



**HAL**  
open science

# Distribution des radionucléides naturels ( $^{226}\text{Ra}$ et $^{227}\text{Ac}$ ) le long de la section GA01 dans l'Atlantique Nord

Emilie Le Roy

► **To cite this version:**

Emilie Le Roy. Distribution des radionucléides naturels ( $^{226}\text{Ra}$  et  $^{227}\text{Ac}$ ) le long de la section GA01 dans l'Atlantique Nord. Océan, Atmosphère. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. Français. NNT : 2019TOU30226 . tel-02936462

**HAL Id: tel-02936462**

**<https://theses.hal.science/tel-02936462v1>**

Submitted on 11 Sep 2020

**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 15/02/2019 par :

**EMILIE LE ROY**

**Distribution des radionucléides naturels ( $^{226}\text{Ra}$  et  $^{227}\text{Ac}$ ) le long de la section GA01  
dans l'Atlantique Nord**

---

---

## JURY

WALTER GEIBERT

MATTHIEU ROY-BARMAN

GÉRALDINE SARTHOU

PIETER VAN BEEK

FRANÇOIS LACAN

Professeur d'Université

Professeur d'Université

Directrice de recherche

Professeur d'Université

Directeur de recherche

Rapporteur

Rapporteur

Présidente

Directeur de thèse

Co-directeur de thèse

---

**École doctorale et spécialité :**

*SDU2E : Océan, Atmosphère, Climat*

**Unité de Recherche :**

*Laboratoire d'études en géophysique et océanographie spatiales (UMR5566)*

**Directeur(s) de Thèse :**

*Pieter Van Beek et François Lacan*

**Rapporteurs :**

*Walter Geibert et Matthieu Roy-Barman*



# Remerciements

Je voudrais, dans un premier temps, remercier sincèrement mes deux directeurs de thèse Pieter van Beek et François Lacan. De notre premier Skype (faites plus attention au recrutement la prochaine fois) à nos multiples au revoir, j'ai passé des moments incroyables grâce à vous et c'est aussi grâce à vous que mon aventure dans la recherche continue et que je peux suivre vos traces à WHOI. Pieter, merci pour ta bonne humeur constante, pour ta sociabilité, de m'avoir emmenée en conférence, à WHOI, en terrain ou encore à Banuyls, de m'avoir fait profiter de ton réseau, pour tes discussions sur le foot, pour tes nombreuses relectures et tes « on fait comme ça! ». François, merci d'avoir été à mon écoute, pour ta rigueur, ton efficacité, de m'avoir montrée la beauté de Beaubourg tôt le matin. Merci à tous les deux d'avoir été différents, mais tellement complémentaires, même si cela m'a un peu rendue bipolaire par moment. Je vous remercie sincèrement tous les deux à 100 % pour votre patience, vos conseils, votre aide, pour la science, mais aussi pour tout le reste : les pauses café, les conférences, les vendredis à l'Oxford pub, nos rendez-vous plus ou moins efficaces et tellement d'autres souvenirs. Ce trio va me manquer, mais il est temps de vous reposer un peu maintenant.

Je remercie les membres de mon jury Géraldine Sarthou, Walter Geibert, Matthieu Roy-Barman, Stéphanie Jacquet d'avoir accepté et consacré du temps à l'évaluation de mon travail de thèse. Leurs commentaires m'ont permis d'améliorer mon travail.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont aidée et supportée pendant ces trois années.

Un grand merci à tout le LEGOS et son directeur Alexandre Ganachaud. Un grand merci aux petites fées du LEGOS : Nadine, Martine, Agathe et Brigitte. J'espère ne pas vous avoir trop embêtées et surtout merci pour votre patience et votre gentillesse. Je remercie également l'équipe SDU2E, et en particulier Marie-Claude Cathala, pour leur accompagnement et leur patience.

Merci à toute l'équipe Toulouse Isotopie Marine (TIM) pour votre accueil, votre sympathie, votre patience, votre bonne humeur et surtout merci de m'avoir supportée.

Marc, notre maman (Asterix ou Obélix?), merci d'avoir pris soin de Simon et moi, de nous avoir nourris (bon choix le pâté Hénaff et les bonbons), pour les sorties terrains et les manifs... Mais surtout de nous avoir fait rire pendant 3 ans. J'attends impatiemment le faire-part pour l'inauguration de votre bébé avec Pieter : le LAFARA.

Un immense merci à toi, Simon, mon jumeau avec qui l'on a fait les 400 coups et blagues. Merci d'avoir été un super compagnon de pots, de conférences, de baignades, et un co-bureau fabuleux. Merci de m'avoir écoutée me plaindre et d'avoir été là pour les hauts et les bas pendant ces 3 ans. Je n'oublierai pas tes talents en rollers et de chanteur (une bonne thérapie), ta passion dans les concerts (Sidonie doit aussi s'en souvenir) et pour rependre les potins, et tant d'autres choses qui m'ont fait passer 3 années exceptionnelles. Tu sais que tu es plus qu'un frère de thèse, les larmes de tes fous rires vont me manquer. Bon courage dans ta vie professionnelle et personnelle et au plaisir de te revoir quand tu seras prêt pour sauter le pas avec ta femme.

Lise, ma petite sœur de thèse en or, merci pour ta gentillesse infinie, ton innocence (garde la, elle fait plaisir), tes histoires (avec des fois un peu trop de contexte), ces cours de Pilates, ces soirées, tes pots de départ et d'arrivée, tes petites attentions et d'avoir fait Sam a quelques reprises. Je sais qu'on va se revoir bientôt et surtout bon courage pour la fin de ta thèse tu vas y arriver comme une cheffe.

Virginie (même si tu n'étais pas dans l'équipe TIM en même temps que moi), de notre rencontre à Prague à nos vacances à Moorea, en passant par Woods Hole et l'équateur, je voudrais te remercier pour tes conseils, de m'avoir accueillie à bras ouvert à Woods Hole, d'avoir été ma doppelganger, d'avoir partagé les potins, les coups de soleil et les couchers de soleil dans le Pacifique.

Joe, thank you for all your advice. I am looking forward to working next to you again at WHOI.

Un grand merci à aussi à Catherine pour tes conseils, Kathy pour ta gentillesse, et ta franchise Moustafa pour ta bonne humeur (et les pâtisseries), Elena pour ta douceur et ta gentillesse, ceux qui sont passés ou de passage dans l'équipe TIM, Mélanie (merci pour ces mémorables soirées à l'Oxford et cette histoire de cookie), Yohan, Viet, Jessy, Thomas (même si tu n'es pas officiellement TIM), Nico (merci les bières maison) et Marion la dernière arrivée, mais qui s'est déjà bien fait sa place dans cette équipe incroyable. Merci aussi à toi Élodie (qui n'est pas vraiment Tim, mais un peu quand même) pour nous avoir supportés Simon et moi dans le bureau.

I would like to thank Matt Charrette for welcoming me in his lab at WHOI and trust me to sail on

GP15. I would also like to thank Paul for his help and advices at WHOI and in Hawaii. I am sad to leave the LEGOS but very impatient to work with both of you in WHOI. I would also like to thank on GP15 peoples and particularly the pump team : Phoebe, Steve, Jen, Vinicius and Yang.

Un énorme merci à tous les précaires du LEGOS, ceux qui sont là depuis quelques mois comme ceux qui sont déjà partis, pour les repas le midi et surtout ceux de Noël. Merci à Violaine d'avoir été mon acolyte de potins et de sorties barcelonaises, Manon pour tes talents artistiques et ta gentillesse, Alice pour ta compagnie pendant les pots (surtout autour du punch), Cori pour les coiffures, Marine et Simon d'avoir représenté les doctorants, mes premières co-bureaux Aude et Amanda, puis Audrey H même si notre colocation de bureau a été courte mais intense, Fifi pour ton style, Kévin pour ton avis sur la politique, Antoine aussi appelé Hakim, bouclette ou encore boucle d'or au plaisir de te voir à Brest, Guillaume, Marine, Inès, Charlotte, Michel, Mesmin, (feu) Rémy, Romain, Audrey D, Edward, Vanessa, Florence, Adrien. Et merci aussi à tous ceux que j'ai oubliés.

Un grand merci (et un pichet de mojito) à mes saucisses de l'ACADOC, Nadia pour ton franc-parler et ton féminisme, Marie pour avoir formé un duo de trésorière de choc, Adrien pour les godets, Alex pour les pauses thé, qui étaient nécessaires et Abraham pour le mezcal. Vivement que l'on refasse une réunion pour cette association.

Merci à mes compagnons de conférences (Goldschmidt, RaRn meeting, EGU) : de la VUB, Audrey, Nolwenn, Debany, Arnout, Florian, de l'IUEM, Manon, Arthur, Seb, Maxi, Valenti, Marc, Aaron. . .

Je voudrais aussi remercier Frank Dehairs. Merci de m'avoir fait confiance en tant que stagiaire et de m'avoir m'envoyer sur le Belgica et en conférence pendant mon stage à la VUB. Mais surtout, merci de m'avoir fait réaliser que je voulais vraiment faire une thèse en océanographie.

Merci aux Brestois, Anaïs, Pauline, Aurélie, Julian et Anthonin, d'être venu jusque dans la ville rose pour ma soutenance. Merci au groupe de bretons-corréziens-tahitiens-béarnaise pour ces 3 ans passés à Toulouse, pour les coups chez Costa, les férias, les soirées à la prairie, à la daurade ou encore à Ax-les-thermes, pour la plongée et tant d'autres choses. Un merci particulier à ceux qui ont pu venir à ma soutenance et à Pauline pour avoir relu et corrigé ma thèse.

Je tiens à remercier ma famille, tout particulièrement mes parents, mes frères Christophe et Stéphane, et Céline, qui me soutiennent depuis toujours. Merci de m'aider quoiqu'il arrive et d'être à mes côtés quoique je puisse entreprendre.

Pour finir, je tiens à remercier Kévin de m'avoir supportée pendant les hauts et les bas de ces trois années (et surtout à la fin), de m'avoir fait rire, aidée, rassurée et écoutée quand j'en avais besoin.

Contrat doctoral financé par l'opération SELECT (FEDER, Union Européenne, Région Occitanie Pyrénées Méditerranée).



# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>v</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>ix</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xv</b>
<b>1 Introduction générale</b>	<b>1</b>
1.1 Contexte général	2
1.1.1 La biogéochimie marine	4
1.1.2 Grands programmes d'études	6
1.1.2.1 GEOSECS, TTO et WOCE	6
1.1.2.2 GEOTRACES	8
1.2 Objectifs de la thèse	9
1.3 Plan du manuscrit	10
<b>2 Les radionucléides comme traceurs océanographiques</b>	<b>13</b>
2.1 La radioactivité	14
2.1.1 Généralités	14
2.1.2 Les différents types de radioactivité	14
2.1.3 Loi de décroissance radioactive	16
2.2 Radionucléides naturels	17
2.2.1 Le Radium	18
2.2.1.1 Généralités	18
2.2.1.2 Les différents isotopes naturel du radium et leurs distributions dans l'océan	19
2.2.2 L'Actinium	22
2.2.3 Radionucléides cosmogéniques	24



2.2.3.1	Généralité	24
2.2.3.2	Béryllium	24
<b>3</b>	<b>La région d'étude : l'Atlantique Nord subpolaire</b>	<b>27</b>
3.1	L'Océan Atlantique Nord	28
3.2	Le Projet GEOVIDE	28
3.2.1	Choix de la section GEOVIDE	30
3.3	Circulation et masses d'eau	31
3.3.1	Masses d'eaux de surface et de subsurface	33
3.3.2	Masses d'eau intermédiaires	35
3.3.3	Masses d'eau de débordement et masses d'eau profondes	36
3.4	Production, export et reminéralisation	38
3.5	Sources et puits des TEIs	40
3.5.1	Aérosols	40
3.5.2	Marges, sédiments et couches néphéloïdes	41
3.5.3	Eaux douces : rivières, glace de mer et eaux météoriques	42
<b>4</b>	<b>Matériels et Méthodes</b>	<b>43</b>
4.1	Pré-concentration	44
4.1.1	Fibre Mn	44
4.1.2	Cartouches Mn	45
4.2	Échantillonnage	45
4.2.1	Bouteilles Niskin	45
4.2.2	Pompes <i>In Situ</i>	47
4.2.3	Prélèvement de Surface	48
4.3	Méthodes Analytiques	50
4.3.1	Détermination des activités de $^{226}\text{Ra}$ par émanation du radon	50
4.3.1.1	Analyses	50
4.3.1.2	Calibration	51
4.3.2	Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC)	52
4.3.3	Spectrométrie Gamma	53
4.3.3.1	Présentation du laboratoire	55
4.3.3.2	Détecteurs	57
4.3.3.3	Passeurs automatiques	59

