. Les sources hydrothermales peuvent influencer les bilans d'éléments chimiques de l'océan.

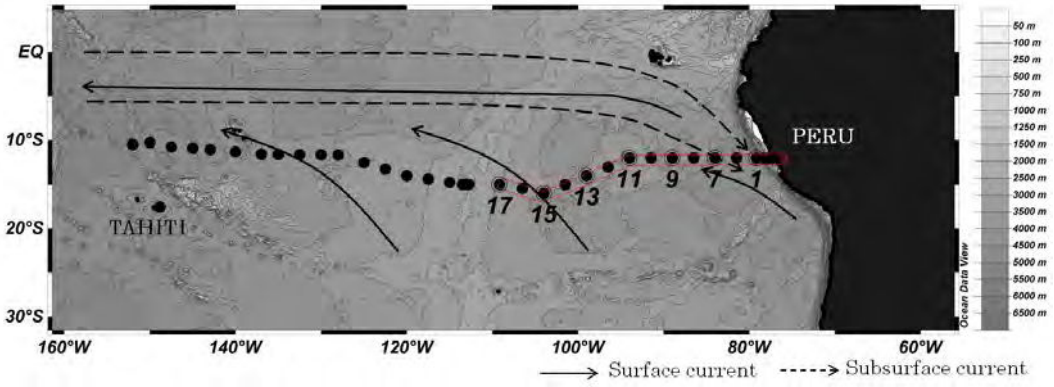


FIGURE *B.1 – Carte des stations visitées pendant la campagne EPZT entre le Pérou et Tahiti. Les courants de surface et subsurface sont placés sur la carte d'après Kessler (2006).*

B.3 Ma contribution au projet EPZT

J'ai embarqué à bord R/V *Thomas Thompson* où j'ai intégré l'équipe des pompes *in situ* composée de cinq membres Erin Black, Sarah Nicholas, Dan Ohnemus, Steven Spike et moi-même. J'ai donc participé à la préparation des pompes *in situ* (programmation, montage des cartouches Mn, montage des têtes de filtres), au déploiement ainsi qu'à leur récupération. J'ai également effectué les premières analyses des isotopes de courtes périodes radioactives (^{223}Ra et ^{224}Ra) au moyen du RaDeCC (1ère et début 2ème analyses). Finalement, j'ai préparé et expédié les cartouches Mn et les systèmes RaDeCC à WHOI pour que les analyses soient poursuivies (fin 2ème et 3ème analyses).

J'ai ensuite effectué un séjour de 2 mois à WHOI en collabtoration avec Matt Charette (18 octobre - 16 décembre) où j'ai analysé le ^{226}Ra dans une partie des échantillons fibre Mn (Section 3.4.3.2). Je me suis focalisée sur les stations 1 à 17 pour étudier l'influence de la marge continentale du Pérou. L'interprétation des résultats des stations 18 à 36 et notamment l'influence des sources hydrothermales de la ride du Pacifique sera faite par Lauren Kipp, étudiante en thèse à WHOI et supervisée par Matt Charette. Pendant ce séjour, j'ai également préparé une présentation orale montrant les premiers résultats que j'ai donnée à l'AGU 2014 de San Francisco.

B.4 Résultats préliminaires

Les activités ^{226}Ra sur la fibre Mn ont été déterminées par émanation du radon (section 3.4.3). Les activités ^{223}Ra et ^{224}Ra sur les cartouches Mn ont été déterminées au moyen du RaDeCC et les activités ^{228}Ra au moyen de spectromètres gamma à WHOI. Les activités ^{223}Ra, ^{224}Ra et ^{228}Ra sont encore en cours d'analyse.

B.4.1 La section d'activités ^{226}Ra

Les activités ^{226}Ra des stations 1 à 17 au large de la marge Péruvienne sont du même ordre de grandeur que les données historiques de ^{226}Ra déterminées dans l'Océan Pacifique (Broecker et al., 1967; Chung and Craig, 1980; Chung, 1974; Ku et al., 1980). Les activités ^{226}Ra dans les 1000 premiers mètres de la colonne d'eau sont comprises entre 5 et 15 dpm/100 L. Les activités ^{226}Ra augmentent ensuite progressivement avec la profondeur jusqu'à 35 dpm/100 L (station 13, 3750 m ; Figure B.2).

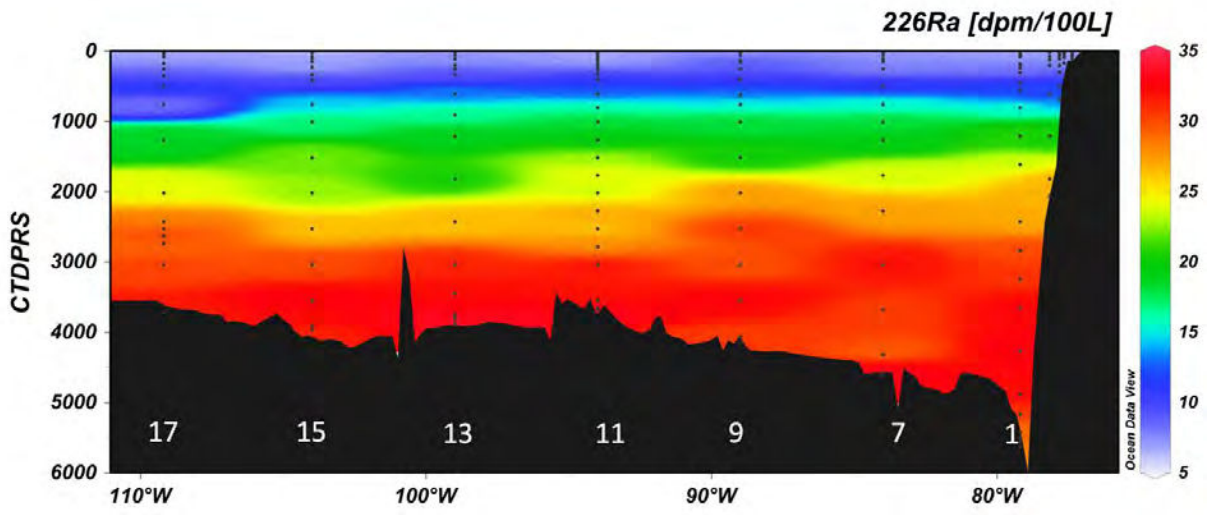


FIGURE *B.2 – Sections (stations 1 à 17) des activités ^{226}Ra exprimées en dpm/100 L.*

B.4.2 Corrélation ^{226}Ra - Silicates (Si)

La concentration en silicates augmente progressivement avec la profondeur. Les concentrations en silicate apparaissent linéairement corrélées avec les activités ^{226}Ra dans les eaux intermédiaires (Figure B.3). Le rapport ΔRa/ΔSi est alors de 1.3 10^3dpm/mol. Ce rapport est similaire au rapport ΔRa/ΔSi déterminée par Chung (1980) dans l'Océan Pacifique Nord. Un écart à ce rapport moyen dans les océans est observé en profondeur (là où les activités ^{226}Ra et les concentrations en Si sont fortes). Cet excès de ^{226}Ra relativement à la concentration en silicates est dû à la diffusion de radium depuis les sédiments profonds et au fait que les activités ^{226}Ra dans les eaux profondes de l'Océan Pacifique sont relativement fortes (Section 2.3.5.1). Cette déviation du rapport ΔRa/ΔSi dans les eaux profondes de l'Océan Pacifique avait été mis en évidence pendant le programme GEOSECS par Chung (1980).

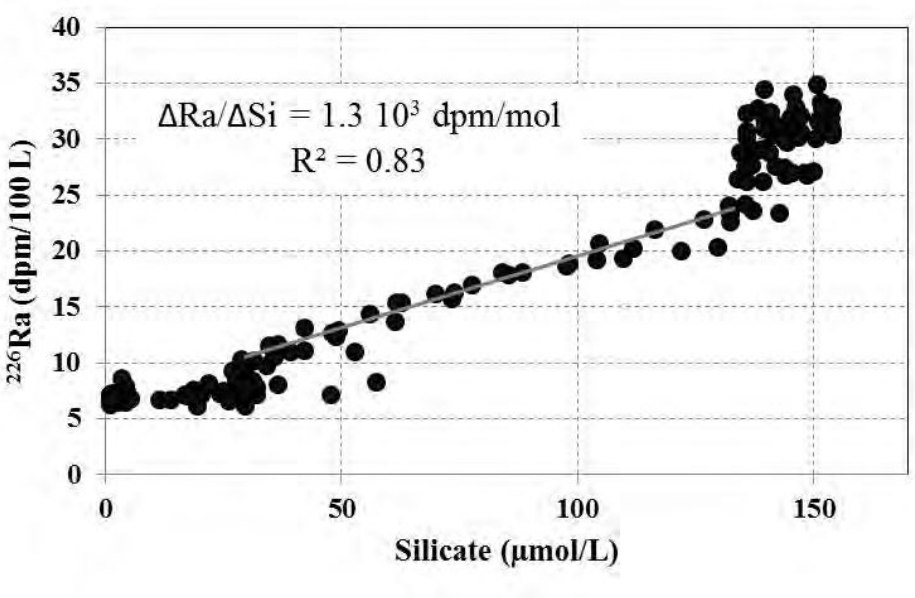


FIGURE *B.3 – Section dans l'Océan Pacifique tropical (stations 1 à 17) d'activités* ^{226}Ra *(dpm/100 L) en fonction de la concentration en silicates (µmol/L).*

Table des figures

1.1 Position des stations échantillonnées pendant le programme GEOSECS (1972-1978) en bleu et le programme TTO (1981-1983) focalisé sur l'Océan Atlantique en rouge. 22

1.2 Carte des sections planifiées dans le cadre du programme international GEOTRACES en rouge, les sections qui restent à accomplir ; en jaune, les sections réalisées ; en noir, les sections réalisées dans le cadre de la contribution à l'année polaire internationale (IPY)http://www.geotraces.org/. 23

1.3 Trajet des différentes campagnes océanographiques dont sont issus les résultats de ce travail : campagne KEOPS-2 au large des îles Kerguelen en orange, section EPZT (U.S.) dans l'Océan Pacifique Tropical en vert, section GEOVIDE dans l'Océan Atlantique Nord en rouge. 24

2.1 Schéma de la circulation zonale de l'Océan Austral au sud de 20 °S. Les zones comprises entre la surface et 3500 m de profondeur sont grisées. Schéma adapté de Rintoul et al. (2001). 30

2.2 Coupe méridienne de la circulation dans l'Océan Austral. Les fronts : PF, Polar Front ; SAF, Subantarctic Front ; STF, Subtropical Front. Les masses d'eau : SAMW, Subantarctic Modal Water ; AAIW, Antarctic Intermediaire Water ; NADW, North Atlantic Deep Water ; UCDW et LCDW, Upper and Lower Circumpolar Deep Water ; AABW, Antarctic Bottom Water. Figure extraite de Speer et al. (2000). 31

2.3 Concentration des eaux de surface en phosphates (μmol/kg) et moyenne annuelle de la production primaire (mgC/m^2/an) http://www.earthobservatory.nasa.gov/GlobalMaps/. 32

2.4 Présentation des différentes sources de fer dissous à l'Océan Austral. Les flux sont indiqués en 10^9 g dFe/an. Figure extraite de Tagliabue et al. (2010). 33

2.5 Localisation des douze expériences de fertilisation artificielle *in situ* en fer réalisées entre 1993 et 2005. Figure modifiée de de Baar et al. (2005). . . . 34

2.6 a) Augmentation de la concentration en chlorophylle *a* et diminution de la concentration en nutriments en fonction du temps observées pendant SEEDS. b) Diminution de la fCO_2 dans les eaux de surface pendant SOIREE (mesurée en 10^{-6} atm). c) Augmentation de l'export de carbone particulaire (POC) dans le bloom (IN) comparée à l'extérieur du bloom (OUT) à la fin du 28ème jour de l'expérience SOFeX-South. Figures extraites de de Baar et al. (2005). 35

2.7 Images SeaWiFS de concentration mensuelle en chlorophylle a (mg/m^3) sur la période Novembre 1997 - Février 1998. Figure extraite de Moore and Abbott (2000). 36
2.8 Section Indien de l'Océan Austral. Le trajet effectué par le R/V Marion Dufresne lors de la mission KEOPS-2 au départ de l'île de la Réunion est représenté en rouge. La gamme de couleurs représente la bathymétrie en mètres. 37
2.9 a) Schéma général de la zone Crozet-Kerguelen, modifié de Park and Gambéroni (1995). b) Schéma de la circulation autour de Crozet issu de Pollard et al. (2007b). c) Schéma de la circulation générale dans la région des Kerguelen issu de Park et al. (2009). AF, Front des Aiguilles ; STF, Front Subtropical, STF ; SAF, Front Subantarctique ; PF, Front Polaire ; PFZ, Zone Polaire Frontale. 39
2.10 Synthèse des différents fronts et zones de la région de Crozet-Kerguelen. Figure modifiée de (Pollard et al., 2002). 39
2.11 Diagramme Température Potentielle (θ en °C) versus Salinité. Les profils θS en gris sont issus de la climatologie du programme eWOCE (http://www.ewoce.org/data/index.html). Ces profils θ-S correspondent aux profils réalisés dans la zone (45-75°E ; 35-45°S) et permettent de visualiser les masses d'eau dans le secteur Indien de l'Océan Austral (Figure 2.9). Les profils en noir et bleu sont issus des profils CTD, respectivement, des missions KEOPS-1 et KEOPS-2. Les cercles bleus foncés sont issus des mesures de température et salinité du TSG de la mission KEOPS-2. Le nom des masses d'eau en noir sont celles trouvées pendant les missions KEOPS. STW, Eau subtropicale de surface ; SAMW, Eau subantarctique Modale ; AAIW, Eau Antarctique Intermédiaire ; SASW ; Eau subantarctique de surface ; AASW, Eau Antarctique de surface ; CDW, Eaux Circumpolaires Profondes ; AABW, Eau Antarctique de Fond ; WW, Eau d'Hiver. 40
2.12 Concentration en chlorophylle (mg/m^3) issue d'une moyenne pondérée sur 10 jours. Produit délivré par Ssalto/Duacs et CLS (Collecte Localisation Satellites, Toulouse, France) avec le support du CNES (Centre National d'Etudes Spatiales, France). 42
2.13 Familles radioactives naturelles de l'^{238}U, du ^{232}Th et de l'^{235}U. La période radioactive de chaque élément est précisée. Les flèches verticales (↓) indiquent une désintégration de type alpha (α). Les flèches en diagonale (↗) indiquent une désintégration de type bêta (β). 47
2.14 Figure synthétisant les flux intégrés des sources majeures (sédiments, rivières et SGD) de ^{228}Ra (en atomes/an) à l'océan. Figure extraite de (Kwon et al., 2014) 50
2.15 Activités ^{226}Ra et ^{228}Ra (dpm/100L) mesurées dans les échantillons prélevés lors des programmes GEOSECS et TTO entre la surface et 10 m de profondeur. (Broecker et al., 1976; Chung and Craig, 1980; Chung, 1987; Ku and Lin, 1976; Key et al., 1992; Kaufman et al., 1973) 51
2.16 Profils verticaux de ^{226}Ra et ^{228} Ra (dpm/100L) obtenus dans différents bassins océaniques. Valeurs issues du programme GEOSECS. 53
2.17 Section GEOTRACES d'activités ^{226}Ra (en haut) et ^{228}Ra (en bas) dans l'Atlantique Nord. Figure extraite de Charette et al. (2015) 53

2.18 Schéma illustrant l'enrichissement d'une masse d'eau en radium lorsqu'elle entre en contact avec les sédiments. 55
2.19 Distribution des activités radium en fonction de la distance à la côte. Figure extraite de Moore (2000b) 56
2.20 Profils verticaux de Ba dissous (nmol/kg) issus du programme GEOSECS. Figure extraite de Francois et al. (1995). 59
2.21 Profils verticaux de Ba (nmol/kg) sur des particules en suspension effectués dans la mer des Sargasses. Les ronds blancs indiquent les concentrations de Ba total. Les ronds noirs indiquent les concentrations de Ba lithogénique. Figure extraite de van Beek et al. (2007) 59
2.22 Compilation des activités ^{226}Ra (dpm/100 kg) et des concentrations de Ba (nmol/kg) obtenues pendant le programme GEOSECS dans les bassins océaniques Pacifique, Atlantique et Indien. Valeurs extraites du GEOSECS WORLD ATLAS Chan et al. (1976). 60

3.1 A gauche : schéma de la pompe de surface réalisée par l'IPEV (Pierre Sangiardi) en collaboration avec l'équipe de géochimie marine du LEGOS. A droite : Installation du châssis transportable de la pompe de surface pour la campagne KEOPS-2 au large des îles Kerguelen. 66
3.2 A gauche : cale du R/V Marion Dufresne hébergeant les cuves de stockage des échantillons d'eau de mer prélevés en surface pendant la campagne KEOPS-2. A droite : coursive du R/V Pourquoi Pas ? hébergeant les cuves de stockage des échantillons d'eau de mer prélevés en surface pendant la mission GEOVIDE (Annexe A). 66
3.3 A gauche : pré-concentration d'un échantillon d'eau de mer de grand volume. La cartouche de PVC contenant la fibre Mn est connectée directement en sortie d'une cuve de stockage de 450 L. A droite : pré-concentration du radium des échantillons de petit volume ($\sim$ 10 L) prélevés dans l'Océan Atlantique Nord pendant la campagne GEOVIDE (Annexe A), en vue de la construction d'un profil haute résolution de ^{226}Ra. 68
3.4 a) Pompe in situ de type Challenger (campagne GEOVIDE) ; b) Pompe in situ de type McLane (campagne GEOVIDE, photo de Pascale Lherminier) ; c) Pompe in situ de type McLane modifiée avec deux têtes de filtre (campagne GEOVIDE, photo de Frédéric Planchon) ; d) Pompes in situ en attente d'être déployées (campagne GEOVIDE, photo de la DT INSU) ; e) Pompe in situ de type McLane surmontée d'une bouteille Niskin (campagne EPZT). 69
3.5 Système d'imprégnation "à cœur" des cartouches par le MnO_2 et photos des cartouches imprégnées de MnO_2. 71
3.6 Test des cartouches Mn en déployant deux pompes de surface depuis le pont des Coussoules (Étang de La Palme) qui simulent le prélèvement au moyen d'une pompe in situ. Des échantillons discrets de 20 L sont prélevés an parallèle pour déterminer le rendement de fixation du radium sur les cartouches. 73
3.7 A gauche : détecteurs RaDeCC dans le laboratoire à Toulouse. A droite : détecteurs RaDeCC (décorés pour Halloween) à bord du R/V Thomas Thompson lors de la section dans le Pacifique tropical (Annexe B). 74

3.8 Schéma du RaDeCC. Figure extraite de Moore and Arnold (1996). 74
3.9 Schéma d'un photo-multiplicateur (PMT). 75
3.10 Schéma du circuit électronique du détecteur RaDeCC. Un système d'ouverture-fermeture de "porte" ("gate") permet de discriminer les particules α émises lors de la désintégration du couple ^{219}Rn-^{215}Po (canal 219) de celles émises lors de la désintégration du couple ^{220}Rn-^{216}Po (canal 220). Schéma extrait de Moore and Arnold (1996). 76
3.11 A gauche : Tunnel EDF de Ferrières (Ariège, Pyrénées) hébergeant le laboratoire LAFARA. A droite : Algéco abritant les deux détecteurs gamma . 80
3.12 Détecteur semi-planaire (haut). Les échantillons sont placés dans des boîtes permettant au bras mécanique de les manipuler. Détecteur de type puits (bas). 81
3.13 A gauche : configuration du détecteur semi-planaire. L'échantillon est placé sur le détecteur. A droite : configuration du détecteur de type puits. L'échantillon est placé au cœur du détecteur (géométrie de détection 4π). 81
3.14 Comparaison des bruits de fond (intégrés entre 40 et 2700 keV) obtenus par les deux détecteurs de LAFARA placés à Ferrières avec d'autres laboratoires souterrains. Le bruit de fond est exprimé en coups par seconde et par kilogramme de germanium. Figure extraite de van Beek et al. (2013). . . . 82
3.15 Outils permettant d'adapter la géométrie de la fibre Mn (en haut) ou de la cartouche Mn (en bas) à la mesure sur le détecteur semi-planaire. Presse hydraulique permettant la transformation des échantillons. 84
3.16 Comparaison des activités ^{228}Ra (dpm/100 L). Graphique associé au tableau 3.6. La droite en pointillés gris représente y=x. La droite continue noire est la régression linéaire dont le coefficient de détermination R^2 est égal à 0.8599. 85
3.17 Courbes de calibration en efficacité des deux détecteurs gamma de LAFARA en fonction des différentes géométries. "SMALL" désigne la géométrie des boites de diamètre 45 mm (échantillons de petit volume passés sur fibre Mn 10 g). "LARGE" désigne la géométrie des boites de diamètre 71 mm (échantillon de gros volume passé sur fibre Mn 20 g ou sur cartouches Mn). 86
3.18 Système de transfert du Rn dans les cellules Lucas. Schéma extrait de Key et al. (1979). 87
3.19 Système de transfert du Rn des échantillons sous forme de fibre Mn vers les cellules Lucas. Système adapté de Key et al. (1979). Laboratoire Woods Hole Oceanographic Institution, USA. 88
3.20 Comparaison des activités ^{226}Ra par MC-ICP-MS (ronds noirs), par spectrométrie gamma à LAFARA (carrés gris) et à Modane (carrés blancs) (Bourquin et al., 2011). Les croix représentent un profil d'activités ^{226}Ra issu du programme GEOSECS (Chung and Craig, 1980). 89
3.21 Activités ^{223}Ra et ^{224}Ra (en dpm) d'un standard de l'AIEA obtenues par différents laboratoires (Lab ID). Les laboratoires indiqués par * ne font pas partie à la base de l'exercice d'intercalibration GEOTRACES. Le LEGOS est le labo 15 (marqueur orange). La moyenne et l'écart-type des activités obtenues par les différents laboratoires sont représentés, respectivement, par une ligne continue et la ligne discontinue. Valeurs issues de Charette et al. (2012). 90

5.1 Location of stations investigated during the KEOPS projects for Ra and Ba analysis. Stations offshore from the Crozet Islands are located along a north-south transect (from UW-2 to UW-10). The names of stations east of the Kerguelen Islands can be found in Figure 1 of Sanial et al. (2015). . 131

5.2 Distributions of Ba_d concentrations (top), ^{226}Ra activities (middle) and $^{226}Ra/Ba_d$ ratios (bottom) in surface waters in the Crozet-Kerguelen area. The gray shading represents the bathymetry. 136

5.3 Vertical profiles of Ba_d concentrations, ^{226}Ra activities and $^{226}Ra/Ba_d$ ratios. The location of stations where vertical profiles were built is shown on a map. The vertical profiles of potential temperature (gray) are plotted for each station. 137

5.4 Vertical profiles of Ba_d concentrations, ^{226}Ra activities and $^{226}Ra/Ba_d$ ratioS. The location of stations where vertical profiles were built is shown on a map. The vertical profiles of potential temperature (gray) are plotted for each station. 138

5.5 Vertical profiles of ^{226}Ra activities (dpm/ 100 L), Ba_d concentrations (nM), $^{226}Ra/Ba_d$ ratios (dpm/ μmol), chlorophyll a concentrations (μg/ L) and potential temperature (°C) at the different visits of station A3. The dash lines represent the mixed layer depth (MLD) of the different A3 station. The estimation of the MLDs are based on 0.02 σ_θ (kg/m^3) criterion (Park et al., 1998; Price et al., 1978). Station A3-1 (19/10/2011) and the vertical profile at station A3-2 (16/11/2011) were investigated during the KEOPS-2 cruise. Vertical profiles at stations A3-3 (24/01/2005), A3-4 (04/02/2005) and A3-5 (12/02/2005) were built during the KEOPS-1 cruise. 139