4.3.3.4	Châteaux de plomb	59
4.3.3.5	Logiciel	59
4.3.3.6	Préparation échantillons	60
4.3.4	Analyses Gamma	61
4.3.4.1	Bruit de fond	61
4.3.4.2	Calibration	61
4.3.5	Autres Éléments	62
4.3.5.1	Baryum	62
4.3.5.2	Béryllium-7	63
<b>5</b>	<b>Le radium-226 (<math>^{226}\text{Ra}</math>) et le baryum (Ba) dans l'Atlantique Nord</b>	<b>65</b>
5.1	Résumé en Français	66
5.2	The $^{226}\text{Ra}$ -Ba relationship in the North Atlantic during GEOTRACES-GA01	67
<b>6</b>	<b>Mesure et distribution de l' <math>^{227}\text{Ac}</math> le long de la section GEOVIDE</b>	<b>105</b>
6.1	Insight on the measurement of dissolved $^{227}\text{Ac}$ in seawater using Radium Delayed Coincidence Counter (in revision)	106
6.1.1	Résumé en français	106
6.1.2	Article in press	106
6.2	Distribution de l' $^{227}\text{Ac}$ le long de la section GEOVIDE	117
6.2.1	Résumé en français	117
6.2.2	Article en préparation	117
<b>7</b>	<b>Autres développements analytiques</b>	<b>139</b>
7.1	Introduction	140
7.2	Exercice GEOTRACES d'intercomparaison entre laboratoires ( $^7\text{Be}$ )	141
7.2.1	Méthode	141
7.2.1.1	Protocole pour la mesure directe du $^7\text{Be}$	141
7.2.1.2	Pré-concentration du $^7\text{Be}$ par évaporation	143
7.2.2	Quantification de l'activité $^7\text{Be}$ dans les échantillons d'eau	143
7.2.2.1	Efficacité pour le $^7\text{Be}$	145
7.2.3	Résultats	146
7.2.3.1	Intercomparaison entre laboratoires	147
7.2.4	Conclusion	148

7.3 Intercomparaison LEGOS- UAB ( $^7\text{Be}$ - GEOVIDE) . . . . .	149
7.4 Importance du pool de $^7\text{Be}$ particulaire . . . . .	151
7.5 Comparaison des efficacités d'extraction : $^7\text{Be}$ , $^{226}\text{Ra}$ et $^{227}\text{Ac}$ . . . . .	153
<b>8 Conclusion et perspectives</b> . . . . .	<b>157</b>
8.1 Conclusion . . . . .	158
8.2 Perspectives . . . . .	161

# Liste des figures

1.1	Évolution de la concentration atmosphérique de CO <sub>2</sub> atmosphérique de 1700 à octobre 2018 (Keeling, 2018) . . . . .	2
1.2	Schéma de la pompe de solubilité et de la pompe biologique à carbone (adapté de (IPCC Working Group I Contribution to AR5, 2013)) . . . . .	3
1.3	Profils verticaux des éléments dans l’océan Pacifique Nord. (Nozaki, 1997) . . . . .	5
1.4	Cartes des stations étudiées lors des programmes GEOSECS (en rouge) et TTO (en bleu) . . . . .	7
1.5	Carte des emplacements des stations pour les études World Ocean Circulation Experiment/ Joint Global Ocean Flux Study (WOCE/JGOFS) (1990–1998) . . . . .	7
1.6	Schéma illustrant les principales sources et puits influençant la répartition des TEIs dans les océans : quatre interfaces océanographiques majeures (en bleu) et quatre processus majeurs internes (rouge) (« GEOTRACES – An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes » 2007). . . . .	9
1.7	Carte des sections du programme GEOTRACES. En rouge : les sections planifiées. En jaune : les sections terminées. En noir : les sections complétées en tant que contribution GEOTRACES à l’année polaire internationale ( <a href="http://www.geotraces.org/">http://www.geotraces.org/</a> ). . . . .	9
2.1	Graphique montrant les nucléides par type de désintégration. Les carrés noirs représentent les nucléides stables. Les carrés roses et bleus représentent respectivement les désintégrations $\beta^-$ et $\beta^+$ . Les carrés orange, violets et verts représentent respectivement, la désintégration du proton, du neutron et la fusion spontanée. Source : National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory. . . . .	15
2.2	Loi de décroissance radioactive. Les proportions de noyaux père (en rouge) et les noyaux fils (en bleu) sont représentés au cours du temps. . . . .	17

2.3	Chaînes de désintégration du $^{238}\text{U}$ , $^{235}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ . Les flèches diagonales représentent les désintégrations bêta ( $\beta$ ) et les flèches verticales les désintégrations alpha ( $\alpha$ ). Les périodes de demi-vie sont indiquées sous le radionucléide. . . . .	18
2.4	Schéma des processus impliqués la distribution du Ra dans la colonne d'eau . . . . .	19
2.5	Distribution du $^{224}\text{Ra}$ (en $\text{mBq kg}^{-1}$ ) le long de la section GA03 dans l'Atlantique Nord (Charette et al., 2015). . . . .	20
2.6	Distribution du $^{223}\text{Ra}$ (en $\text{mBq kg}^{-1}$ ) le long de la section GA03 dans l'Atlantique Nord (Charette et al., 2015). . . . .	20
2.7	Distribution du $^{228}\text{Ra}$ (en $\text{mBq kg}^{-1}$ ) le long de la section GA03 dans l'Atlantique Nord (Charette et al., 2015) . . . . .	21
2.8	Distribution du $^{226}\text{Ra}$ (en $\text{mBq kg}^{-1}$ ) le long de la section GA03 dans l'Atlantique Nord (Charette et al., 2015). . . . .	22
2.9	Schéma des processus impliqués la distribution du $^{227}\text{Ac}$ dans la colonne d'eau (Geibert et al., 2002). . . . .	23
2.10	Profil de $^{227}\text{Ac}$ dans le Pacifique (Nozaki, 1984). . . . .	24
3.1	Carte de la campagne GEOVIDE avec les différents types de stations. . . . .	29
3.2	Carte des sections du programme GEOTRACES dans l'Atlantique. En rouge : les sections planifiées. En jaune : les sections terminées. En noir : les sections complétées en tant que contribution GEOTRACES à l'année polaire internationale. ( <a href="http://www.geotraces.org">www.geotraces.org</a> )	29
3.3	Carte illustrant les principaux courants et parcours des masses d'eau dans l'Atlantique Nord (García-Ibáñez et al., 2018). Les points jaunes représentent les différentes stations échantillonnées lors de la campagne GEOVIDE. . . . .	31
3.4	Diagramme de température potentielle-salinité — incluant un zoom pour les eaux de fond — des échantillons d'eau de la section GEOVIDE (points colorés) . Les propriétés des masses d'eau (basées sur García-Ibáñez et al., 2017) utilisées dans l'analyse multiparamètres optimale (OMP) sont rapportées avec les cercles blancs. Les isopycniques sont également tracées (densité potentielle référencée à 0 dbar). . . . .	33
3.5	Distribution de la salinité (données CTD) le long de la section GEOVIDE. Les différentes masses d'eau sont également rapportées, suivant García-Ibáñez et al. (2018). Les numéros de station se trouvent en haut de la figure. Les profondeurs d'échantillonnage pour le $^{226}\text{Ra}$ sont indiquées pour chaque profil vertical (points noirs). . . . .	34

3.6	Carte illustrant les courants de surface dans l'Atlantique Nord. Les tirets noirs représentent la section OVIDE (Daniault et al., 2016) . . . . .	35
3.7	Carte illustrant les courants aux profondeurs intermédiaires dans l'Atlantique Nord. Les tirets noirs représentent la section OVIDE (Daniault et al., 2016). . . . .	36
3.8	Carte illustrant les courants de fond dans l'Atlantique Nord. Les tirets noirs représentent la section OVIDE (Daniault et al., 2016). . . . .	37
3.9	Concentrations de chlorophylle-a à partir d'images satellitaires (MODIS Aqua sur <a href="http://oceancolor.gsfc.nasa.gov">http://oceancolor.gsfc.nasa.gov</a> ), en mg m <sup>-3</sup> pendant GEOVIDE en (a) mai 2014 et (b) en juin 2014. La ligne en pointillés indique l'emplacement de la section GEOVIDE. Les stations étudiées dans ce travail sont indiquées par des points. Les points blancs indiquent les stations étudiées au cours du mois correspondant à l'image satellitaires. . . . .	39
3.10	Schéma global de la pompe biologique pendant GEOVIDE dans les provinces NAST, NADR et ARCT. Les communautés phytoplanctoniques dominantes et le stade des blooms sont également indiqués. Les chiffres rouges représentent le rapport entre les flux de reminéralisation mésopélagique et la production primaire et indiquent la proportion de production primaire reminéralisée à travers la couche mésopélagique. Schéma de Lemaitre et al., (2018b) . . . . .	40
3.11	Concentration en particules moyenne au fond dans l'Atlantique (Gardner et al., 2018). . . . .	41
3.12	Distribution de la transmissiométrie(en haut) le long de la section GEOVIDE. Les numéros des stations étudiées dans cette thèse se trouvent en haut de la figure. Les traits gris représentent les stations où la transmissiométrie a été mesurée. . . . .	42
4.1	Filtre à particules (A), cartouche Mn (B), fibre Mn (C) et cartouche PVC contenant une fibre Mn(D) pour la filtration de petit volume d'eau (à partir de 10L) pour l'analyse du <sup>226</sup> Ra. . . . .	44
4.2	Schéma des différentes méthodes d'échantillonnage, de pré-concentration et d'analyse utilisées lors de la campagne GEOVIDE. . . . .	46
4.3	Bouteilles Niskin sur une rosette lors de la campagne GEOVIDE. . . . .	46
4.4	Cartouche Mn dans un porte-cartouche utilisé lors de la campagne GEOVIDE . . . . .	48
4.5	Pompe in situ McLane (à gauche) et pompe in situ Challenger (à droite) lors de la campagne GEOVIDE (photo Pascale Lherminier). . . . .	48

4.6	Cuves dans la course du Pourquoi Pas? lors de la campagne GEOVIDE. . . . .	49
4.7	Schéma simplifié du système de transfert du $^{222}\text{Rn}$ de la fibre Mn vers les cellules de Lucas. . . . .	51
4.8	Photo du système RaDeCC en fonctionnement au LEGOS (à gauche) et schéma du système RaDeCC (à droite) (Moore and Arnold, 1996) . . . . .	52
4.9	Schéma du circuit permettant de discriminer les différents couples de radionucléides. (Moore and Arnold, 1996) . . . . .	53
4.10	Exemple de spectre de 30 à 3000 keV avec des pics de $^{210}\text{Pb}$ , $^{234}\text{Th}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Th}$ , $^{228}\text{Ra}$ , $^{137}\text{Cs}$ , $^{40}\text{K}$ , $^{214}\text{Bi}$ . . . . .	55
4.11	Entrée du laboratoire souterrain LAFARA est situé dans les Pyrénées, à Ferrières (100 km de Toulouse). . . . .	56
4.12	Spectromètres bas bruit en fonctionnement au LAFARA. Le passeur innovant est visible sur la photo de gauche. Les cinq spectromètres sont refroidis par cryogénérateur électrique CP5+. . . . .	57
4.13	Passeur automatique du détecteur puits (à gauche) et détecteur semi-planaire (à droite). . . . .	58
4.14	Échantillon pour le détecteur semi-planaire de géométrie « large » (en haut à gauche) et de géométrie « small » (à en haut droite) et outils permettant d'adapter la géométrie de la cartouche Mn à la mesure sur le détecteur semi-planaire (en bas). . . . .	60
4.15	Courbe de calibration pour le détecteur semi-planaire et la géométrie « small ». . . . .	62
7.1	Schéma des différentes étapes de l'exercice d'intercomparaison du $^7\text{Be}$ dans un échantillon de neige . . . . .	142
7.2	Échantillon d'eau (neige) analysé par spectrométrie gamma (géométrie «small») . . . . .	142
7.3	Spectres gamma du détecteur semi-planaire (30-2000 keV) obtenus pour les 3 triplicats évaporé (nombre de coups vs énergie en keV) . . . . .	144
7.4	Courbe d'efficacité de détection pour le détecteur semi-plantaire pour la géométrie «small» . . . . .	145
7.5	Détermination de l'efficacité de détection à 477,6 keV ( $^7\text{Be}$ ) en utilisant la courbe d'efficacité (détecteur semi-planaire; géométrie «Small»). . . . .	146
7.6	Activités de $^7\text{Be}$ rapportées par le LEGOS pour les 3 aliquotes échantillons de d'eau avec les erreurs associées (1SD) . . . . .	147