5.6 Vertical profiles of barite saturation index at the different visits of station A3. 141

5.7 Five months Lagrangian backward analysis for the different A3 stations. Lagrangian analysis were done at the different sampling depths (7 m, 20 m, 50 m, 100 m and 300 m depth). A diamond is placed on the trajectories every 30 days. 142

5.8 θ-S diagrams of stations visited during the KEOPS cruises. θ-S profiles of the KEOPS-1 stations in gray. θ-S profiles of the KEOPS-2 stations in black. Ba_d concentrations (top), ^{226}Ra activities (middle) and $^{226}Ra/Ba$ ratios are added on the θ-S diagrams. 145

5.9 Distribution of Ba_d concentrations (nM) and ^{226}Ra activities (dpm/ 100 L) near the Kerguelen Islands. 147

A.1 Schéma de la circulation dans l'Océan Atlantique Nord. Les courants de surface sont tracés en rouge, orange et vert ; Courant Nord Atlantique (NAC), Courant Est Groenland (EGC), Courant Ouest Groenland (WGC) et Courant du Labrador (LC). La circulation intermédiaire est tracée en violet et rose ; Eaux Méditerranéenne (MW), Eaux de la Mer du Labrador (LSW). La circulation de fond est tracée en bleu ; Courant Profond de Bord Ouest (DWBC), Eaux d'Overflow du détroit du Danemark (DSOW), Eaux d'Overflow d'Islande-Ecosse (ISOW). Figure extraite de (Gourcuff, 2008). . 165

A.2 Carte des stations visitées pour l'analyse des radioéléments. 166

A.3 Profils d'activités ^{226}Ra, ^{210}Pb et ^{228}Th (dpm/100L) et ^{7}Be (Bq/m^3) déterminées dans les particules en suspension. 169
A.4 Profil d'activités ^{226}Ra(dpm/100 L) de la station 77. 171

B.1 Carte des stations visitées pendant la campagne EPZT entre le Pérou et Tahiti. Les courants de surface et subsurface sont placés sur la carte d'après Kessler (2006). 175
B.2 Sections (stations 1 à 17) des activités ^{226}Ra exprimées en dpm/100 L. . . 176
B.3 Section dans l'Océan Pacifique tropical (stations 1 à 17) d'activités ^{226}Ra (dpm/100 L) en fonction de la concentration en silicates (μmol/L). 177

Liste des tableaux

1.1 Synthèse des différentes missions abordées dans cette thèse. 24

2.1 Synthèse des acronymes et propriétés des masses d'eau rencontrées dans la zone de Crozet-Kerguelen lors des missions KEOPS (Gordon, 1971; Emery and Meincke, 1986; Park et al., 1993, 1998; Rintoul et al., 2001). 41
2.2 Caractéristiques des blooms phytoplanctoniques associés aux îles Crozet et Kerguelen issues d'études conduites dans le cadre des projets CROZEX et KEOPS, respectivement. Tableau extrait de Morris and Charette (2013). . 43
2.3 Principales énergies E et pourcentages d'émission I associés aux quatre isotopes naturels du radium. Valeurs extraites de http://ie.lbl.gov/education/parent/Ra_iso.htm 48

3.1 Synthèse des différentes méthodes de prélèvement, de pré-concentration et d'analyse du radium utilisées dans cette thèse suivant les campagnes en mer 63
3.2 Rendement de fixation du radium sur les quatre cartouches préparées au LEGOS et sur la cartouche témoin imprégnée à WHOI. 73
3.3 Standards utilisés pour la calibration des détecteurs RaDeCC qui ont permis de déterminer les activités ^{223}Ra et ^{224}Ra radium des échantillons prélevés au large des îles Crozet et Kerguelen. Les activités sont exprimées en désintégrations par minute (dpm). 78
3.4 Standards utilisés pour la calibration des détecteurs RaDeCC de WHOI utilisés pour déterminer les activités ^{223}Ra et ^{224}Ra de la section Pacifique tropical. Les activités sont exprimées en désintégration par minute (dpm). . 78
3.5 Principales énergies (keV) et pourcentages d'émissions du ^{226}Ra et du ^{228}Ra et de leurs descendants. Données extraites de http://ie.lbl.gov/education/isotopes.htm. 79
3.6 Activités ^{228}Ra exprimées en désintégration par minute et par 100 L d'eau de mer (dpm/100L) et corrigées de la décroissance radioactive entre l'échantillonnage et la mesure. Les échantillons sont issus de la campagne KEOPS-2 et ont été analysés sur les deux détecteurs gamma du laboratoire LAFARA. 85

5.1 Sampling date of the different visits of station A3 during the two KEOPS cruises. 131
5.2 Means and Standards deviations calculated for the different zones. 146
5.3 ^{226}Ra activities, Ba_d concentrations and $^{226}Ra/Ba_d$ ratios determined in samples collected during the KEOPS-2 cruise offshore from the Kerguelen Islands. 150

5.4 ^{226}Ra activities, Ba_d concentrations and $^{226}Ra/Ba_d$ ratios determined in samples collected underway using the ship intake during the KEOPS-2 cruise offshore from the Crozet (UW-1 to UW-14) and Kerguelen (UW-15 to UW-38) Islands. 151
5.5 ^{226}Ra activities, Ba_d concentrations and $^{226}Ra/Ba_d$ ratios determined in samples collected during the KEOPS-1 cruise Between the Kerguelen Islands and Hear Island. 152
5.6 ^{226}Ra activities, Ba_d concentrations and $^{226}Ra/Ba_d$ ratios determined at the different visits at station A3. Samples in surface at station A3-1 and throughout the water column at station A3-2 were collected during the KEOPS-2 cruise in 2011. Samples collected throughout the water column at stations A3-3, A3-4 and A3-5 were collected during the KEOPS-1 cruise 153

A.1 Activités déterminées sur les particules en suspension prélevées au moyen des pompes in situ. < LD pour inférieur à la limite de détection. 169
A.2 Activités ^{226}Ra déterminées sur les échantillons discrets de fibre Mn de la station 77. Les activités ^{226}Ra ont été déterminées par émanation du radon lors de mon séjour à WHOI. 170
A.3 Activités déterminées sur les cartouches Mn montées sur les pompes in situ. < DL pour inférieur à la limite de détection. * signifie que l'échantillon a été analysé au moyen de spectromètre gamma rapidement pour déterminer une activité ^{7}Be mais avant la re-croissance du radon donc il devra être ré-analysé. 172

Bibliographie

Armand, L. K., Cornet-Barthaux, V., Mosseri, J., and Quéguiner, B. (2008). Late summer diatom biomass and community structure on and around the naturally iron-fertilised Kerguelen Plateau in the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 55(5–7) :653–676.

Arrigo, K. R. and Alderkamp, A.-C. (2012). Shedding dynamic light on Fe limitation (DynaLiFe) Introduction. *Deep-Sea Research Part Ii-Topical Studies in Oceanography*, 71-76 :1–4. WOS :000305720600001.

Bacon, M. P., Spencer, D. W., and Brewer, P. G. (1976). 210pb/226ra and 210po/210pb disequilibria in seawater and suspended particulate matter. *Earth and Planetary Science Letters*, 32(2) :277–296.

Banse, K. (1996). Low seasonality of low concentrations of surface chlorophyll in the Subantarctic water ring : underwater irradiance, iron, or grazing ? *Progress in Oceanography*, 37(3-4) :241–291.

Belkin, I. M. and Gordon, A. L. (1996). Southern Ocean fronts from the Greenwich meridian to Tasmania. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 101(C2) :3675–3696.

Benitez-Nelson, C. R., O. Buesseler, K., and Crossin, G. (2000). Upper ocean carbon export, horizontal transport, and vertical eddy diffusivity in the southwestern Gulf of Maine. *Continental Shelf Research*, 20(6) :707–736.

Bennett, S. A., Achterberg, E. P., Connelly, D. P., Statham, P. J., Fones, G. R., and German, C. R. (2008). The distribution and stabilisation of dissolved Fe in deep-sea hydrothermal plumes. *Earth and Planetary Science Letters*, 270(3–4) :157–167.

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(4821) :1490–1494.

Bernstein, R. E. and Byrne, R. H. (2004). Acantharians and marine barite. *Marine Chemistry*, 86(1–2) :45–50.

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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(8) :3273–3279.

Bernstein, R. E., Byrne, R. H., and Schijf, J. (1998). Acantharians : a missing link in the oceanic biogeochemistry of barium. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 45(2–3) :491–505.

Bishop, J. (1988). The Barite-Opal-Organic Carbon Association in Oceanic Particulate Matter. *Nature*, 332(6162) :341–343. WOS :A1988M624600060.

Blain, S., Capparos, J., Guéneuguès, A., Obernosterer, I., and Oriol, L. (2014). Distributions and stoichiometry of dissolved nitrogen and phosphorus in the iron fertilized region near Kerguelen (Southern Ocean). *Biogeosciences Discuss.*, 11(6) :9949–9977.

Blain, S., Quéguiner, B., Armand, L., Belviso, S., Bombled, B., Bopp, L., Bowie, A., Brunet, C., Brussaard, C., Carlotti, F., Christaki, U., Corbière, A., Durand, I., Ebersbach, F., Fuda, J.-L., Garcia, N., Gerringa, L., Griffiths, B., Guigue, C., Guillerm, C., Jacquet, S., Jeandel, C., Laan, P., Lefèvre, D., Lo Monaco, C., Malits, A., Mosseri, J., Obernosterer, I., Park, Y.-H., Picheral, M., Pondaven, P., Remenyi, T., Sandroni, V., Sarthou, G., Savoye, N., Scouarnec, L., Souhaut, M., Thuiller, D., Timmermans, K., Trull, T., Uitz, J., van Beek, P., Veldhuis, M., Vincent, D., Viollier, E., Vong, L., and Wagener, T. (2007). Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean. *Nature*, 446(7139) :1070–1074.

Blain, S., Tréguer, P., Belviso, S., Bucciarelli, E., Denis, M., Desabre, S., Fiala, M., Martin Jézéquel, V., Le Fèvre, J., Mayzaud, P., Marty, J.-C., and Razouls, S. (2001). A biogeochemical study of the island mass effect in the context of the iron hypothesis : Kerguelen Islands, Southern Ocean. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 48(1) :163–187.

Blindheim, J., Borovkov, V., Hansen, B., Malmberg, S. A., Turrell, W. R., and Østerhus, S. (2000). Upper layer cooling and freshening in the Norwegian Sea in relation to atmospheric forcing. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 47(4) :655–680.

Bourquin, M., van Beek, P., Reyss, J. L., Riotte, J., and Freydier, R. (2011). Determination of Ra-226 concentrations in seawater and suspended particles (NW Pacific) using MC-ICP-MS. *Marine Chemistry*, 126(1-4) :132–138.

Bourquin, M., van Beek, P., Reyss, J. L., Souhaut, M., Charette, M. A., and Jeandel, C. (2008). Comparison of techniques for pre-concentrating radium from seawater. *Marine Chemistry*, 109(3–4) :226–237.

Boyd, P. W., Jickells, T., Law, C. S., Blain, S., Boyle, E. A., Buesseler, K. O., Coale, K. H., Cullen, J. J., Baar, H. J. W. d., Follows, M., Harvey, M., Lancelot, C., Levasseur, M., Owens, N. P. J., Pollard, R., Rivkin, R. B., Sarmiento, J., Schoemann, V., Smetacek, V., Takeda, S., Tsuda, A., Turner, S., and Watson, A. J. (2007). Mesoscale Iron Enrichment Experiments 1993-2005 : Synthesis and Future Directions. *Science*, 315(5812) :612–617.

Brewer, P. G., Sarmiento, J. L., and Smethie, W. M. (1985). The Transient Tracers in the Ocean (TTO) program : The North Atlantic Study, 1981 ; The Tropical Atlantic Study, 1983. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 90(C4) :6903–6905.

Broecker, W. S., Goddard, J., and Sarmiento, J. L. (1976). The distribution of 226ra in the Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 32(2) :220–235.

Broecker, W. S., Li, Y. H., and Cromwell, J. (1967). Radium-226 and Radon-222 : Concentration in Atlantic and Pacific Oceans. *Science*, 158(3806) :1307–1310.

Broecker, W. S., Peng, T.-h., and Beng, Z. (1982). *Tracers in the sea*. Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University.

Brown, E., Colling, A., Park, D., Phillips, J., Rothery, D., and Wright, J. (1989). *Seawater : Its composition, properties and behaviour*. Butterworth-Heinemann, Oxford, pergamon press edition.

Buesseler, K. O., Andrews, J. A., Hartman, M. C., Belastock, R., and Chai, F. (1995). Regional estimates of the export flux of particulate organic carbon derived from thorium-234 during the JGOFS EqPac program. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 42(2–3) :777–804.

Buma, A. G. J., de Baar, H. J. W., Nolting, R. F., and van Bennekom, A. J. (1991). Metal enrichment experiments in the Weddell-Scotia Seas : Effects of iron and manganese on various plankton communities. *Limnology and Oceanography*, 36(8) :1865–1878.

Burnett, W. C., Bokuniewicz, H., Huettel, M., Moore, W. S., and Taniguchi, M. (2003). Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry*, 66(1-2) :3–33.

Burnett, W. C. and Tai, W. C. (1992). Determination of radium in natural waters by .alpha. liquid scintillation. *Analytical Chemistry*, 64(15) :1691–1697.

Carlotti, F., Jouandet, M.-P., Nowaczyk, A., Harmelin-Vivien, M., Lefèvre, D., Guillou, G., Zhu, Y., and Zhou, M. (2015). Mesozooplankton structure and functioning during the onset of the Kerguelen phytoplankton bloom during the Keops2 survey. *Biogeosciences Discuss.*, 12(3) :2381–2427.

Carlotti, F., Thibault-Botha, D., Nowaczyk, A., and Lefèvre, D. (2008). Zooplankton community structure, biomass and role in carbon fluxes during the second half of a phytoplankton bloom in the eastern sector of the Kerguelen Shelf (January–February 2005). *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 55(5–7) :720–733.

Cavagna, A. J., Fripiat, F., Elskens, M., Dehairs, F., Mangion, P., Chirurgien, L., Closset, I., Lasbleiz, M., Flores–Leiva, L., Cardinal, D., Leblanc, K., Fernandez, C., Lefèvre, D., Oriol, L., Blain, S., and Quéguiner, B. (2014). Biological productivity regime and associated N cycling in the vicinity of Kerguelen Island area, Southern Ocean. *Biogeosciences Discuss.*, 11(12) :18073–18104.

Cazala, C., Reyss, J. L., Decossas, J. L., and Royer, A. (2003). Improvement in the determination of 238u, 228-234th, 226-228ra, 210pb, and 7be by gamma spectrometry on evaporated fresh water samples. *Environmental Science & Technology*, 37(21) :4990–4993.

Chan, L., Edmond, J., Stallard, R., Broecker, W., Chung, Y., Weiss, R., and Ku, T. (1976). Radium and barium at GEOSECS stations in the Atlantic and Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 32(2) :258–267.

Chan, L. H., Drummond, D., Edmond, J. M., and Grant, B. (1977). On the barium data from the Atlantic GEOSECS expedition. *Deep Sea Research*, 24(7) :613–649.

Charette, M. A., Buesseler, K. O., and Andrews, J. (2001). Utility of radium isotopes for evaluating the input and transport of ground-water-drived nitrogen to a Cape Cod estuary. *Limnology and oceanography*, 46(2) :465–470.

Charette, M. A., Dulaiova, H., Gonneea, M. E., Henderson, P. B., Moore, W. S., Scholten, J. C., and Pham, M. (2012). Erratum : GEOTRACES radium isotopes interlaboratory comparison experiment. *Limnology and Oceanography : Methods*, 10(8) :617–617.

Charette, M. A., Gonneea, M. E., Morris, P. J., Statham, P., Fones, G., Planquette, H., Salter, I., and Garabato, A. N. (2007). Radium isotopes as tracers of iron sources fueling a Southern Ocean phytoplankton bloom. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 54(18–20) :1989–1998.

Charette, M. A., Morris, P. J., Henderson, P. B., and Moore, W. S. (2015). Radium isotope distributions during the US GEOTRACES North Atlantic cruises. *Marine Chemistry*.

Chever, F., Sarthou, G., Bucciarelli, E., Blain, S., and Bowie, A. R. (2010). An iron budget during the natural iron fertilisation experiment KEOPS (Kerguelen Islands, Southern Ocean). *Biogeosciences*, 7(2) :455–468.

Chow, T. J. and Goldberg, E. D. (1960). On the marine geochemistry of barium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 20(3–4) :192–198.

Christaki, U., Lefèvre, D., Georges, C., Colombet, J., Catala, P., Courties, C., Sime-Ngando, T., Blain, S., and Obernosterer, I. (2014). Microbial food web dynamics during spring phytoplankton blooms in the naturally iron-fertilized Kerguelen area (Southern Ocean). *Biogeosciences*, 11(23) :6739–6753.

Chung, Y. (1980). Radium-barium-silica correlations and a two-dimensional radium model for the world ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(2) :309–318.

Chung, Y. (1981). 210pb and226ra distributions in the Circumpolar waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 55(2) :205–216.

Chung, Y. (1987). 226ra in the western Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 85(1–3) :11–27.

Chung, Y. and Craig, H. (1980). 226ra in the Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(2) :267–292.

Chung, Y.-C. (1974). Radium-226 and Ra-Ba relationships in Antarctic and Pacific waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 23(1) :125–135.

Closset, I., Lasbleiz, M., Leblanc, K., Quéguiner, B., Cavagna, A.-J., Elskens, M., Navez, J., and Cardinal, D. (2014). Seasonal evolution of net and regenerated silica production around a natural Fe-fertilized area in the Southern Ocean estimated with Si isotopic approaches. *Biogeosciences*, 11(20) :5827–5846.

Coale, K. H., Johnson, K. S., Chavez, F. P., Buesseler, K. O., Barber, R. T., Brzezinski, M. A., Cochlan, W. P., Millero, F. J., Falkowski, P. G., Bauer, J. E., Wanninkhof, R. H., Kudela, R. M., Altabet, M. A., Hales, B. E., Takahashi, T., Landry, M. R., Bidigare, R. R., Wang, X., Chase, Z., Strutton, P. G., Friederich, G. E., Gorbunov, M. Y., Lance, V. P., Hilting, A. K., Hiscock, M. R., Demarest, M., Hiscock, W. T., Sullivan, K. F., Tanner, S. J., Gordon, R. M., Hunter, C. N., Elrod, V. A., Fitzwater, S. E., Jones, J. L., Tozzi, S., Koblizek, M., Roberts, A. E., Herndon, J., Brewster, J., Ladizinsky, N., Smith, G., Cooper, D., Timothy, D., Brown, S. L., Selph, K. E., Sheridan, C. C., Twining, B. S., and Johnson, Z. I. (2004). Southern Ocean Iron Enrichment Experiment : Carbon Cycling in High- and Low-Si Waters. *Science*, 304(5669) :408–414.

Coale, K. H., Johnson, K. S., Fitzwater, S. E., Gordon, R. M., Tanner, S., Chavez, F. P., Ferioli, L., Sakamoto, C., Rogers, P., Millero, F., Steinberg, P., Nightingale, P., Cooper, D., Cochlan,

W. P., Landry, M. R., Constantinou, J., Rollwagen, G., Trasvina, A., and Kudela, R. (1996). A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 383(6600) :495–501.

Coale, K. H., Worsfold, P., and de Baar, H. J. W. (1999). Iron age in oceanography. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 80 :337–382.

Cochran, J. K. and Krishnaswami, S. (1980). Radium, Thorium, Uranium, and 210pb in Deep-Sea Sediments and Sediment Pore Waters from the North Equatorial Pacific. *Am. J. Sci.; (United States)*, 280 :9.

Colbert, S. L. and Hammond, D. E. (2007). Temporal and spatial variability of radium in the coastal ocean and its impact on computation of nearshore cross-shelf mixing rates. *Continental Shelf Research*, 27(10–11) :1477–1500.

CámaraMor, P., Masqué, P., Garcia-Orellana, J., Kern, S., Cochran, J. K., and Hanfland, C. (2011). Interception of atmospheric fluxes by Arctic sea ice : Evidence from cosmogenic 7be. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 116(C12) :1978–2012.

de Baar, H. J. W. (1994). von Liebig's law of the minimum and plankton ecology (1899–1991). *Progress in Oceanography*, 33(4) :347–386.

de Baar, H. J. W., Boyd, P. W., Coale, K. H., Landry, M. R., Tsuda, A., Assmy, P., Bakker, D. C. E., Bozec, Y., Barber, R. T., Brzezinski, M. A., Buesseler, K. O., Boyé, M., Croot, P. L., Gervais, F., Gorbunov, M. Y., Harrison, P. J., Hiscock, W. T., Laan, P., Lancelot, C., Law, C. S., Levasseur, M., Marchetti, A., Millero, F. J., Nishioka, J., Nojiri, Y., van Oijen, T., Riebesell, U., Rijkenberg, M. J. A., Saito, H., Takeda, S., Timmermans, K. R., Veldhuis, M. J. W., Waite, A. M., and Wong, C.-S. (2005). Synthesis of iron fertilization experiments : From the Iron Age in the Age of Enlightenment. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 110(C9) :C09S16.

de Baar, H. J. W., Buma, A., Nolting, R., Cadee, G., Jacques, G., and Treguer, P. (1990). On Iron Limitation of the Southern-Ocean - Experimental-Observations in the Weddell and Scotia Seas. *Marine Ecology Progress Series*, 65(2) :105–122. WOS :A1990DU70100001.

de Baar, H. J. W., de Jong, J. T. M., Bakker, D. C. E., Löscher, B. M., Veth, C., Bathmann, U., and Smetacek, V. (1995). Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean. *Nature*, 373(6513) :412–415.

de Brauwere, A., Jeandel, C., Lacan, F., van Beek, P., and Venchiarutti, C. (2015). Disentangling the geochemical fluxes on the Kerguelen Plateau using an inverse multi-tracer box model. Submitted to Deep Sea Research.

Dehairs, F., Chesselet, R., and Jedwab, J. (1980). Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(2) :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 Biogeochemical Cycles*, 4(1) :85–102.

Dehairs, F., Stroobants, N., and Goeyens, L. (1991). Suspended barite as a tracer of biological activity in the Southern Ocean. *Marine Chemistry*, 35(1–4) :399–410.

Doney, S., Balch, W., Fabry, V., and Feely, R. (2009). Ocean Acidification : A Critical Emerging Problem for the Ocean Sciences. *Oceanography*, 22(4) :16–25.

d'Ovidio, F., Della Penna, A., Trull, T. W., Nencioli, F., Pujol, I., Rio, M. H., Park, Y.-H., Cotté, C., Zhou, M., and Blain, S. (2015). The biogeochemical structuring role of horizontal stirring : Lagrangian perspectives on iron delivery downstream of the Kerguelen plateau. *Biogeosciences Discuss.*, 12(1) :779–814.

Duce, R. A. and Tindale, N. W. (1991). Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. *Limnology and Oceanography*, 36(8) :1715–1726.

Dulaiova, H., Ardelan, M. V., Henderson, P. B., and Charette, M. A. (2009). Shelf-derived iron inputs drive biological productivity in the southern Drake Passage. *Global Biogeochemical Cycles*, 23(4) :GB4014.

Durecová, A. (1997). Contribution to the simultaneous determination of 228ra and 226ra by using 3m's EMPORETM radium rad disks. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 223(1-2) :225–228.