7.7	Résultats pour les répliqués de l'échantillon d'eau (barres ouvertes) avec une incertitude (1SD) calculée à partir de la statistique de comptage et des étalonnages fournis par les laboratoires respectifs; la moyenne avec l'incertitude (1SD) des trois répliqués des laboratoires respectifs (barres remplies) et enfin la moyenne globale de l'incertitude des six laboratoires. (Geibert et al. in prep) . . . . .	148
7.8	Comparaison entre les activités de $^7\text{Be}$ déterminées par le LEGOS et l'UAB à différentes stations de la campagne GEOVIDE (erreur 1SD; incertitude liée à la statistique de mesure). . . . .	150
7.9	Comparaison entre les activités $^7\text{Be}_d$ mesurées et calculées pour deux échantillons .	153
7.10	Activités de $^7\text{Be}$ déterminées à partir de différentes méthodes d'échantillonnage et de pré-concentration lors de la campagne GEOVIDE . . . . .	154
7.11	Efficacités d'extraction pour le $^{226}\text{Ra}$ et l' $^{227}\text{Ac}$ des fibres Mn et des cartouches Mn utilisées lors de la campagne GEOVIDE. . . . .	156





# Liste des tableaux

2.1	Isotopes naturels du radium et leurs temps de demi-vie associés . . . . .	19
3.1	Liste des masses d'eau observées le long de la section GEOVIDE et de leurs acronymes.	32
3.2	Propriétés caractérisant les différentes masses d'eau type . . . . .	32
4.1	Énergies et pourcentages d'émission pour les principales raies gamma émises par les radionucléides couramment analysés au LAFARA. . . . .	54
4.2	Caractéristiques des différents spectromètres gamma du LAFARA . . . . .	57
4.3	Standards utilisés . . . . .	61
7.1	Matériaux de référence utilisés pour calibrer les détecteurs . . . . .	145
7.2	Activité de $^7\text{Be}$ déterminée dans 3 aliquotes évaporées de l'échantillon d'eau . . . . .	147
7.3	Comparaison des activités du $^7\text{Be}$ total dans les échantillons de la campagne GEOVIDE. (BDL= en dessous de la limite de détection) . . . . .	150
7.4	Comparaison des activités du $^7\text{Be}$ total , dissous et particulaire lors de la campagne GEOVIDE. La proportion de la phase particulaire dans la phase totale et les coefficients de partition (Kd) sont reportés. (BDL = Sous la limite de détection) . . . . .	152
7.5	Efficacité d'extraction du $^7\text{Be}$ par les fibres Mn et cartouches Mn pour différents échantillons de la campagne GEOVIDE. Les activités reportées pour la co-précipitation sont corrigées du rendement d'extraction de la méthode. Aucune correction n'est effectué pour les fibres et le cartouches Mn. . . . .	154
7.6	Efficacité d'extraction des cartouches Mn pour le Ra de la campagne GEOVIDE . . . . .	155
7.7	Efficacités d'extraction pour le $^{226}\text{Ra}$ et l' $^{227}\text{Ac}$ des fibres Mn et des cartouches Mn utilisées lors de la campagne GEOVIDE. . . . .	156



# Chapitre 1

## Introduction générale

### Sommaire

---

<b>1.1 Contexte général</b> . . . . .	<b>2</b>
1.1.1 La biogéochimie marine . . . . .	4
1.1.2 Grands programmes d'études . . . . .	6
<b>1.2 Objectifs de la thèse</b> . . . . .	<b>9</b>
<b>1.3 Plan du manuscrit</b> . . . . .	<b>10</b>

---

## 1.1 Contexte général

Depuis le début de la période industrielle, à la fin du XVIIIe siècle, l'humanité a émis de grandes quantités de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) dans l'atmosphère. La concentration en  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère a augmenté de 280 ppm en 1750 à 405 ppm en 2018 soit une augmentation de 37 % (figure 1.1 (Houghton et al., 2001, Keeling, 2018, Keeling et al., 1995)). Cette augmentation est principalement causée par l'utilisation des combustibles fossiles (charbon, pétrole...), la production de ciment, et les changements dans l'utilisation des sols (Houghton et al., 2001, IPCC Working Group I Contribution to AR5, 2013). En effet, les observations de la concentration en  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère durant les dernières décennies montrent une relation de proportionnalité entre l'augmentation de ces concentrations et les émissions industrielles (Keeling et al., 1995). Les mesures et la reconstruction des niveaux historiques de  $\text{CO}_2$  montrent que moins de la moitié de ces émissions reste dans l'atmosphère (Sabine et al., 2004).

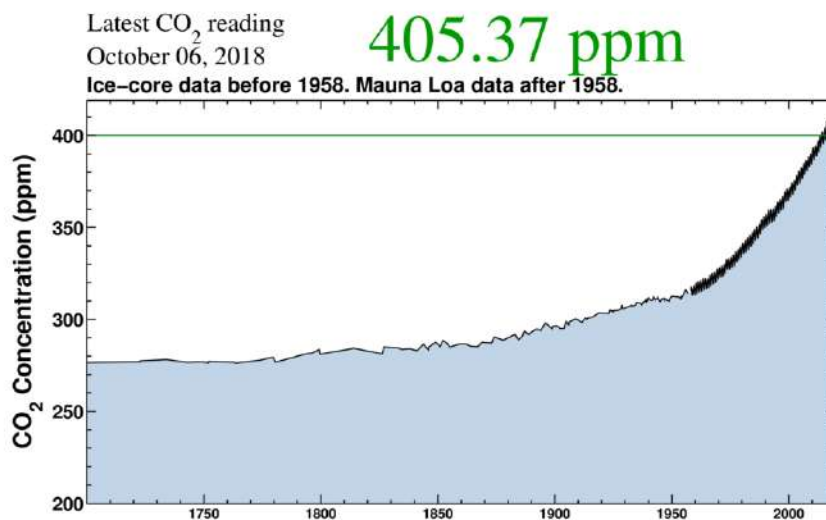


FIGURE 1.1 – Évolution de la concentration atmosphérique de  $\text{CO}_2$  atmosphérique de 1700 à octobre 2018 (Keeling, 2018)

Le  $\text{CO}_2$  est absorbé par l'océan et la biosphère terrestre. Au cours de la dernière décennie (2004-2013), l'océan a absorbé 2,6 milliards de tonnes de carbone par an, représentant près de 30 % des émissions anthropiques sur cette période (Bissolli et al., 2017). L'océan joue un rôle crucial dans la régulation du  $\text{CO}_2$  atmosphérique à travers différents processus physiques, chimiques et biologiques. La répartition du  $\text{CO}_2$  entre l'atmosphère et l'océan est contrôlée par deux processus importants : la pompe de solubilité et la pompe biologique (IPCC Working Group I Contribution to AR5, 2013).

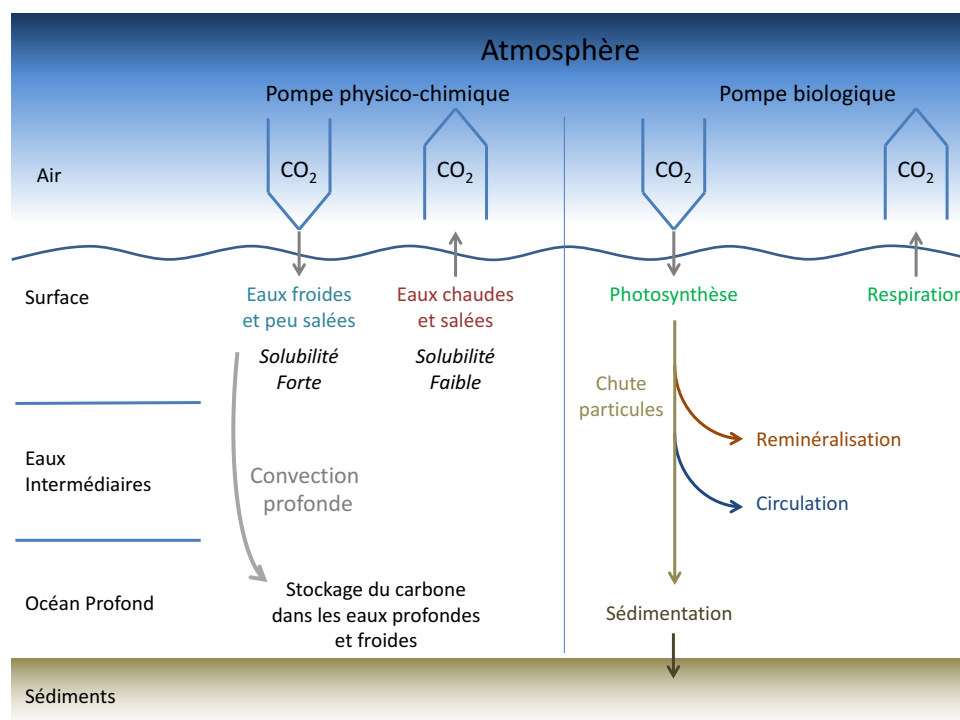


FIGURE 1.2 – Schéma de la pompe de solubilité et de la pompe biologique à carbone (adapté de (IPCC Working Group I Contribution to AR5, 2013))

Premièrement, la pompe de solubilité est un processus physico-chimique important qui fait passer le  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère vers l'océan (partie gauche de la figure 1.2). Le  $\text{CO}_2$  atmosphérique est échangé avec l'océan de surface par échange gazeux. Ce flux d'échange dépend de la différence de pression partielle de  $\text{CO}_2$  entre l'air et l'océan qui elle-même dépend entre autre de la température. Aux hautes latitudes, les faibles températures augmentent la solubilité du  $\text{CO}_2$ . Le carbone peut être transféré vers l'océan profond par la formation d'eaux profondes qui en plongeant entraînent le  $\text{CO}_2$  le vers le fond. Le  $\text{CO}_2$  absorbé par l'océan entraîne des réactions chimiques qui réduisent le pH de l'eau de mer, ce qui conduit à l'acidification globale des océans.

Deuxièmement, l'océan pompe du  $\text{CO}_2$  via des processus biologiques qui transportent le carbone des couches superficielles de l'océan vers l'océan profond (partie droite de la figure 1.2). En surface, le phytoplancton, via photosynthèse, convertit le carbone inorganique dissous (DIC) et les nutriments en matière organique particulaire et en composés minéraux d'origine biogénique (opale et carbonate). Ce processus est appelé "pompe biologique". Une première partie des débris formés est reminéralisée plus ou moins vite par la respiration des bactéries. Si cette reminéralisation a lieu en surface, le  $\text{CO}_2$  est soumis aux échanges océan-atmosphères. Une seconde partie de la matière organique est exportée vers les couches profondes de l'océan (chutes des particules et circulation). La pompe biologique est limitée principalement par la disponibilité en lumière

et en nutriments tels que le phosphate, le nitrate et l'acide silicique, et les micronutriments, par exemple le fer (IPCC Working Group I Contribution to AR5, 2013).

La pompe de solubilité et la pompe biologique en contrôlant l'absorption et/ou la libération du  $\text{CO}_2$  dans l'océan (figure 1.2) sont impliquées dans la réponse de l'océan aux perturbations anthropiques du cycle global du carbone. La pompe biologique est mal contrainte à l'heure actuelle en raison de la complexité des processus sous-jacents tels que le développement phytoplanctonique, la reminéralisation ou l'export de matière.