Elrod, V. A., Berelson, W. M., Coale, K. H., and Johnson, K. S. (2004). The flux of iron from continental shelf sediments : A missing source for global budgets. *Geophysical Research Letters*, 31(12) :L12307.

Emery, W. J. and Meincke, J. (1986). Global water masses : summary and review. *Oceanologica acta*, 9(4) :383–391.

Farías, L., Florez-Leiva, L., Besoain, V., and Fernández, C. (2014). Dissolved greenhouse gases (nitrous oxide and methane) associated with the natural iron-fertilized Kerguelen region (KEOPS 2 cruise) in the Southern Ocean. *Biogeosciences Discuss.*, 11(8) :12531–12569.

Fiedler, P. C. and Talley, L. D. (2006). Hydrography of the eastern tropical Pacific : A review. *Progress in Oceanography*, 69(2–4) :143–180.

Foster, D. A., Staubwasser, M., and Henderson, G. M. (2004). 226ra and Ba concentrations in the Ross Sea measured with multicollector ICP mass spectrometry. *Marine Chemistry*, 87(1–2) :59–71.

Fourquez, M., Obernosterer, I., Davies, D. M., Trull, T. W., and Blain, S. (2014). Microbial iron uptake in the naturally fertilized waters in the vicinity of Kerguelen Islands : phytoplankton–bacteria interactions. *Biogeosciences Discuss.*, 11(10) :15053–15086.

Francois, R., Honjo, S., Manganini, S. J., and Ravizza, G. E. (1995). Biogenic barium fluxes to the deep sea ; implications for paleoproductivity reconstruction. *Global Biogeochemical Cycles*, 9(2) :289–303.

Frants, M., Gille, S. T., Hatta, M., Hiscock, W. T., Kahru, M., Measures, C. I., Greg Mitchell, B., and Zhou, M. (2013). Analysis of horizontal and vertical processes contributing to natural iron supply in the mixed layer in southern Drake Passage. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 90 :68–76.

Freydier, R., Dupré, B., and Polvé, M. (1995). Analysis by ICP-MS of Ba concentrations in water and rock samples. Comparison between isotope dilution and external calibration with or without internal standard. *Eur. Mass Spectrom*, 23 :301–317.

Frost, B. W. (1991). The role of grazing in nutrient-rich areas of the open sea. *American Society of Limnology and Oceanography*, 36(8) :1616–1630.

Garcia-Solsona, E., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Rodellas, V., Mejías, M., Ballesteros, B., and Domínguez, J. A. (2010). Groundwater and nutrient discharge through karstic coastal springs (Castelló, Spain). *Biogeosciences*, 7(9) :2625–2638.

Garcia-Solsona, E., Jeandel, C., Labatut, M., Lacan, F., Vance, D., Chavagnac, V., and Pradoux, C. (2014). Rare earth elements and Nd isotopes tracing water mass mixing and particle-seawater interactions in the SE Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125 :351–372.

Geibert, W., Rodellas, V., Annett, A., van Beek, P., Garcia-Orellana, J., Hsieh, Y.-T., and Masque, P. (2013). 226ra determination via the rate of 222rn ingrowth with the Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). *Limnology and Oceanography : Methods*, 11(11) :594–603.

Georges, C., Monchy, S., Genitsaris, S., and Christaki, U. (2014). Protist community composition during early phytoplankton blooms in the naturally iron-fertilized Kerguelen area (Southern Ocean). *Biogeosciences*, 11(20) :5847–5863.

Ghaleb, B., Pons-Branchu, E., and Deschamps, P. (2004). Improved method for radium extraction from environmental samples and its analysis by thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(7) :906–910.

Giffin, C., Kaufman, A., and Broecker, W. S. (1963). Delayed coincidence counter for the assay of actinon and thoron. 68(6) :1749–1757.

González, M. L., Molina, V., Florez-Leiva, L., Oriol, L., Cavagna, A. J., Dehairs, F., Farias, L., and Fernandez, C. (2014). Nitrogen fixation in the Southern Ocean : a case of study of the Fe-fertilized Kerguelen region (KEOPS II cruise). *Biogeosciences Discuss.*, 11(12) :17151–17185.

Gordon, A. L. (1971). Oceanography of Antarctic Waters. In Reid, J. L., editor, *Antarctic Oceanology I*, pages 169–203. American Geophysical Union.

Gourcuff, C. (2008). *Etude de la variabilité de la circulation du gyre subpolaire de l'Atlantique Nord à l'aide des données Ovide et des mesures satellitaires.* PhD thesis, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France.

Hanfland, C. (2002). *Radium-226 and Radium-228 in the Atlantic Sector of the Southern Ocean.* thesis, Alfred Wegener Institute, Bremerhaven Allemagne.

Helly, J. J. and Levin, L. A. (2004). Global distribution of naturally occurring marine hypoxia on continental margins. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 51(9) :1159–1168.

Henderson, P. B., Morris, P. J., Moore, W. S., and Charette, M. A. (2012). Methodological advances for measuring low-level radium isotopes in seawater. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 296(1) :357–362.

Higuchi, H., Uesugi, M., Satoh, K., Ohashi, N., and Noguchi, M. (1984). Determination of radium in water by liquid scintillation counting after preconcentration with ion-exchange resin. *Analytical Chemistry*, 56(4) :761–763.

Hoppema, M., Dehairs, F., Navez, J., Monnin, C., Jeandel, C., Fahrbach, E., and de Baar, H. J. W. (2010). Distribution of barium in the Weddell Gyre : Impact of circulation and biogeochemical processes. *Marine Chemistry*, 122(1–4) :118–129.

Horwitz, E. P., Chiarizia, R., and Dietz, M. L. (1992). A Novel Strontium-Selective Extraction Chromatographic Resin*. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10(2) :313–336.

Hsieh, Y.-T. and Henderson, G. M. (2011). Precise measurement of 228ra/226ra ratios and Ra concentrations in seawater samples by multi-collector ICP mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(7) :1338.

Hutchins, D. A., Hare, C. E., Weaver, R. S., Zhang, Y., Firme, G. F., DiTullio, G. R., Alm, M. B., Riseman, S. F., Maucher, J. M., Geesey, M. E., Trick, C. G., Smith, G. J., Rue, E. L., Conn, J., and Bruland, K. W. (2002). Phytoplankton iron limitation in the Humboldt Current and Peru Upwelling. *Limnology and Oceanography*, 47(4) :997–1011. WOS :000176931700008.

IPCC, Barros, V., Dokken, D., Mach, K., Mastrandrea, M., Bilir, T., Chatterjee, M., Ebi, K., Estrada, R., Genova, R., Girma, B., Kissel, E., Levy, A., MacCracken, S., Mastrandrea, P., White, L., and Field, C. (2014). Summary for Policymakers. In : Climate Change 2014 : Impact, Adaptation and Vulnerability. Part A : Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Filfth Assessment Report of the Intergovernemental Panel on Climate Change (IPCC). Technical Report 5, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Ivanovich, M. and Harmon, R. S. (1992). *Uranium-series Disequilibrium : Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*. Clarendon Press.

Jacquet, S. H. M., Dehairs, F., Cardinal, D., Navez, J., and Delille, B. (2005). Barium distribution across the Southern Ocean frontal system in the Crozet–Kerguelen Basin. *Marine Chemistry*, 95(3–4) :149–162.

Jacquet, S. H. M., Dehairs, F., Elskens, M., Savoye, N., and Cardinal, D. (2007). Barium cycling along WOCE SR3 line in the Southern Ocean. *Marine Chemistry*, 106(1–2) :33–45.

Jacquet, S. H. M., Dehairs, F., Lefevre, A., Cavagna, A.-J., Planchon, F., Christaki, U., Monin, L., André, L., Closset, I., and Cardinal, D. (2015). Early spring mesopelagic carbon remineralization and transfer efficiency in the naturally iron-fertilized Kerguelen area. *Biogeosciences*, 12 :1713–1731.

Jacquet, S. H. M., Dehairs, F., and Rintoul, S. (2004). A high resolution transect of dissolved barium in the Southern Ocean. *Geophysical Research Letters*, 31(14) :L14301.

Jeandel, C. (2007). Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean : A compilation, with an emphasis on the margins. *Chemical Geology*, pages 156–164.

Jeandel, C., Dupré, B., Lebaron, G., Monnin, C., and Minster, J. F. (1996). Longitudinal distributions of dissolved barium, silica and alkalinity in the western and southern Indian Ocean. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 43(1) :1–31.

Jeandel, C., Godderis, Y., and Peucker-Ehrenbrink (2009). Impact of ocean margin processes on dissolved Si, Ca and Mg inputs to the ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(13) :A588–A588.

Jeandel, C. and Oelkers, E. H. (2015). The influence of terrigenous particulate material dissolution on ocean chemistry and global element cycles. *Chemical Geology*, 395 :50–66.

Jeandel, C., Peucker-Ehrenbrink, B., Jones, M. T., Pearce, C. R., Oelkers, E. H., Godderis, Y., Lacan, F., Aumont, O., and Arsouze, T. (2011). Ocean margins : The missing term in oceanic element budgets ? *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 92(26) :217–218.

Jickells, T. D., An, Z. S., Andersen, K. K., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J. J., Boyd, P. W., Duce, R. A., Hunter, K. A., Kawahata, H., Kubilay, N., laRoche, J., Liss, P. S., Mahowald, N., Prospero, J. M., Ridgwell, A. J., Tegen, I., and Torres, R. (2005). Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate. *Science*, 308(5718) :67–71.

Kadko, D. and Johns, W. (2011). Inferring upwelling rates in the equatorial Atlantic using 7be measurements in the upper ocean. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 58(6) :647–657.

Kadko, D. and Olson, D. (1996). Beryllium-7 as a tracer of surface water subduction and mixed-layer history. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 43(2) :89–116.

Kaufman, A., Trier, R. M., Broecker, W. S., and Feely, H. W. (1973). Distribution of 228ra in the world ocean. *Journal of Geophysical Research*, 78(36) :8827–8848.

Kenison Falkner, K., Macdonald, R. W., Carmack, E. C., and Weingartner, T. (1994). The Potential of Barium as a Tracer of Arctic Water Masses. In Johannessen, O. M., Muench, R. D., and Overland, J. E., editors, *The Polar Oceans and Their Role in Shaping the Global Environment*, pages 63–76. American Geophysical Union.

Kessler, W. S. (2006). The circulation of the eastern tropical Pacific : A review. *Progress in Oceanography*, 69(2–4) :181–217.

Key, R. M., Brewer, R. L., Stockwell, J. H., Guinasso Jr., N. L., and Schink, D. R. (1979). Some improved techniques for measuring radon and radium in marine sediments and in seawater. *Marine Chemistry*, 7(3) :251–264.

Key, R. M., Moore, W. S., and Sarmiento, J. L. (1992). Transient tracers in the ocean north Atlantic study final data report for 228ra and 226ra. In *OTL Technical Report No. 92-2*, page 193. Ocean Tracer Laboratory, Princeton University.

Key, R. M., Sarmiento, J. L., and Moore, W. S. (1985). Technical Report. 85, Ocean Tracer Lab, Princeton University.

Kim, G., Burnett, W. C., Dulaiova, H., Swarzenski, P. W., and Moore, W. S. (2001). Measurement of 224ra and 226ra Activities in Natural Waters Using a Radon-in-Air Monitor. *Environmental Science & Technology*, 35(23) :4680–4683.

Klinkenberg, H., Van Borm, W., and Souren, F. (1996). A theoretical adaptation of the classical isotope dilution technique for practical routine analytical determinations by means of inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 51(1) :139–153.

Klinkhammer, G. P. and Chan, L. H. (1990). Determination of barium in marine waters by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 232 :323–329.

Knauss, K. G., Ku, T.-L., and Moore, W. S. (1978). Radium and thorium isotopes in the surface waters of the East Pacific and coastal Southern California. *Earth and Planetary Science Letters*, 39(2) :235–249.

Koczy, F. F. (1958). *The Natural Radium in the Ocean as a Tracer*. U.S. Government Printing Office.

Koczy, F. F. (1963). Natural radionuclides in the ocean. Honolulu, Hawaii.

Korb, R. E. and Whitehouse, M. (2004). Contrasting primary production regimes around South Georgia, Southern Ocean : large blooms versus high nutrient, low chlorophyll waters. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 51(5) :721–738.

Korb, R. E., Whitehouse, M. J., and Ward, P. (2004). SeaWiFS in the southern ocean : spatial and temporal variability in phytoplankton biomass around South Georgia. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 51(1–3) :99–116.

Krishnaswami, S., Lal, D., Somayajulu, B. L. K., Dixon, F. S., Stonecipher, S. A., and Craig, H. (1972). Silicon, radium, thorium, and lead in seawater : In-situ extraction by synthetic fibre. *Earth and Planetary Science Letters*, 16(1) :84–90.

Krishnaswami, S. and Turekian, K. K. (1982). 238u, 226ra and 210pb in some vent waters of the Galapagos Spreading Center. *Geophysical Research Letters*, 9(8) :827–830.

Ku, T. L., Huh, C. A., and Chen, P. S. (1980). Meridional distribution of (super 226) Ra in the eastern Pacific along GEOSECS cruise tracks. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(2) :293–308.

Ku, T. L., Li, Y. H., Mathieu, G. G., and Wong, H. K. (1970). Radium in the Indian-Antarctic Ocean south of Australia. *Journal of Geophysical Research*, 75(27) :5286–5292.

Ku, T.-L. and Lin, M.-C. (1976). 226ra distribution in the Antarctic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 32(2) :236–248.

Kwon, E. Y., Kim, G., Primeau, F., Moore, W. S., Cho, H.-M., DeVries, T., Sarmiento, J. L., Charette, M. A., and Cho, Y.-K. (2014). Global estimate of submarine groundwater discharge based on an observationally constrained radium isotope model. *Geophysical Research Letters*, 41(23) :2014GL061574.

Labatut, M., Lacan, F., Pradoux, C., Chmeleff, J., Radic, A., Murray, J., Poitrasson, F., Johansen, A., and Thil, F. (2014). Iron sources and dissolved-particulate interactions in the seawater of the western equatorial pacific, iron isotope perspectives. *Global Biogeochemical Cycles*, 28(10) :1044–1065.

Lacan, F. and Jeandel, C. (2001). Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Pacific Ocean using neodymium isotopic compositions and Rare Earth Element patterns. *Earth and Planetary Science Letters*, 186(3–4) :497–512.

Lacan, F., Radic, A., Jeandel, C., Poitrasson, F., Sarthou, G., Pradoux, C., and Freydier, R. (2008). Measurement of the isotopic composition of dissolved iron in the open ocean. *Geophysical Research Letters*, 35(24) :L24610.

Lea, D. and Boyle, E. (1989). Barium content of benthic foraminifera controlled by bottom-water composition. *Nature*, 338(6218) :751–753.

Lea, D. W. and Boyle, E. A. (1990). Foraminiferal Reconstruction of Barium Distributions in Water Masses of the Glacial Oceans. *Paleoceanography*, 5(5) :719–742. WOS :000208339000006.

Legeleux, F. and Reyss, J.-L. (1996). 228ra226ra activity ratio in oceanic settling particles : implications regarding the use of barium as a proxy for paleoproductivity reconstruction. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 43(11–12) :1857–1863.

Lequéré, C., Rödenbeck, C., Buitenhuis, E. T., Conway, T. J., Langenfelds, R., Gomez, A., Labuschagne, C., Ramonet, M., Nakazawa, T., Metzl, N., Gillett, N., and Heimann, M. (2007). Saturation of the Southern Ocean CO2 Sink Due to Recent Climate Change. *Science*, 316(5832) :1735–1738.

Lherminier, P., Mercier, H., Gourcuff, C., Alvarez, M., Bacon, S., and Kermabon, C. (2007). Transports across the 2002 Greenland-Portugal Ovide section and comparison with 1997. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 112 :C07003.

Li, C. and Cai, W.-J. (2011). On the calculation of eddy diffusivity in the shelf water from radium isotopes : High sensitivity to advection. *Journal of Marine Systems*, 86(1–2) :28–33.

Li, Y.-H., Feely, H. W., and Toggweiler, J. R. (1980). 228ra and 228th concentrations in GEOSECS Atlantic surface waters. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 27A(545-555).

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 and226ra. *Earth and Planetary Science Letters*, (3) :352–358.

Loaiza, P., Chassaing, C., Hubert, P., Nachab, A., Perrot, F., Reyss, J. L., and Warot, G. (2011). Low background germanium planar detector for gamma-ray spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 634(1) :64–70.

Lucas, H. F. (1957). Improved Low Level Alpha Scintillation Counter for Radon. *Review of Scientific Instruments*, 28(9) :680–683.

Mackenzie, F. T., Lantzy, R. J., and Paterson, V. (1979). Global trace metal cycles and predictions. *Journal of the International Association for Mathematical Geology*, 11(2) :99–142.

Mahowald, N. M., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R. A., Jickells, T. D., Kubilay, N., Prospero, J. M., and Tegen, I. (2005). Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(4) :GB4025. WOS :000234506200003.

Marinov, I., Follows, M., Gnanadesikan, A., Sarmiento, J. L., and Slater, R. D. (2008). How does ocean biology affect atmospheric pCO(2) ? Theory and models. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 113(C7) :C07032. WOS :000257999800006.

Marinov, I., Gnanadesikan, A., Toggweiler, J. R., and Sarmiento, J. L. (2006). The Southern Ocean biogeochemical divide. *Nature*, 441(7096) :964–967.

Martin, J. H., Coale, K. H., Johnson, K. S., Fitzwater, S. E., Gordon, R. M., Tanner, S. J., Hunter, C. N., Elrod, V. A., Nowicki, J. L., Coley, T. L., Barber, R. T., Lindley, S., Watson, A. J., Van Scoy, K., Law, C. S., Liddicoat, M. I., Ling, R., Stanton, T., Stockel, J., Collins, C., Anderson, A., Bidigare, R., Ondrusek, M., Latasa, M., Millero, F. J., Lee, K., Yao, W., Zhang, J. Z., Friederich, G., Sakamoto, C., Chavez, F., Buck, K., Kolber, Z., Greene, R., Falkowski,

P., Chisholm, S. W., Hoge, F., Swift, R., Yungel, J., Turner, S., Nightingale, P., Hatton, A., Liss, P., and Tindale, N. W. (1994). Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean.

Martin, J. H. and Fitzwater, S. E. (1988). Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature*, 331(6154) :341–343.

Martin, J. H., Fitzwater, S. E., and Gordon, R. M. (1990). Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters. *Global Biogeochemical Cycles*, 4(1) :5–12.

Martin, J. H., Knauer, G. A., Karl, D. M., and Broenkow, W. W. (1987). VERTEX : carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 34(2) :267–285.

Matsumoto, K. (2007). Radiocarbon-based circulation age of the world oceans. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 112(C9) :C09004.

Michel, J., Moore, W. S., and King, P. T. (1981). .gamma.-Ray spectrometry for determination of radium-228 and radium-226 in natural waters. *Analytical Chemistry*, 53(12) :1885–1889.

Milliman, J. D. and Meade, R. H. (1983). World-Wide Delivery of River Sediment to the Oceans. *The Journal of Geology*, 91(1) :1–21.

Mitchell, B. G., Brody, E. A., Holm-Hansen, O., McClain, C., and Bishop, J. (1991). Light limitation of phytoplankton biomass and macronutrient utilization in the Southern Ocean. *Limnology and oceanography*, 36(8) :1662–1677.

Mongin, M., Abraham, E., and Trull, T. (2009). Winter advection of iron can explain the summer phytoplankton bloom that extends 1000 km downstream of the Kerguelen Plateau in the Southern Ocean. *Journal of Marine Research*, 67(2) :225–237.

Monnin, C., Jeandel, C., Cattaldo, T., and Dehairs, F. (1999). The marine barite saturation state of the world's oceans. *Marine Chemistry*, 65(3–4) :253–261.

Moon, D. S., Burnett, W. C., Nour, S., Horwitz, P., and Bond, A. (2003). Preconcentration of radium isotopes from natural waters using MnO2 Resin. *Applied Radiation and Isotopes*, 59(4) :255–262.

Moore, J. K. and Abbott, M. R. (2000). Phytoplankton chlorophyll distributions and primary production in the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 105(C12) :28709–28722.

Moore, J. K. and Braucher, O. (2008). Sedimentary and mineral dust sources of dissolved iron to the world ocean. *Biogeosciences*, 5(3) :631–656. WOS :000257303400001.

Moore, W., Key, R., and Sarmiento, J. (1985). Techniques for precise mapping of 226ra and 228ra in the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 90(C4) :6983–6994.

Moore, W. S. (1967). Amazon and Mississippi river concentrations of uranium, thorium, and radium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 2(3) :231–234.

Moore, W. S. (1969). Oceanic concentrations of228radium. *Earth and Planetary Science Letters*, 6(6) :437–446.

Moore, W. S. (1972). Radium-228 : Application to thermocline mixing studies. *Earth and Planetary Science Letters*, 16(3) :421–422.

Moore, W. S. (1976). Sampling 228ra in the deep ocean. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 23(7) :647–651.

Moore, W. S. (1987). Radium 228 in the South Atlantic Bight. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 92(C5) :5177–5190.

Moore, W. S. (1996). Large groundwater inputs to coastal waters revealed by 226ra enrichments. *Nature*, 380(6575) :612–614.

Moore, W. S. (2000a). Ages of continental shelf waters determined from 223ra and 224ra. *Journal of Geophysical Research*, 105(C9) :22117.

Moore, W. S. (2000b). Determining coastal mixing rates using radium isotopes. *Continental Shelf Research*, 20(15) :1993–2007.

Moore, W. S. (2008). Fifteen years experience in measuring 224ra and 223ra by delayed-coincidence counting. *Marine Chemistry*, 109(3–4) :188–197.

Moore, W. S. and Arnold, R. (1996). Measurement of 223ra and 224ra in coastal waters using a delayed coincidence counter. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 101(C1) :1321–1329.

Moore, W. S., Astwood, H., and Lindstrom, C. (1995). Radium isotopes in coastal waters on the Amazon shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(20) :4285–4298.

Moore, W. S. and Dymond, J. (1991). Fluxes of 226ra and barium in the Pacific Ocean : The importance of boundary processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 107(1) :55–68.

Moore, W. S., Feely, H. W., and Li, Y.-H. (1980). Radium isotopes in sub-Arctic waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(2) :329–340.

Moore, W. S. and Reid, D. F. (1973). Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers. *Journal of Geophysical Research*, 78(36) :8880–8886.

Moore, W. S., Sarmiento, J. L., and Key, R. M. (1986). Tracing the Amazon component of surface Atlantic water using 228ra, salinity and silica. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 91(C2) :2574–2580.

Moore, W. S., Sarmiento, J. L., and Key, R. M. (2008). Submarine groundwater discharge revealed by 228ra distribution in the upper Atlantic ocean. *Nature Geoscience*, 1(5) :309–311.

Morris, P. J. and Charette, M. A. (2013). A synthesis of upper ocean carbon and dissolved iron budgets for Southern Ocean natural iron fertilisation studies. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 90 :147–157.

Morris, P. J. and Sanders, R. (2011). A carbon budget for a naturally iron fertilized bloom in the Southern Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 25(3) :n/a–n/a.

Mulligan, A. E. and Charette, M. A. (2009). Groundwater flow to the coastal ocean. In *Elements of Physical Oceanography : A derivative of Encyclopedia of Ocean Sciences*, pages 3842–3851. John H.S., K.T. Karl, A.T. Steve.

Nowlin, W. D. and Klinck, J. M. (1986). The physics of the Antarctic Circumpolar Current. *Reviews of Geophysics*, 24(3) :469–491.