### 1.1.1 La biogéochimie marine

Les éléments chimiques jouent un rôle important dans l'océan en tant que participants aux processus fondamentaux de la pompe biologique et traceurs de ces processus. Tous les éléments chimiques et isotopes naturels sont présents dans l'océan sous différentes formes (particulaires ou dissoutes) et concentrations (figure 1.3). Les différents éléments chimiques peuvent être répartis en quatre catégories : (i) les sels (constituants la salinité), (ii) les éléments principaux constitutifs de la vie (iii) les éléments traces et enfin (iv) les traceurs.

1. L'océan se compose principalement d'ions dissous tels que les ions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ), sodium ( $\text{Na}^+$ ), sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ), magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ )... La salinité désigne la proportion massique de ces ions dissous dans l'eau de mer. Dans l'océan ouvert, la salinité varie entre 31 et 39 g par litre d'eau de mer selon les masses d'eau (Antonov and Levitus, 2005). Les proportions relatives de ces constituants majeurs sont sensiblement constantes sur l'ensemble des mers et des océans; cette propriété a été établie par William Dittmar. La loi de Dittmar permet ainsi de déterminer la salinité de l'eau de mer par une seule mesure de la concentration d'un de ses constituants (par exemple,  $\text{Cl}^-$ ) ou d'une des propriétés physiques de l'eau de mer à une température donnée (par exemple, la conductivité).
2. L'eau de mer contient les principaux éléments constitutifs de la vie tels que l'hydrogène (H), le carbone (C), l'oxygène (O) sous forme minérale : l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), l'oxygène dissous ( $\text{O}_2$ ), le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), les ions carbonates ( $\text{CO}_3^-$ ). Les sels nutritifs, tel que l'azote (N) le phosphore (P) et le silicium (Si), sont assimilés par le phytoplancton au cours de la photosynthèse sous différentes formes. Les sels azotés c'est-à-dire les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), les nitrites

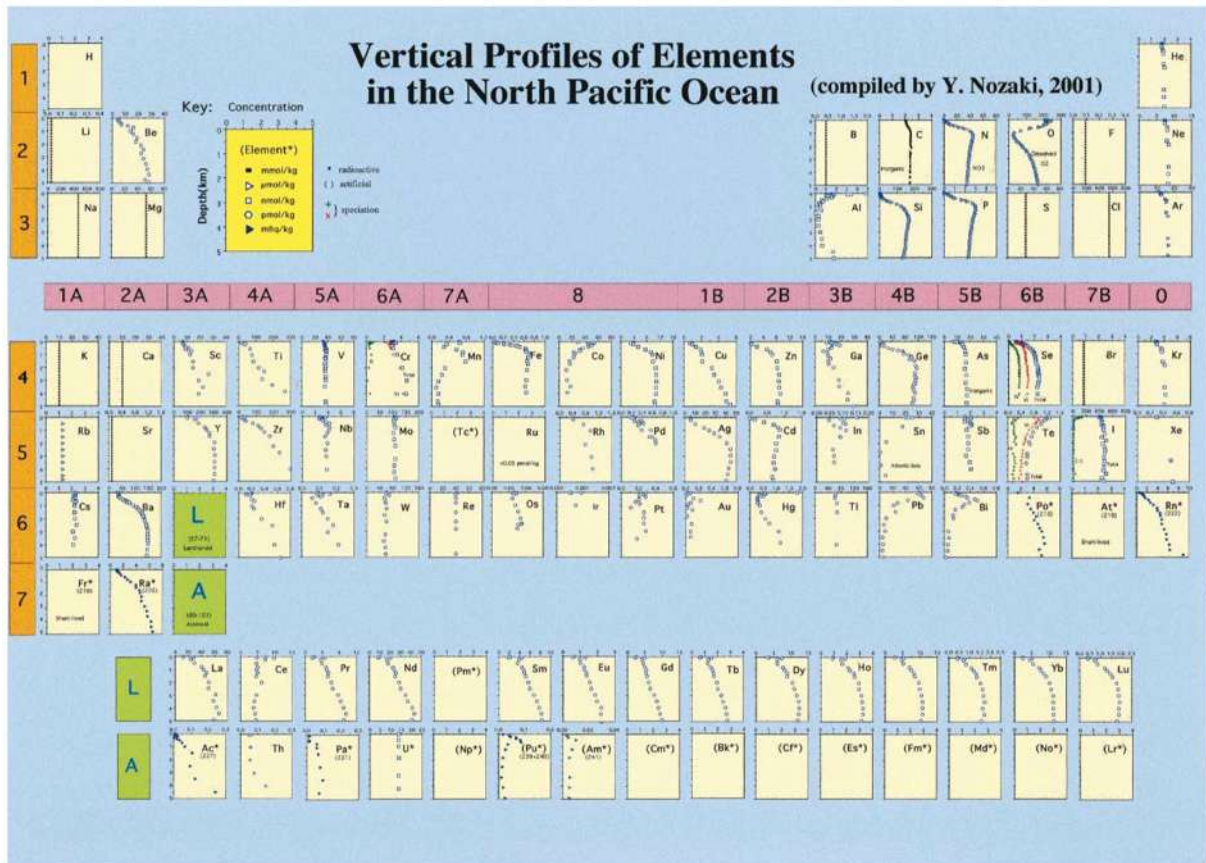


FIGURE 1.3 – Profils verticaux des éléments dans l’océan Pacifique Nord. (Nozaki, 1997)

( $\text{NO}_2^-$ ) et l’ammoniaque ( $\text{NH}_4$ ), fournissent aux végétaux l’azote nécessaire à la synthèse des acides aminés, constituants essentiels des protéines. Le phosphore est utilisé par les végétaux sous forme de phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) qui sont utilisés entre autres pour la synthèse des molécules riches en énergie (adénosine triphosphate, ATP). L’acide silicique ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), qui est nécessaire aux algues siliceuses comme les diatomées, représente 95 % du silicium dissous dans l’eau de mer.

3. Certains éléments chimiques sont présents en très faible concentration dans l’océan, ils sont appelés éléments traces. Certains de ces éléments traces tels que le fer (Fe), le cobalt (Co) et le zinc (Zn) sont des micronutriments. Leurs disponibilités influencent ou limitent l’activité des organismes marins (Morel 2003, Morel and Price 2003). Certains éléments traces sont des cofacteurs nécessaires au métabolisme et la croissance du phytoplancton (rôles fonctionnels) ou entrent dans la composition des molécules (rôles structurels). D’autres éléments tels que le mercure (Hg), le plomb (Pb) peuvent être toxiques sous certaines formes et au dessus d’une certaine concentration.
4. D’autres éléments traces tels que l’aluminium (Al), le manganèse (Mn), le néodyme (Nd) et le plomb (Pb) permettent d’étudier des mécanismes spécifiques : ce sont des traceurs.



Les traceurs sont des éléments chimiques dont la présence, l'absence ou les variations de concentration en un lieu ou moment donné permettent de reconstruire un processus physique (circulations, mélange de masses d'eau, ...) ou biologique (flux de carbone, flux de retrait d'espèces chimiques dissoutes réactives aux particules, ...). Ils permettent aussi de reconstruire des conditions environnementales passées (productivité, circulation océanique, structures des écosystèmes...). Certains de ces traceurs sont des radionucléides (naturels ou artificiels) qui grâce à leurs propriétés radioactives permettent de tracer et chronométrer différents processus.

## 1.1.2 Grands programmes d'études

### 1.1.2.1 GEOSECS, TTO et WOCE

Le programme GEOSECS (Geochemical Ocean Sections Study) est la première étude mondiale de la distribution tridimensionnelle des traceurs chimiques, isotopiques et radiochimiques dans l'océan. Les expéditions se sont déroulées dans les principaux bassins océaniques (Océan Atlantique, Océan Pacifique, Océan Indien) entre 1972 et 1978 (1.4). Le programme GEOSECS avait pour but (i) d'établir un bilan de la composition chimique des principaux bassins océaniques, (ii) d'améliorer les connaissances et donc la compréhension du transport à l'intérieur de ses bassins, en particulier le transport profond et les mélanges verticaux et horizontaux. En plus de la température et de la salinité, les principaux paramètres mesurés ont été l'oxygène, les sels nutritifs ainsi que les radioéléments tels que le tritium ( $^3\text{H}$ ), le carbone-14 ( $^{14}\text{C}$ ) et les isotopes du radium. Premièrement, le programme GEOSECS a permis de calculer le temps de ventilation des eaux profondes à partir de la distribution du  $^{14}\text{C}$  dans les eaux profondes de l'océan Atlantique (900 ans), ce qui est considérablement plus court que le temps de renouvellement précédemment estimé par les calculs du modèle  $^{14}\text{C}$  (1500 ans). Cela implique un rythme plus rapide de la formation des eaux profondes dans l'Atlantique Nord. Deuxièmement, l'étude des radio-isotopes artificiels dans l'Océan Pacifique a montré que la thermocline océanique est ventilée principalement par transport latéral le long des surfaces isopycnes. Troisièmement, les taux de mélange vertical ont été estimés pour les eaux profondes et les eaux de fond par l'application de modèles d'advection-diffusion aux distributions verticales des séries radio-isotopiques naturelles ( $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  et  $^{228}\text{Ra}$ ). Enfin, les traceurs de masse d'eau, tels que  $^3\text{H}$  et le  $^{14}\text{C}$  ont permis de réaliser des études sur des régimes océanographiques spécifiques peu documentés par les études classiques.

Peu après GEOSECS, les océanographes se sont posé de nouvelles questions sur les traceurs océaniques anthropogéniques. C'était dans ce contexte qu'un second programme a été mis en place au début des années 80. Le programme Transient Tracers in the Ocean (TTO) a consisté en deux expéditions dans l'Atlantique en 1981 et 1983 à bord du R/V Knorr (figure 1.4). Ces expéditions ont été organisées afin d'étudier le devenir dans l'océan des traceurs géochimiques anthropogéniques, tel que les chlorofluorocarbures (CFC),  $^{14}\text{C}$  et les isotopes du radium. Pour la première fois, une étude systématique a révélé la pénétration dans la thermocline et les grands fonds marins des produits des activités militaires/industrielles, principalement le  $^3\text{H}$  et le  $^{14}\text{C}$  résultant des essais atmosphériques d'armes nucléaires, qui ont pris fin en 1962 avec le traité d'interdiction des essais nucléaires.

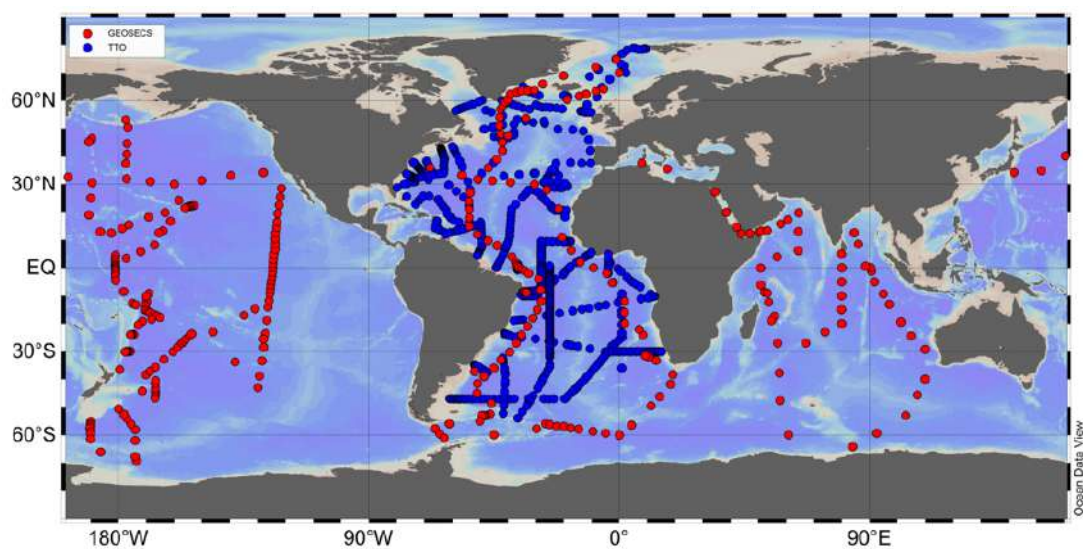


FIGURE 1.4 – Cartes des stations étudiées lors des programmes GEOSECS (en rouge) et TTO (en bleu)