Nozaki, Y. (1993). Actinium-227 : A Steady State Tracer for the Deep-sea Basin-wide Circulation and Mixing Studies. 59 :139–156.

Nozaki, Y., Thomson, J., and Turekian, K. K. (1976). The distribution of 210pb and 210po in the surface waters of the Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 32(2) :304–312.

Ollivier, P., Claude, C., Radakovitch, O., and Hamelin, B. (2008). TIMS measurements of 226ra and 228ra in the Gulf of Lion, an attempt to quantify submarine groundwater discharge. *Marine Chemistry*, 109(3–4) :337–354.

Orsi, A. H., Whitworth III, T., and Nowlin Jr., W. D. (1995). On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 42(5) :641–673.

Ostlund, H. G. and et al (1987). GEOSECS Atlantic, Pacific, and Indiean Ocean Expeditions Vol 7.

Park, E., C., and M., F. (1998). Thermohaline structure of the Antarctic Surface Water/Winter Water in the Indian sector of the Southern Ocean. *Journal of Marine Systems*, 17(1) :5–23.

Park, Y.-H., Durand, I., Kestenare, E., Rougier, G., Zhou, M., d'Ovidio, F., Cotté, C., and Lee, J.-H. (2014a). Polar Front around the Kerguelen Islands : An up-to-date determination and associated circulation of surface/subsurface waters. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 119(10) :6575–6592.

Park, Y.-H., Fuda, J.-L., Durand, I., and Naveira Garabato, A. C. (2008a). Internal tides and vertical mixing over the Kerguelen Plateau. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 55(5-7) :582–593.

Park, Y.-H., Gamberoni, L., and Charriaud, E. (1993). Frontal structure, water masses, and circulation in the Crozet Basin. *Journal of Geophysical Research*, 98(C7) :12361.

Park, Y.-H. and Gambéroni, L. (1995). Large-scale circulation and its variability in the south Indian Ocean from TOPEX/POSEIDON altimetry. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 100(C12) :24911–24929.

Park, Y.-H., Lee, J.-H., Durand, I., and Hong, C.-S. (2014b). Validation of Thorpe-scale-derived vertical diffusivities against microstructure measurements in the Kerguelen region. *Biogeosciences*, 11(23) :6927–6937.

Park, Y.-H., Pollard, R. T., Read, J. F., and Leboucher, V. (2002). A quasi-synoptic view of the frontal circulation in the Crozet Basin during the Antares-4 cruise. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 49(9–10) :1823–1842.

Park, Y.-H., Roquet, F., Durand, I., and Fuda, J.-L. (2008b). Large-scale circulation over and around the Northern Kerguelen Plateau. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 55(5-7) :566–581.

Park, Y.-H., Vivier, F., Roquet, F., and Kestenare, E. (2009). Direct observations of the ACC transport across the Kerguelen Plateau. *Geophysical Research Letters*, 36(18) :L18603.

Paulmier, A. and Ruiz-Pino, D. (2009). Oxygen minimum zones (OMZs) in the modern ocean. *Progress in Oceanography*, 80(3–4) :113–128.

Paulmier, A., Ruiz-Pino, D., and Garcon, V. (2008). The oxygen minimum zone (OMZ) off Chile as intense source of CO2 and N2o. *Continental Shelf Research*, 28 :2746–2756.

Pennington, J. T., Mahoney, K. L., Kuwahara, V. S., Kolber, D. D., Calienes, R., and Chavez, F. P. (2006). Primary production in the eastern tropical Pacific : A review. *Progress in Oceanography*, 69(2–4) :285–317.

Pennington, W., Tutin, T. G., Cambray, R. S., and Fisher, E. M. (1973). Observations on Lake Sediments using Fallout 137cs as a Tracer. *Nature*, 242(5396) :324–326.

Peterson, R. G. and Whitworth III, T. (1989). The subantarctic and polar fronts in relation to deep water masses through the southwestern Atlantic - Peterson. 94(C8) :10817–10838.

Peterson, R. N., Burnett, W. C., Dimova, N., and Santos, I. R. (2009). Comparison of measurement methods for radium-226 on manganese-fiber. *Limnology and Oceanography : Methods*, 7(2) :196–205.

Planquette, H., Statham, P. J., Fones, G. R., Charette, M. A., Moore, C. M., Salter, I., Nédélec, F. H., Taylor, S. L., French, M., Baker, A., Mahowald, N., and Jickells, T. (2007). Dissolved iron in the vicinity of the Crozet Islands, Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 54(18-20) :1999–2019.

Pollard, R., Lucas, M., and Read, J. (2002). Physical controls on biogeochemical zonation in the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 49(16) :3289–3305.

Pollard, R., Sanders, R., Lucas, M., and Statham, P. (2007a). The Crozet Natural Iron Bloom and Export Experiment (CROZEX). *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 54(18–20) :1905–1914.

Pollard, R., Venables, H., Read, J., and Allen, J. (2007b). Large-scale circulation around the Crozet Plateau controls an annual phytoplankton bloom in the Crozet Basin. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 54(18–20) :1915–1929.

Pollard, R. T. and Read, J. F. (2001). Circulation pathways and transports of the Southern Ocean in the vicinity of the Southwest Indian Ridge. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 106(C2) :2881–2898.

Pollard, R. T., Salter, I., Sanders, R. J., Lucas, M. I., Moore, C. M., Mills, R. A., Statham, P. J., Allen, J. T., Baker, A. R., Bakker, D. C. E., Charette, M. A., Fielding, S., Fones, G. R., French, M., Hickman, A. E., Holland, R. J., Hughes, J. A., Jickells, T. D., Lampitt, R. S., Morris, P. J., Nédélec, F. H., Nielsdóttir, M., Planquette, H., Popova, E. E., Poulton, A. J., Read, J. F., Seeyave, S., Smith, T., Stinchcombe, M., Taylor, S., Thomalla, S., Venables, H. J., Williamson, R., and Zubkov, M. V. (2009). Southern Ocean deep-water carbon export enhanced by natural iron fertilization. *Nature*, 457(7229) :577–580.

Poulton, A. J., Mark Moore, C., Seeyave, S., Lucas, M. I., Fielding, S., and Ward, P. (2007). Phytoplankton community composition around the Crozet Plateau, with emphasis on diatoms and Phaeocystis. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 54(18–20) :2085–2105.

Price, J. F., Mooers, C. N. K., and Van Leer, J. C. (1978). Observation and Simulation of Storm-Induced Mixed-Layer Deepening. *Journal of Physical Oceanography*, 8(4) :582–599.

Quéguiner, B. (2013). Iron fertilization and the structure of planktonic communities in high nutrient regions of the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 90 :43–54.

Quéroué, F., Sarthou, G., Planquette, H. F., Bucciarelli, E., Chever, F., van der Merwe, P., Lannuzel, D., Townsend, A. T., Cheize, M., Blain, S., d'Ovidio, F., and Bowie, A. R. (2015). High variability of dissolved iron concentrations in the vicinity of Kerguelen Island (Southern Ocean). *Biogeosciences Discuss.*, 12(1) :231–270.

Radic, A., Lacan, F., and Murray, J. W. (2011). Iron isotopes in the seawater of the equatorial Pacific Ocean : New constraints for the oceanic iron cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 306(1–2) :1–10.

Raiswell, R. and Canfield, D. E. (2012). The Iron Biogeochemical Cycle Past and Present. *Geochemical Perspectives*, 1(1) :1–2.

Raiswell, R., Liane, B., Martyn, T., and Slawek, T. (2008). Bioavailable iron in the Southern Ocean : the significance of the iceberg conveyor belt.

Rama, Koide, M., and Goldberg, E. D. (1961). Lead-210 in Natural Waters. *Science*, 134(3472) :98–99.

Reyss, J. L., Schmidt, S., Legeleux, F., and Bonté, P. (1995). Large, low background well-type detectors for measurements of environmental radioactivity. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 357(2–3) :391–397.

Riebesell, U., Zondervan, I., Rost, B., Tortell, P. D., Zeebe, R. E., and Morel, F. M. M. (2000). Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO2. *Nature*, 407(6802) :364–367.

Rintoul, S., W. Hughes, C., and Olbers, D. (2001). Chapter 4.6 The antarctic circumpolar current system. In Gerold Siedler, J. C. a. J. G., editor, *International Geophysics*, volume Volume 77, pages 271–XXXVI. Academic Press.

Rousseau, T., Sonke, J., Chmeleff, J., van Beek, P., Souhaut, M., Boaventura, G., Seyler, P., and Jeandel, C. (2015). Rapid neodymium release to marine waters from lithogenic sediments in the Amazon estuary. *Nature Communications*. In press.

Rutgers van der Loeff, M. M. (1994). 228ra and 228th in the Weddell Sea. In Johannessen, O. M., Muench, R. D., and Overland, J. E., editors, *Geophysical Monograph Series*, volume 85, pages 177–186. American Geophysical Union, Washington, D. C.

Rutgers van der Loeff, M. M., Key, R. M., Scholten, J., Bauch, D., and Michel, A. (1995). 228ra as a tracer for shelf water in the arctic ocean. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 42(6) :1533–1553.

Sackett, O., Armand, L., Beardall, J., Hill, R., Doblin, M., Connelly, C., Howes, J., Stuart, B., Ralph, P., and Heraud, P. (2014). Taxon-specific responses of Southern Ocean diatoms to Fe enrichment revealed by synchrotron radiation FTIR microspectroscopy. *Biogeosciences*, 11(20) :5795–5808.

Sanial, V., van Beek, P., Lansard, B., d'Ovidio, F., Kestenare, E., Souhaut, M., Zhou, M., and Blain, S. (2014). Study of the phytoplankton plume dynamics off the Crozet Islands (Southern Ocean) : A geochemical-physical coupled approach. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 119(4) :2227–2237.

Sanial, V., van Beek, P., Lansard, B., Souhaut, M., Kestenare, E., d'Ovidio, F., Zhou, M., and Blain, S. (2015). Use of Ra isotopes to deduce rapid transfer of sediment-derived inputs off Kerguelen. *Biogeosciences*, 12(5) :1415–1430.

Sarmiento, J. L., Feely, H. W., Moore, W. S., Bainbridge, A. E., and Broecker, W. S. (1976). The relationship between vertical eddy diffusion and buoyancy gradient in the deep sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 32(2) :357–370.

Sarmiento, J. L., Hughes, T. M. C., Stouffer, R. J., and Manabe, S. (1998). Simulated response of the ocean carbon cycle to anthropogenic climate warming. *Nature*, 393(6682) :245–249.

Sarmiento, J. L., Rooth, C. G. H., and Broecker, W. S. (1982). Radium 228 as a tracer of basin wide processes in the abyssal ocean. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 87(C12) :9694–9698.

Sarmiento, J. L. and Sundquist, E. T. (1992). Revised budget for the oceanic uptake of anthropogenic carbon dioxide. *Nature*, 356(6370) :589–593.

Scharek, R., Van Leeuwe, M. A., and De Baar, H. J. W. (1997). Responses of Southern Ocean phytoplankton to the addition of trace metals. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 44(1–2) :209–227.

Schmidt, S. and Reyss, J. L. (1996). Radium as internal tracer of Mediterranean outflow water. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 101(C2) :3589–3595. WOS :A1996TW39000011.

Seager, R., Battisti, D. S., Yin, J., Gordon, N., Naik, N., Clement, A. C., and Cane, M. A. (2002). Is the Gulf Stream responsible for Europe's mild winters ? *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 128(586) :2563–2586.

Sedwick, P. N. and DiTullio, G. R. (1997). Regulation of algal blooms in Antarctic Shelf Waters by the release of iron from melting sea ice. *Geophysical Research Letters*, 24(20) :2515–2518.

Seeyave, S., Lucas, M., Moore, C., and Poulton, A. (2007). Phytoplankton productivity and community structure in the vicinity of the Crozet Plateau during austral summer 2004/2005. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 54(18-20) :2020–2044.