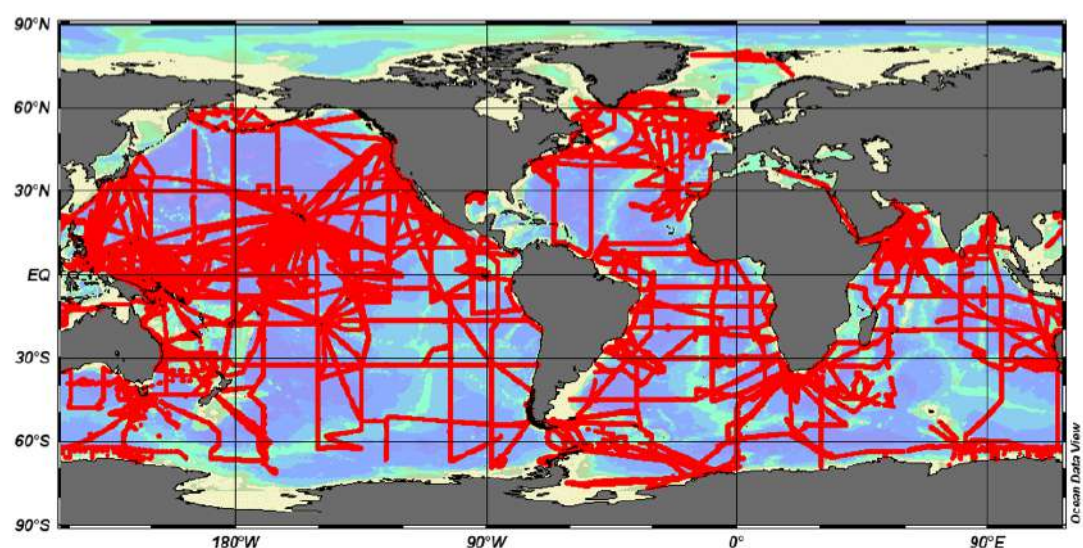


FIGURE 1.5 – Carte des emplacements des stations pour les études World Ocean Circulation Experiment/ Joint Global Ocean Flux Study (WOCE/JGOFS) (1990–1998)

Vingt ans plus tard, dans le cadre du programme WOCE (World Ocean Circulation Experiment) de nouvelles mesures de traceurs géochimiques (principalement les sels nutritifs) contenus dans l'océan ont eu lieu afin d'obtenir une base de données représentative de l'état actuel de l'océan (1.5). La phase expérimentale de WOCE a commencé en 1990 et s'est terminée en 1997. Certains traceurs radioactifs analysés durant GEOSECS ont été mesurés à nouveau afin de mieux comprendre la circulation profonde. Ces données ont pu être comparées à celles observées vingt ans plus tôt.

### 1.1.2.2 GEOTRACES

Le programme GEOTRACES succède aux grands programmes collaboratifs d'étude des éléments traces dans l'océan tels que GEOSECS. Ce programme, lancé en 2010, rassemble 35 pays et est prévu sur au moins 10 ans. La mission première du programme GEOTRACES est d'identifier les processus et de quantifier les flux qui contrôlent la distribution des éléments traces et de leurs isotopes (TEIs) dans l'océan (figure 1.6)(Group, 2006). Les principaux objectifs de ce programme sont de :

1. Déterminer la distribution océanique globale des TEIs, y compris leurs spéciations chimiques et leurs formes physiques. Estimer les sources, les puits et les cycles internes de ces espèces afin de mieux caractériser les processus physiques, chimiques et biologiques régulant leurs distributions.
2. Établir la sensibilité de la distribution des TEIs aux conditions environnementales changeantes afin de comprendre et prédire la réponse des cycles des éléments traces et de leurs isotopes aux changements globaux et leur impact sur le cycle du carbone et le climat.
3. Comprendre les processus qui contrôlent les concentrations d'espèces géochimiques utilisées comme proxys du passé, tant dans la colonne d'eau que dans les particules, les sédiments ou les coquilles qui reflètent la colonne d'eau.

Pour atteindre ces objectifs, le programme GEOTRACES caractérise la distribution des TEIs, via une étude globale qui consiste d'une part en des sections et d'autre part en des études régionales de processus (figure 1.7). Lors de ces campagnes en mer, des échantillons d'eau et de particules sont collectés pour l'analyse de nombreux éléments traces et de leurs isotopes. Cette stratégie reflète l'intérêt d'étudier simultanément plusieurs éléments chimiques plutôt qu'un seul élément

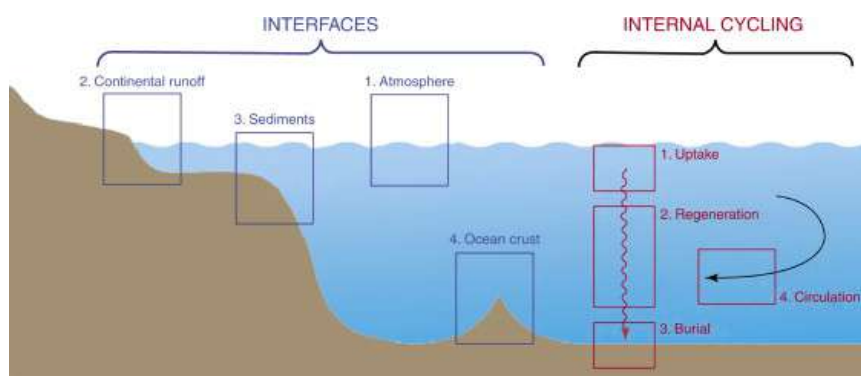


FIGURE 1.6 – Schéma illustrant les principales sources et puits influençant la répartition des TEIs dans les océans : quatre interfaces océanographiques majeures (en bleu) et quatre processus majeurs internes (rouge) (« GEOTRACES – An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes » 2007).

isolé. Le programme GEOTRACES a déjà permis de déterminer les principales sources de fer dans l'océan, qui sont essentielles pour le développement du phytoplancton. GEOTRACES a aussi permis de déterminer l'effet positif de la législation sur la diminution des émissions de mercure dans l'océan. Cependant, d'importants efforts restent à faire pour mieux comprendre et quantifier les sources, les puits et les cycles internes des TEIs, les processus contrôlant les cycles biogéochimiques ainsi que la circulation profonde et le mélange vertical (Schlitzer et al., 2018) .

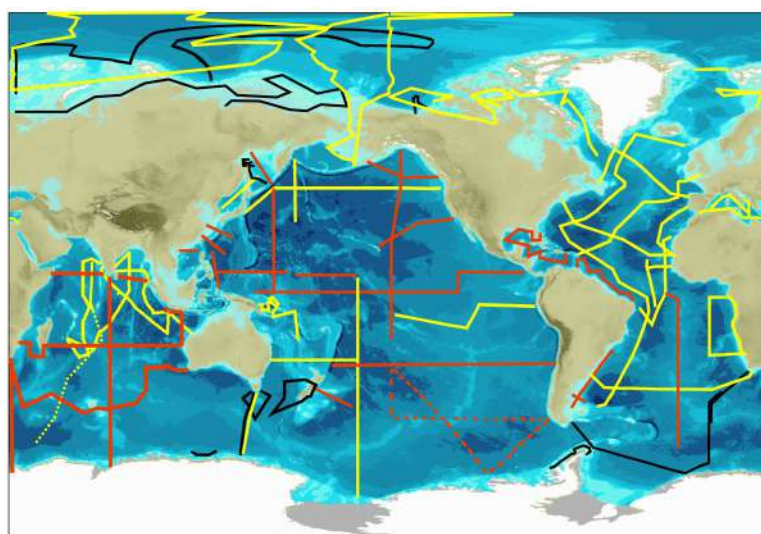


FIGURE 1.7 – Carte des sections du programme GEOTRACES. En rouge : les sections planifiées. En jaune : les sections terminées. En noir : les sections complétées en tant que contribution GEOTRACES à l'année polaire internationale (<http://www.geotraces.org/>).

## 1.2 Objectifs de la thèse

Ma thèse s'inscrit dans le contexte du programme international GEOTRACES. L'objectif général est l'étude de deux éléments radioactifs le radium (Ra) et l'actinium (Ac) qui sont des traceurs du

mélange vertical et de la circulation.

Les principaux objectifs sont :

1. de construire des sections de radium-226 et d'actinium-227 afin d'étudier la distribution de ces éléments chimiques dans différents environnements tels que les marges (marges du Portugal et du Groenland), les zones de formation d'eau profonde (mer du Labrador), mais aussi dans différentes masses d'eaux (eaux profondes et eaux de surface).
2. de mieux comprendre le comportement chimique de ces deux traceurs et de mieux caractériser leurs sources et puits dans l'Atlantique Nord. Ces informations sont utiles pour mieux comprendre les cycles du radium et de l'actinium dans l'océan, afin de déterminer s'ils sont affectés uniquement par la circulation et le mélange de masses d'eaux (traceurs conservatifs) ou par d'autres processus physico-chimiques (agrégation, sédimentation, diffusion, dissolution, précipitation, adsorption) ou biologiques (photosynthèse, respiration).
3. d'utiliser ces deux traceurs pour caractériser des processus et estimer différents flux (diffusion des sédiments, dissolution des particules, coefficient de mélange vertical,...). Les différentes périodes radioactives de ces deux traceurs permettent d'apporter des informations à différentes échelles de temps et d'espace (sources externes, cycles biogéochimiques, mélange vertical, circulation dans l'Atlantique Nord).

### 1.3 Plan du manuscrit

Suite à ce premier chapitre qui présente l'introduction générale et les objectifs de la thèse, le **chapitre 2** présente le phénomène de la radioactivité et les radionucléides qui sont utilisés comme traceurs océanographiques.

Le **chapitre 3** présente la région d'étude, l'Atlantique Nord, et la campagne GEOVIDE. Nous passerons en revue les différentes masses d'eaux présentes dans cette région ainsi que les caractéristiques biogéochimiques de la zone d'étude.

En raison des faibles activités des radionucléides dans l'océan, l'analyse de ces éléments nécessite de prélever ou filtrer de grands volumes d'eau, des méthodes de pré-concentration des radioéléments adaptées à ces grands volumes ainsi que des méthodes d'analyse sensibles sont utilisées. Les différentes méthodes de prélèvement d'eau de mer et d'analyse des différents radionucléides

utilisées dans cette thèse sont présentées dans le **chapitre 4**. Les méthodes de prélèvement et d'analyses seront aussi comparées afin de les valider.

Les résultats de cette thèse sont décrits dans trois chapitres différents. Dans le **chapitre 5**, nous étudions la relation entre le radium-226 ( $^{226}\text{Ra}$ ) et le baryum (Ba) dans l'Atlantique Nord. La distribution de ces deux traceurs ( $^{226}\text{Ra}$  et Ba) qui sont fortement corrélés dans l'océan, ce qui souligne leur comportement chimique similaire. Étant donné que le  $^{226}\text{Ra}$  et le Ba ont été largement utilisés comme traceurs des masses d'eau et du mélange dans les océans, leur comportement est étudié plus en détail dans cette région cruciale pour la circulation thermohaline. Cette étude est décrite par le premier article écrit dans le cadre de cette thèse, intitulé : « The  $^{226}\text{Ra}$ —Ba relationship in the North Atlantic during GEOTRACES-GA01 ».

Une technique qui permet de préconcentrer le  $^{227}\text{Ac}$  dans l'eau de mer à l'aide de cartouches imprégnées d'oxyde de manganèse montées sur des pompes in-situ est présenté dans **chapitre 6**. Ces cartouches sont ensuite analysées au moyen du Radium Delayed Coincidence Counter. Nous présentons une évaluation de cette technique de pré-concentration et d'analyse sous la forme d'un article soumis. Ensuite, nous rapporterons l'une des premières sections de  $^{227}\text{Ac}$  dans l'océan. Ce chapitre prendra la forme d'un article en préparation.

Dans le **chapitre 7**, la mesure du beryllium-7 ( $^7\text{Be}$ ) est évaluée par différentes intercomparaisons inter et intralaboratoires. Différentes applications du  $^7\text{Be}$  sont aussi présentées. Les rendements des différentes méthodes de pré-concentration des différents radioéléments (Ra, Ac, Be) sont comparés dans ce chapitre.