Sievers, H. A. and Emery, W. J. (1978). Variability of the Antarctic polar frontal zone in the Drake Passage—summer 1976–1977. 83(C6) :3010–3022.

Silker, W. B. (1972). Beryllium-7 and fission products in the Geosecs II water column and applications of their oceanic distributions. *Earth and Planetary Science Letters*, 16(1) :131–137.

Silker, W. B., Robertson, D. E., Rieck, H. G., Perkins, R. W., and Prospero, J. M. (1968). Beryllium-7 in Ocean Water. *Science*, 161(3844) :879–880.

Smetacek, V. e., de Baar, H. J. W. e., Bathmann, U. V. e., Lochte, K. e., and van der Loeff, M. M. R. e. (1997). Ecology and biogeochemistry of the Antarctic Circumpolar Current during austral spring ; Southern Ocean JGOFS Cruise ANT X/6 of R.V. Polarstern. *Deep-Sea Research. Part II : Topical Studies in Oceanography*, 44(1-2).

Smith, K. L., Robison, B. H., Helly, J. J., Kaufmann, R. S., Ruhl, H. A., Shaw, T. J., Twining, B. S., and Vernet, M. (2007). Free-Drifting Icebergs : Hot Spots of Chemical and Biological Enrichment in the Weddell Sea. *Science*, 317(5837) :478–482.

Sokolov, S. and Rintoul, S. R. (2009). Circumpolar structure and distribution of the Antarctic Circumpolar Current fronts : 1. Mean circumpolar paths. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 114(C11) :C11018.

Sommerfield, C. K., Nittrouer, C. A., and Alexander, C. R. (1999). 7be as a tracer of flood sedimentation on the northern California continental margin. *Continental Shelf Research*, 19(3) :335–361.

Speer, K., Rintoul, S. R., and Sloyan, B. (2000). The Diabatic Deacon Cell*. *Journal of Physical Oceanography*, 30(12) :3212–3222.

Stachelhaus, S. L. and Moran, S. B. (2012). A simple differential diffusion model to account for the discrepancy between 223ra- and 224ra-based eddy diffusivities. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 117(C3) :n/a–n/a.

Stramma, L., Johnson, G. C., Sprintall, J., and Mohrholz, V. (2008). Expanding Oxygen-Minimum Zones in the Tropical Oceans. *Science*, 320(5876) :655–658.

Strass, V. H., Bathmann, U. V., Rutgers Van Der Loeff, M., Smetacek, V., and Wegener, A. (2002). Mesoscale physics, biogeochemistry and ecology of the Antarctic Polar Front, Atlantic Sector : an introduction to and summary of cruise ant XIII/2 of R.V. Polarstern. *Deep-sea res., Part 2, Top. stud. oceanogr.*, 49(18) :3707–3711.

Stroobants, N., Dehairs, F., Goeyens, L., Vanderheijden, N., and Van Grieken, R. (1991). Barite formation in the Southern Ocean water column. *Marine Chemistry*, 35(1–4) :411–421.

Sun, Y. and Torgersen, T. (1998). The effects of water content and Mn-fiber surface conditions on 224ra measurement by 220rn emanation. *Marine Chemistry*, 62(3–4) :299–306.

Tagliabue, A., Bopp, L., Dutay, J.-C., Bowie, A. R., Chever, F., Jean-Baptiste, P., Bucciarelli, E., Lannuzel, D., Remenyi, T., Sarthou, G., Aumont, O., Gehlen, M., and Jeandel, C. (2010). Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory. *Nature Geoscience*, 3(4) :252–256.

Takahashi, T., Sutherland, S. C., Wanninkhof, R., Sweeney, C., Feely, R. A., Chipman, D. W., Hales, B., Friederich, G., Chavez, F., Sabine, C., Watson, A., Bakker, D. C. E., Schuster, U., Metzl, N., Yoshikawa-Inoue, H., Ishii, M., Midorikawa, T., Nojiri, Y., Körtzinger, A., Steinhoff, T., Hoppema, M., Olafsson, J., Arnarson, T. S., Tilbrook, B., Johannessen, T., Olsen, A., Bellerby, R., Wong, C. S., Delille, B., Bates, N. R., and de Baar, H. J. W. (2009). Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO2, and net sea–air CO2 flux over the global oceans. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 56(8–10) :554–577.

Tarling, G. A., Ward, P., Atkinson, A., Collins, M. A., and Murphy, E. J. (2012). DISCOVERY 2010 : Spatial and temporal variability in a dynamic polar ecosystem. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 59–60 :1–13.

Taylor, H. W., Gordon, A. L., and Molinelli, E. (1978). Climatic characteristics of the Antarctic Polar Front zone. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 83(C9) :4572–4578.

Thullner, M., Dale, A. W., and Regnier, P. (2010). Correction to "Global-scale quantification of mineralization pathways in marine sediments : A reaction-transport modeling approach". *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11(12) :Q12002.

Trier, R. M., Broecker, W. S., and Feely, H. W. (1972). Radium-228 profile at the second Geosecs intercalibration station, 1970, in the North Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters*, 16(1) :141–145.

van Beek, P., Bourquin, M., Reyss, J.-L., Souhaut, M., Charette, M., and 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(5-7) :622–637.

van Beek, P., François, R., Conte, M., Reyss, J. L., Souhaut, M., and Charette, M. (2007). 228ra/226ra and 226ra/Ba ratios to track barite formation and transport in the water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(1) :71–86.

van Beek, P., Souhaut, M., Lansard, B., Bourquin, M., Reyss, J.-L., von Ballmoos, P., and Jean, P. (2013). LAFARA : a new underground laboratory in the French Pyrenees for ultra low-level gamma-ray spectrometry. *Journal of Environmental Radioactivity*, 116 :152–158. WOS :000315005600020.

van Beek, P., Souhaut, M., and Reyss, J.-L. (2010). Measuring the radium quartet (228ra, 226ra, 224ra, 223ra) in seawater samples using gamma spectrometry. *Journal of Environmental Radioactivity*, 101(7) :521–529.

van Beek, P., Sternberg, E., Reyss, J. L., Souhaut, M., Robin, E., and Jeandel, C. (2009). 228ra/226ra and 226ra/Ba ratios in the Western Mediterranean Sea : Barite formation and transport in the water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16) :4720–4737.

van der Merwe, P., Bowie, A. R., Quéroué, F., Armand, L., Blain, S., Chever, F., Davies, D., Dehairs, F., Planchon, F., Sarthou, G., Townsend, A. T., and Trull, T. W. (2015). Sourcing the iron in the naturally fertilised bloom around the Kerguelen Plateau : particulate trace metal dynamics. *Biogeosciences*, 12(3) :739–755.

VanLeeuwe, M. A., Scharek, R., DeBaar, H. J. W., DeJong, J. T. M., and Goeyens, L. (1997). Iron enrichment experiments in the Southern Ocean : Physiological responses of plankton communities. *Deep-Sea Research Part Ii-Topical Studies in Oceanography*, 44(1-2) :189–207. WOS :A1997WM12500008.

Varga, Z. (2007). Ultratrace-level radium-226 determination in seawater samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390(2) :511–519.

Vasile, M., Benedik, L., Altzitzoglou, T., Spasova, Y., Wätjen, U., González de Orduña, R., Hult, M., Beyermann, M., and Mihalcea, I. (2010). 226ra and 228ra determination in mineral waters—Comparison of methods. *Applied Radiation and Isotopes*, 68(7–8) :1236–1239.

Venables, H. J., Pollard, R. T., and Popova, E. E. (2007). Physical conditions controlling the development of a regular phytoplankton bloom north of the Crozet Plateau, Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 54(18–20) :1949–1965.

Volk, T. and Hoffert, M. I. (1985). Ocean Carbon Pumps : Analysis of Relative Strengths and Efficiencies in Ocean-Driven Atmospheric CO2 Changes. In Sundquist, E. T. and Broecker,

W. S., editors, *The Carbon Cycle and Atmospheric CO2 : Natural Variations Archean to Present*, pages 99–110. American Geophysical Union.

Ware, G. (2000). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 166*. Springer Science & Business Media.

Waska, H., Kim, S., Kim, G., Peterson, R. N., and Burnett, W. C. (2008). An efficient and simple method for measuring 226ra using the scintillation cell in a delayed coincidence counting system (RaDeCC). *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(12) :1859–1862.

Wolgemuth, K. and Broecker, W. S. (1970). Barium in sea water. *Earth and Planetary Science Letters*, 8(5) :372–378.

Zhang, Y., Lacan, F., and Jeandel, C. (2008). Dissolved rare earth elements tracing lithogenic inputs over the Kerguelen Plateau (Southern Ocean). *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 55(5–7) :638–652.

Zhou, M., Zhu, Y., Dorland, R. D., and Measures, C. I. (2010). Dynamics of the current system in the southern Drake Passage. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 57(9) :1039–1048.

Zhou, M., Zhu, Y., d'Ovidio, F., Park, Y.-H., Durand, I., Kestenare, E., Sanial, V., Van-Beek, P., Queguiner, B., Carlotti, F., and Blain, S. (2014). Surface currents and upwelling in Kerguelen Plateau regions. *Biogeosciences Discuss.*, 11(5) :6845–6876.

Zhu, X.-K., O'Nions, R. K., Guo, Y., and Reynolds, B. C. (2000). Secular Variation of Iron Isotopes in North Atlantic Deep Water. *Science*, 287(5460) :2000–2002.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ TOULOUSE III PAUL SABATIER

Virginie Sanial

Étude des échanges côte-large au moyen des isotopes du radium : cas de la fertilisation en fer au large des îles Crozet et Kerguelen (Océan Austral)

Mots clés
Océan Austral
Crozet
Kerguelen
KEOPS-2
Radium
Baryum
Fertilisation naturelle en fer
GEOTRACES

Résumé
Bien que les eaux de l'océan Austral soient riches en nutriments, la croissance du phytoplancton y est limitée par les très faibles concentrations en fer. Cependant, des blooms phytoplanctoniques naturels sont observés dans le voisinage de certaines îles comme les îles Crozet et Kerguelen. L'interaction du courant avec les sédiments peu profonds déposés sur les marges libère du fer permettant au phytoplancton de se développer. Ceux-ci constituent des laboratoires uniques à ciel ouvert pour étudier la réponse des écosystèmes et l'impact de la fertilisation naturelle en fer sur les cycles biogéochimiques. Il existe quatre isotopes du radium présents dans la nature (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra and ^{228}Ra) avec des périodes radioactives allant de quelques jours à plusieurs milliers d'années. Ils diffusent depuis le sédiment vers l'océan ouvert où ils se comportent comme des traceurs conservatifs. Dans ce travail, nous avons utilisé ces isotopes du Ra pour étudier l'origine et la dispersion des éléments chimiques délivrés par le sédiment dans les eaux du large.

PhD of the UNIVERSITY OF TOULOUSE III PAUL SABATIER

Virginie Sanial

Tracking the chemical elements derived from sediments to the open ocean using Ra isotopes : the case study of the Crozet and Kerguelen Islands (Southern Ocean)

Key words
Southern Ocean
Crozet
Kerguelen
KEOPS-2
Radium
Barium
Natural iron fertilization
GEOTRACES

Abstract
The Southern Ocean is known to be the largest High-Nutrient, Low-Chlorophyll region of the global ocean. While nutrient concentrations are high, the phytoplankton growth is limited by the very low iron concentrations. However, natural phytoplankton blooms occur in the vicinity of islands such as Crozet and Kerguelen. The interaction of the current with shallow sediments deposited onto the margins contributes to the supply of iron thus leading to large phytoplankton blooms. These areas constitute unique open-air laboratories to study the response of the ecosystems and the impact on biogeochemical cycles to natural iron fertilization. There are four naturally occurring radium isotopes (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra and ^{228}Ra) that display half-lives ranging from a few days to thousands of years. They diffuse from the sediments to the open ocean where they behave as conservative tracers. In this work, we used the Ra isotopes to investigate the origin and the dispersion of chemical elements delivered by sediments to offshore waters.