Pour finir, le **chapitre 8** présente la conclusion et des perspectives de recherches futures.



## Chapitre 2

# Les radionucléides comme traceurs océanographiques

### Sommaire

---

<b>2.1 La radioactivité</b> . . . . .	<b>14</b>
2.1.1 Généralités . . . . .	14
2.1.2 Les différents types de radioactivité . . . . .	14
2.1.3 Loi de décroissance radioactive . . . . .	16
<b>2.2 Radionucléides naturels</b> . . . . .	<b>17</b>
2.2.1 Le Radium . . . . .	18
2.2.2 L'Actinium . . . . .	22
2.2.3 Radionucléides cosmogéniques . . . . .	24

---



## 2.1 La radioactivité

### 2.1.1 Généralités

En 1896, Henri Becquerel découvre par hasard l'émission d'un rayonnement pénétrant de l'uranium (U). Il appelle ces rayons, les « rayons uraniques ». En 1898, Marie Curie commence un travail sur les rayons uraniques de Becquerel et découvre que les minerais d'uranium émettent plus de rayonnements que l'uranium lui-même. De ce fait, elle déduit que les substances contiennent, en très petite quantité, un élément beaucoup plus actif que l'uranium. En juillet 1898, Marie Curie rejointe par Pierre Curie parvient à isoler cet élément inconnu. Ils découvrent le polonium (Po) et, en décembre de la même année, le radium (Ra). Marie Curie propose le nom de « radioactivité » à la propriété découverte par Henri Becquerel. De nombreuses expériences sont entreprises pour découvrir les lois associés à la radioactivité. Ernest Rutherford caractérise très vite différents rayonnements. Il les nomme selon les trois premières lettres de l'alphabet grec : alpha ( $\alpha$ ), bêta ( $\beta$ ) et gamma ( $\gamma$ ). En 1934, Irène et Frédéric Joliot-Curie mettent en évidence la radioactivité artificielle et un nouveau mode de désintégration, l'émission bêta ( $\beta^-$ ).

### 2.1.2 Les différents types de radioactivité

La radioactivité est une transformation spontanée de la structure du noyau en émettant divers rayonnements. Un atome dit « noyau père » ou « émetteur » (noté X) est alors transformé en un autre appelé noyau fils (noté Y). Leurs noyaux pères sont déstabilisés par la force de répulsion électromagnétique entre leurs protons. Certains noyaux légers sont radioactifs tandis que tous les éléments ayant un numéro atomique supérieur à 82 sont radioactifs (figure 2.1). Il existe différents types de désintégrations.

- La radioactivité  $\alpha$  (ou rayonnement  $\alpha$ ) est le rayonnement provoqué par la désintégration  $\alpha$ . Le noyau père se transforme en un noyau fils plus stable et éjecte à grande vitesse une particule alpha ( $\alpha$ ), qui est décrite comme un noyau d'hélium (He), et peut traverser la matière en ionisant les atomes (équation (2.1)). Les désintégrations  $\alpha$  sont particulières aux noyaux lourds. Une feuille de papier peut arrêter les particules  $\alpha$ .



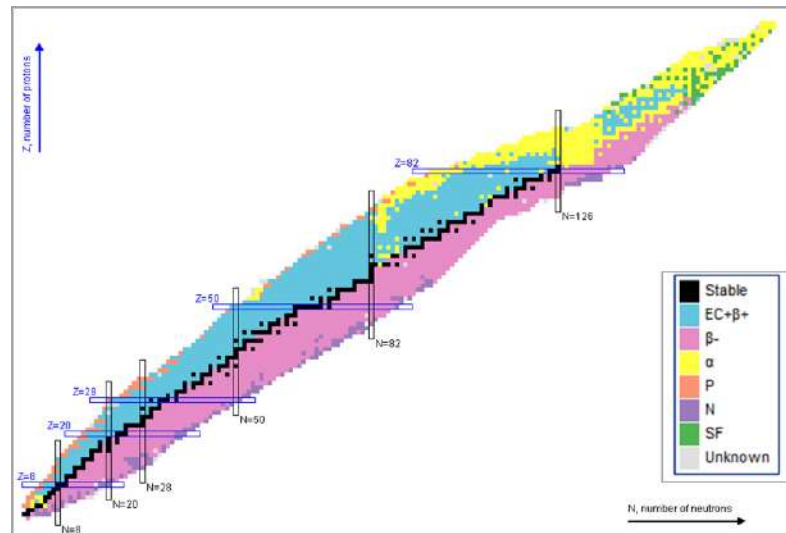


FIGURE 2.1 – Graphique montrant les nucléides par type de désintégration. Les carrés noirs représentent les nucléides stables. Les carrés roses et bleus représentent respectivement les désintégrations  $\beta^-$  et  $\beta^+$ . Les carrés orange, violets et verts représentent respectivement, la désintégration du proton, du neutron et la fusion spontanée. Source : National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory.

- La radioactivité  $\beta$  est, à l'origine, un type de désintégration radioactive. Les désintégrations de type  $\beta$  changent la nature d'un des nucléons pour se rapprocher des conditions de stabilité. Deux types de désintégrations  $\beta$  existent. Les désintégrations  $\beta^-$  transforment un neutron en proton avec l'émission d'un électron ( $e^-$ ) aussi appelé « particule  $\beta^-$  » et d'un anti-neutrino qui emporte une partie de l'énergie (conservation de l'énergie) (équation (2.2)). Les désintégrations  $\beta^+$  transforment un proton en neutron avec l'émission d'un positron ( $e^+$ ) ou « particule  $\beta^+$  » (équation (2.3)) et un neutrino ( $\nu_e$ ).



Ces radiations ionisantes peuvent traverser plusieurs mètres dans l'air, mais sont stoppées par des matériaux plus denses tels que le bois, le verre ou une feuille d'aluminium.

- La désintégration du proton, du neutron et la fusion spontanée sont des modes de désintégration plus rares et n'ont lieu que pour des isotopes extrêmement instables (figure 2.1).
- La plupart des désintégrations radioactives s'accompagnent de l'émission d'un rayonnement  $\gamma$ . Les rayonnements  $\gamma$  sont le type de rayonnements les plus pénétrants en émettant un rayonnement électromagnétique de très haute fréquence et donc très énergétique. Le rayonnement gamma est produit par la désexcitation d'un noyau atomique (le noyau ex-

ité est noté  $X^*$ ; équation (2.4) ). Lors de l'émission d'un rayonnement gamma, le nombre de protons et neutrons reste inchangé. Ils voyagent à la vitesse de la lumière dans l'air et peuvent être réduits de 30 % avec 6 cm de plomb.



### 2.1.3 Loi de décroissance radioactive

Les désintégrations ne dépendent pas des conditions extérieures et suivent une loi simple, statistique, prévisible et bien connue. L'activité est définie par le nombre de désintégration ( $N$ ) en fonction du temps ( $t$ ) (équation (2.5)). Cette activité est proportionnelle au nombre de noyaux présents ( $N$ ) et à la constante de désintégration ( $\lambda$ ).

$$A(t) = \frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (2.5)$$

Les isotopes parents se désintègrent en isotopes fils suivant une loi exponentielle et propre à chaque couple parent/fils. La concentration de noyaux père en fonction du temps suit donc une simple exponentielle décroissante (figure 2.2; équation (2.6)).

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.6)$$

avec

- $N_0$  : nombre de noyaux initial du radionucléide parent
- $N_t$  : nombre de noyaux restant après le temps  $t$
- $\lambda$  : période radioactive

Le temps de demi-vie est le temps qu'il faut à la moitié des isotopes parents pour se décomposer en isotopes fils (figure 2.2). Le temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) directement relié à la constante de décroissance radioactive (équation (2.7)).

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (2.7)$$

Lorsque l'activité du noyau père est supérieure à celles des noyaux fils, les activités des différents fils se mettent en équilibre avec celle du père : ils sont en équilibre séculaire. L'activité des différents fils ne dépend pas de la période de ces noyaux mais seulement de celle du noyau père.

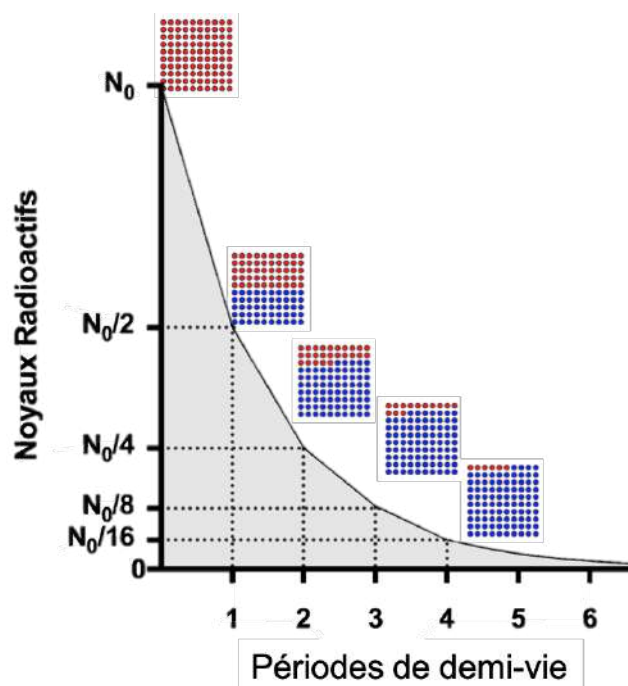


FIGURE 2.2 – Loi de décroissance radioactive. Les proportions de noyaux père (en rouge) et les noyaux fils (en bleu) sont représentés au cours du temps.

## 2.2 Radionucléides naturels

Les isotopes radioactifs, aussi appelés radionucléides, sont des horloges naturelles fournies par les chaînes de désintégrations des trois principaux radionucléides présents dans la croûte terrestre. Ces trois familles sont celles de l'uranium-238 ( $^{238}\text{U}$ ), l'uranium-235 ( $^{235}\text{U}$ ) et du thorium-232 ( $^{232}\text{Th}$ ) (figure 2.3). Les familles radioactives naturelles sont composées d'un chef de filiation l'uranium (U) ou le thorium (Th) qui font partie des actinides (figure 2.3). Leurs temps de demi-vie sont de plusieurs milliards d'années. Ces éléments donnent naissance à de nombreux autres radionucléides issus de désintégrations successives dont les périodes radioactives sont très variées (de quelques millisecondes à des milliards d'années) (figure 2.3). Ces désintégrations spontanées s'arrêtent lorsqu'elles donnent naissance à un élément stable, le plomb.

Dans ces chaînes de désintégrations, des radionucléides ont des propriétés géochimiques variées. Dans l'océan, l'U, Ra et Rn sont solubles et se désintègrent en isotopes ayant une forte affinité pour les particules tels que le thorium (Th), protactinium (Pa), polonium (Po), plomb (Pb) et in-

versement d'autres sont solubles, d'autres sont des gaz tels que le radon (Rn) (figure 2.3). Dans cette thèse, j'utilise deux radionucléides naturels le radium-226 ( $^{226}\text{Ra}$ ) et l'actinium-227 ( $^{227}\text{Ac}$ ) comme traceurs des masses d'eau, des apports externes et du mélange vertical dans l'Atlantique Nord.

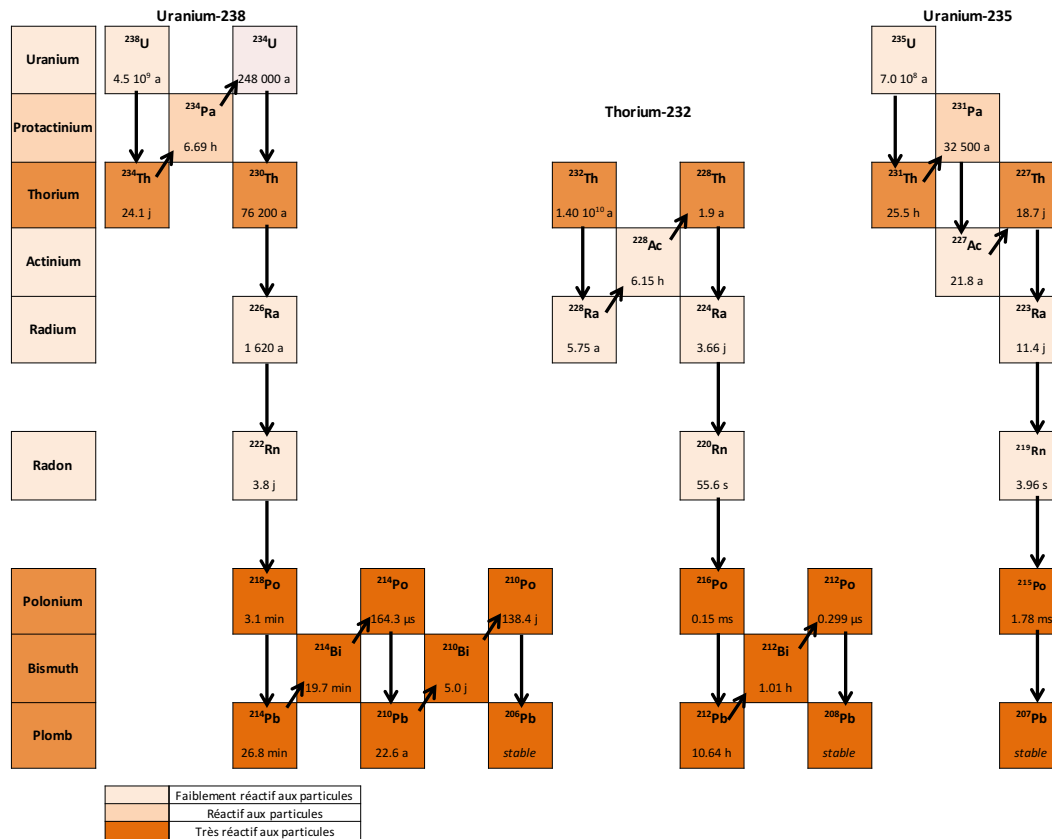


FIGURE 2.3 – Chaînes de désintégration du  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ . Les flèches diagonales représentent les désintégrations bêta ( $\beta$ ) et les flèches verticales les désintégrations alpha ( $\alpha$ ). Les périodes de demi-vie sont indiquées sous le radionucléide.

## 2.2.1 Le Radium

### 2.2.1.1 Généralités

Le radium est un métal alcalino-terreux, découvert par Marie et Pierre Curie en 1898. Marie Curie reçoit en 1911 le prix Nobel de chimie pour ses recherches sur le radium et le polonium. Le radium a un comportement proche des éléments du groupe 2 de la classification périodique : le béryllium (Be), le manganèse (Mg), le calcium (Ca), le strontium (Sr) et le baryum (Ba). Le radium existe principalement au degré d'oxydation +2 et se trouve donc sous la forme d'ion  $\text{Ra}^{2+}$  en solution. Le radium possède 34 isotopes dont aucun n'est stable et possède quatre isotopes qui sont naturels (tableau 2.1). Les autres isotopes sont créés artificiellement.

TABLEAU 2.1 – Isotopes naturels du radium et leurs temps de demi-vie associés

Isotopes	$^{224}\text{Ra}$	$^{223}\text{Ra}$	$^{228}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}$
t1/2	3,66 jours	11,435 jours	5,75 ans	1602 ans

### 2.2.1.2 Les différents isotopes naturel du radium et leurs distributions dans l'océan

Les isotopes naturels du radium sont des émetteurs de rayonnement  $\alpha$ ,  $\beta$  et/ou  $\gamma$  et permettent d'étudier des processus à court et long termes dans l'océan. Le radium est produit suite à la désintégration du thorium majoritairement dans les sédiments mais aussi dans la colonne d'eau (figure 2.4). Dans l'océan, le thorium est produit par la désintégration de l'uranium, il est présent directement dans la colonne d'eau (figure 2.4). Le thorium ayant une forte affinité pour les particules est adsorbé sur les particules puis est transporté vers le fond et il s'accumule lentement dans les sédiments. Ayant une affinité pour la phase dissoute le Ra, produit dans les sédiments, diffuse vers la colonne d'eau aux marges et dans l'océan profond. Les concentrations en radium sont donc généralement fortes près des sédiments, dans les décharges d'eaux douces en mer et les eaux de circulation à travers les sédiments et faibles dans l'océan ouvert. Les masses d'eau au contact de ces sédiments s'enrichissent en Ra. En connaissant les ratios des différents isotopes du radium de la source on peut chronométrer le temps écoulé depuis le dernier contact avec la source de Ra.

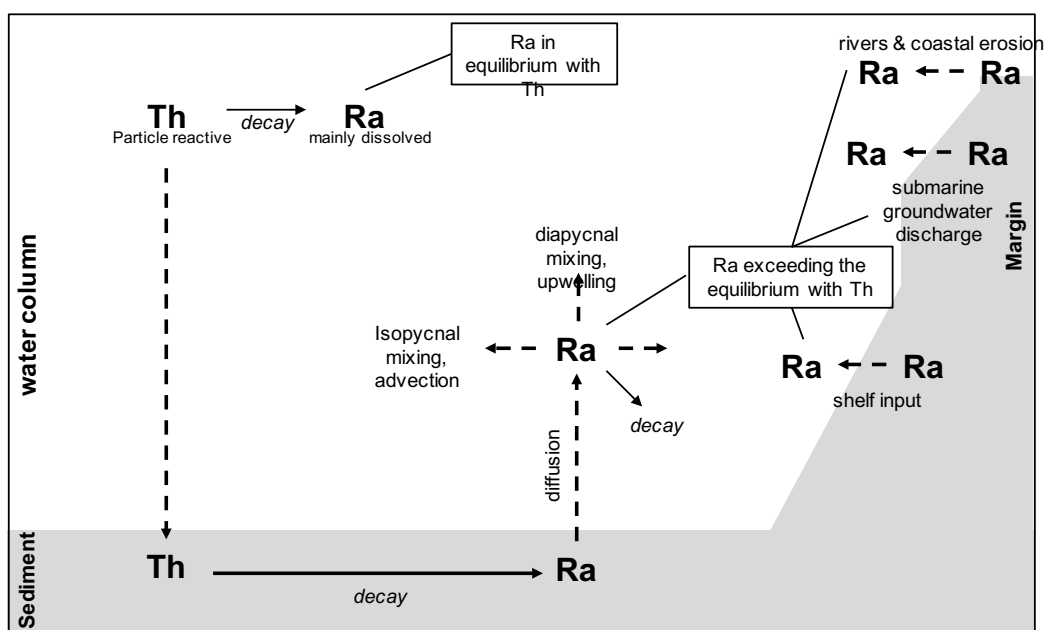


FIGURE 2.4 – Schéma des processus impliqués la distribution du Ra dans la colonne d'eau

Les isotopes  $^{224}\text{Ra}$  et  $^{223}\text{Ra}$ , en raison de leurs périodes de demi-vie courtes, restent dans l'océan environ 2 ou 3 semaines et 2 mois, respectivement. Ils sont détectés surtout au niveau des interfaces (sédiment, surface, marges...) et dans les cent premiers kilomètres au large dans la couche de mélange (figure 2.5 et figure 2.6) (Charette et al., 2007, 2015, Moore, 2000). Ces deux isotopes permettent de quantifier des flux de décharges d'eaux douces en mer et les eaux de circulation à travers les sédiments, d'estimer le temps de résidence en zone côtière, des transports horizontaux de la cote vers le large gradient (Bejannin et al., 2017, Charette et al., 2015, 2003, Hwang et al., 2005, Moore and de Oliveira, 2008, Tamborski et al., 2018).

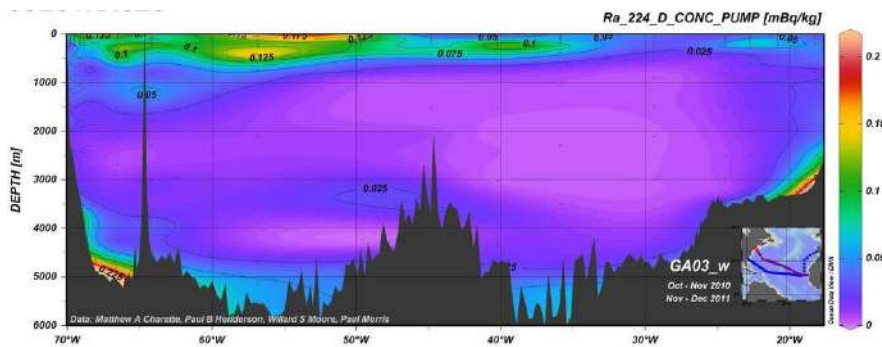


FIGURE 2.5 – Distribution du  $^{224}\text{Ra}$  (en  $\text{mBq kg}^{-1}$ ) le long de la section GA03 dans l'Atlantique Nord (Charette et al., 2015).

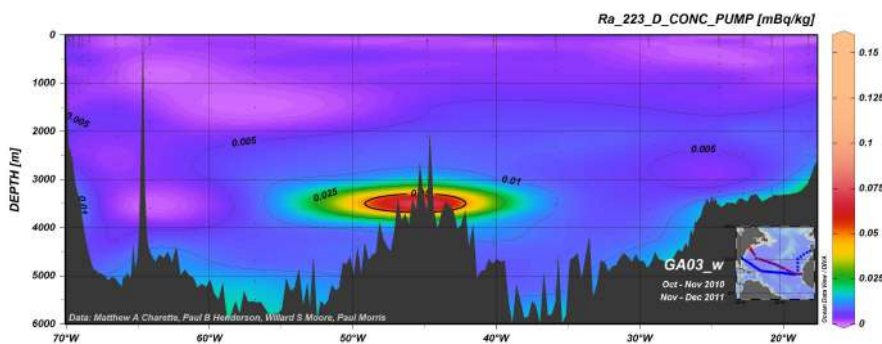


FIGURE 2.6 – Distribution du  $^{223}\text{Ra}$  (en  $\text{mBq kg}^{-1}$ ) le long de la section GA03 dans l'Atlantique Nord (Charette et al., 2015).

Le  $^{228}\text{Ra}$  a une période de demi-vie plus longue ce qui lui permet de rejoindre l'océan ouvert. Le  $^{228}\text{Ra}$  peut être mesuré jusqu'à environ 30 ans après sa diffusion des sédiments. Cependant, son activité n'est pas homogène dans l'océan à cause de sa période de demi-vie. Les activités de  $^{228}\text{Ra}$  dans l'océan sont de l'ordre de 0.5 à 12 dpm  $100\text{L}^{-1}$  (Kaufman et al., 1973, Kipp, 2018, Moore, 1969, Rutgers Van Der Loeff et al., 1995, Sanial et al., 2014, van Beek et al., 2010). Les plus fortes activités de  $^{228}\text{Ra}$  sont observées en surface en raison du transport en surface provenant des marges continentales, des rivières, des décharges d'eau douce et des eaux de recirculations dans les sédiments (figure 2.7). Les activités augmentent également près du fond c'est-à-dire près des sédiments profonds. Les flux de  $^{228}\text{Ra}$  des sources et, plus généralement, des marges continentales vers le large

peuvent être convertis en flux d'éléments traces tels que le fer (Moore and Shaw, 2008, Sanial et al., 2017). Le  $^{228}\text{Ra}$  permet aussi d'estimer des flux de décharges d'eaux douces en mer et les eaux de circulation à travers les sédiments (Kwon et al., 2014).

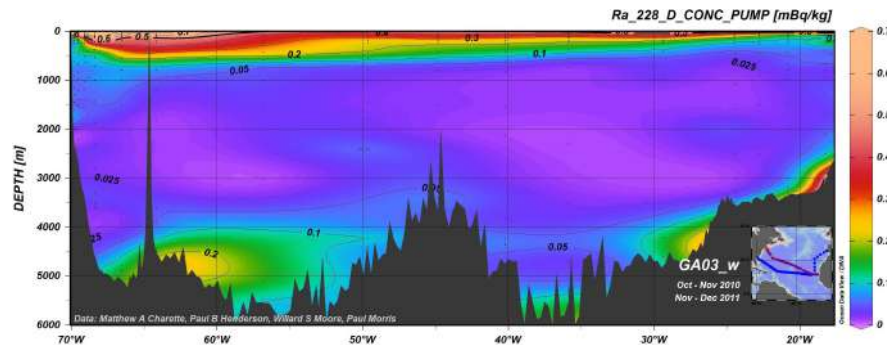


FIGURE 2.7 – Distribution du  $^{228}\text{Ra}$  (en  $\text{mBq kg}^{-1}$ ) le long de la section GA03 dans l'Atlantique Nord (Charette et al., 2015)

Le  $^{226}\text{Ra}$  a la période de demi-vie la plus longue. Les activités de  $^{226}\text{Ra}$  varient d'un bassin à un autre en fonction des masses d'eau et de leurs origines (figure 2.8). Les activités de  $^{226}\text{Ra}$  augmentent avec la profondeur, ce qui est principalement expliqué par la diffusion depuis les sédiments profonds (Broecker et al., 1970, 1976). Les eaux de fond se chargent en  $^{226}\text{Ra}$  le long du parcours de la circulation thermohaline entre l'Atlantique Nord et le Pacifique Nord. La circulation thermohaline joue donc un rôle important dans la distribution du  $^{226}\text{Ra}$  dans l'océan. Le temps de transit des eaux de l'Atlantique Nord au Pacifique Nord est d'environ 1000 ans (Broecker, 1991). Ce temps de transit est similaire à la période de demi-vie du  $^{226}\text{Ra}$  ( $t_{1/2}=1602$  ans) et en fait un potentiel traceur de cette circulation globale et des masses d'eaux. La diffusion des sédiments n'est pas homogène dans tous les bassins, elle est plus importante dans l'océan Pacifique que dans l'océan Atlantique (Broecker and Peng, 1982, Cochran and Krishnaswami, 1980). Ces variations sont expliquées principalement par des compositions de sédiments différentes d'un bassin à l'autre. L'influence de la production primaire, de l'export et de la reminéralisation et plus généralement du cycle des particules sur la distribution du  $^{226}\text{Ra}$  est mal connue. Dans cette thèse, le  $^{226}\text{Ra}$  est étudié dans l'Atlantique Nord (section GEOVIDE), il fait l'objet du chapitre 6.



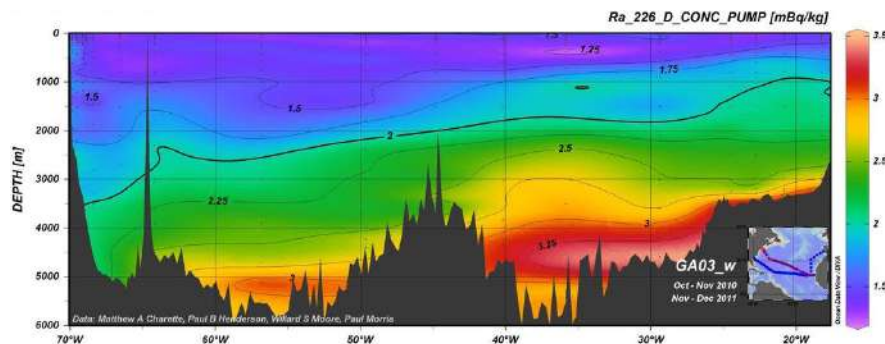


FIGURE 2.8 – Distribution du  $^{226}\text{Ra}$  (en  $\text{mBq kg}^{-1}$ ) le long de la section GA03 dans l'Atlantique Nord (Charette et al., 2015).

## 2.2.2 L'Actinium

L'actinium (Ac) est découvert en 1899 par André-Louis Debierne à Paris dans des résidus de pechblende (minéral radioactif qui représente le principal minerai d'uranium) d'où Marie et Pierre Curie avaient mis en évidence le radium l'année précédente Kirby (1971). Le Ac a des propriétés chimiques voisines de celles du lanthane (3ème groupe du tableau périodique). L'Ac est un actinide possédant 31 isotopes connus ( $^{206}\text{Ac}$  à  $^{236}\text{Ac}$ ). Aucun de ces isotopes n'est stable. Seul deux de ces isotopes sont présents naturellement le  $^{227}\text{Ac}$  et le  $^{228}\text{Ac}$ . Presque tout l'actinium présent naturellement est sous forme du  $^{227}\text{Ac}$ . Le  $^{228}\text{Ac}$ , avec sa période de demi-vie de 6,13 h, a des activités extrêmement faibles.

Le  $^{227}\text{Ac}$  ( $t_{1/2} = 21,8$  ans) est produit par la désintégration de son père le protactinium-231 ( $^{231}\text{Pa}$ ;  $t_{1/2} = 32\,760$  ans) lui-même produit à suite à la désintégration de l'uranium-235 ( $^{235}\text{U}$ ;  $t_{1/2} = 704\,108$  ans). La concentration de  $^{227}\text{Ac}$  dans l'océan est particulièrement faible, la quantité totale n'étant que de 37 mol, soit 8,4 kg (Geibert et al., 2008). En conséquence, très peu d'études basées sur l'utilisation de ce traceur ont été rapportées jusqu'à présent (Geibert et al., 2008, 2002, Geibert and Vöge, 2008, Kipp et al., 2015, Nozaki, 1984, 1993, Nozaki et al., 1998, 1990).

Dans l'océan, le  $^{235}\text{U}$  est constant dans l'espace et le temps en raison de son long temps de résidence (0,5 Ma; Ku et al. (1977)), conduisant à une production uniforme de  $^{231}\text{Pa}$  (figure 2.9). Une fois produit, le  $^{231}\text{Pa}$  en raison de son affinité pour les particules est majoritairement adsorbé sur les particules. Il est transporté vers le fond, puis s'accumule lentement dans les sédiments (Anderson et al. (1983); figure 2.9). Le  $^{231}\text{Pa}$  se désintègre en  $^{227}\text{Ac}$  dans la colonne d'eau et dans les sédiments. La désintégration du  $^{231}\text{Pa}$  en  $^{227}\text{Ac}$  dans les sédiments est suivie de la désorption du  $^{227}\text{Ac}$  en raison de sa plus grande solubilité (Anderson et al., 1983, Nozaki, 1984). Comme pour les isotopes du radium, ce processus entraîne la libération du  $^{227}\text{Ac}$  des sédiments vers la colonne

d'eau (Nozaki, 1984, Nozaki et al., 1990). Pour distinguer le  $^{227}\text{Ac}$  produit dans la colonne d'eau du  $^{227}\text{Ac}$  qui a diffusé des sédiments, le terme  $^{227}\text{Ac}$  en excès ( $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$ ) a été introduit (Nozaki, 1984) (figure 2.10). En supposant un état stationnaire, le  $^{227}\text{Ac}$  produit dans la colonne d'eau devrait être en équilibre avec le  $^{231}\text{Pa}$ . Par conséquent,  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  est défini par le  $^{227}\text{Ac}$  excédant l'équilibre avec  $^{231}\text{Pa}$ .  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  représente le  $^{227}\text{Ac}$  qui provient des sources extérieures comme la diffusion des sédiments qui est la principale source du  $^{227}\text{Ac}$  dans l'océan profond (Geibert et al., 2002, Nozaki, 1984, Nozaki et al., 1990). Cependant, les sources hydrothermales peuvent également constituer une source du  $^{227}\text{Ac}$  pour l'océan profond (Kipp et al., 2015). La distribution du  $^{227}\text{Ac}$  dans l'océan est principalement expliquée par le transport (mélange, advection et remontée d'eau) et sa désintégration en  $^{227}\text{Th}$ , qui réagit avec les particules. Le  $^{227}\text{Ac}$  est donc un traceur de mélange de l'océan profond et de la circulation profonde à l'échelle des bassins et/ou d'une centaine d'années (Geibert et al., 2002, Nozaki, 1984, Nozaki et al., 1990).

D'autres méthodes comme l'utilisation de l'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ) (Law et al., 2001) ou du  $^{222}\text{Rn}$  (Broecker et al., 1968) en tant que traceurs ou de profilers de microstructures (Robertson et al., 1995) ont permis de faire des estimations du mélange vertical de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  des  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ .

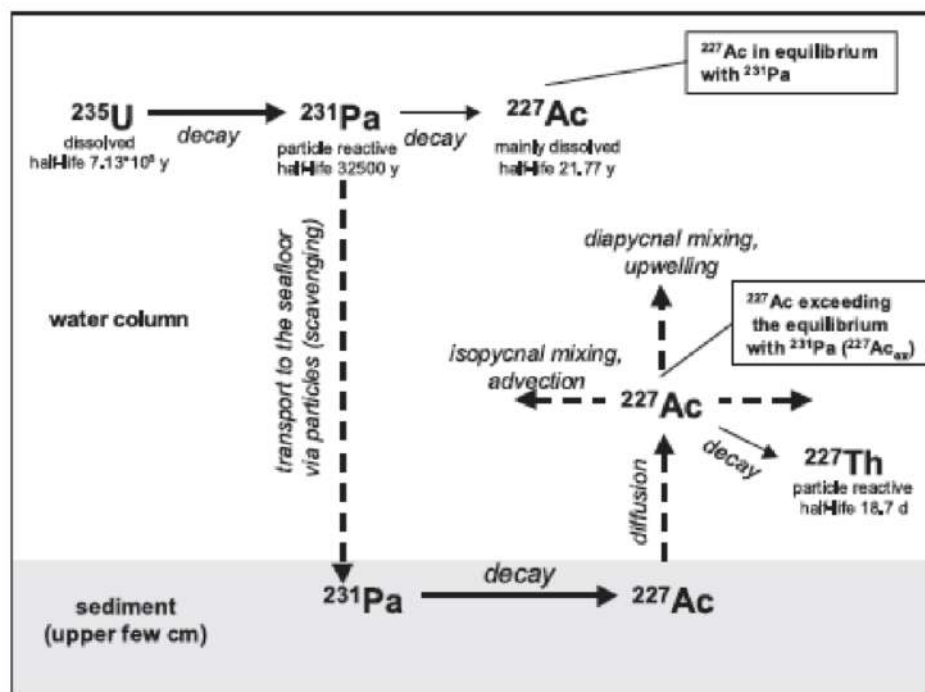
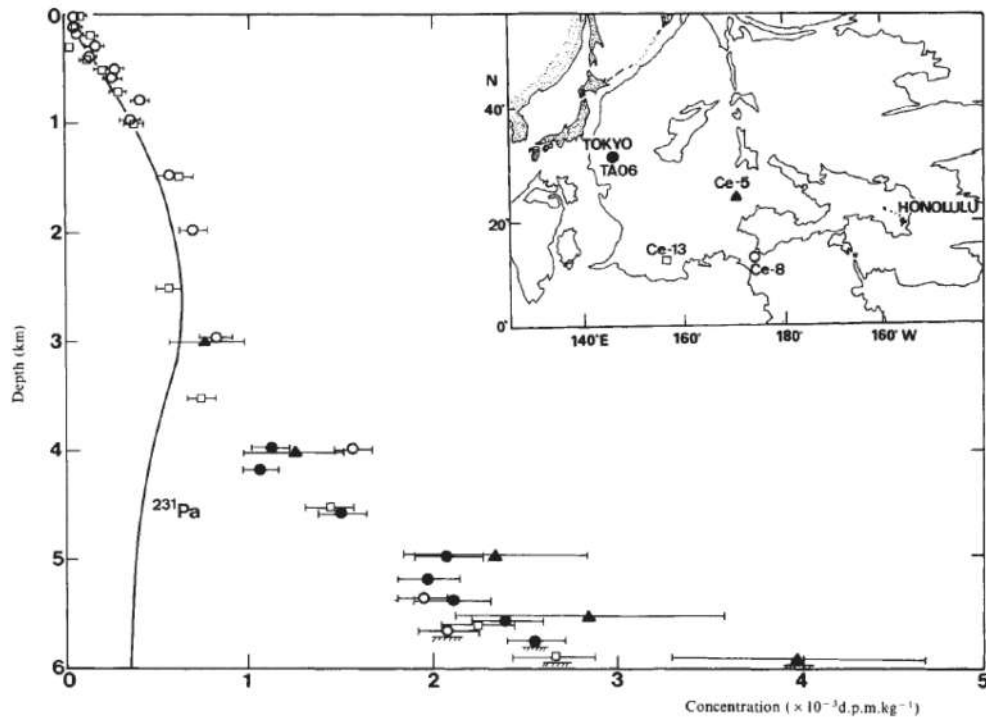


FIGURE 2.9 – Schéma des processus impliqués la distribution du  $^{227}\text{Ac}$  dans la colonne d'eau (Geibert et al., 2002).

FIGURE 2.10 – Profil de  $^{227}\text{Ac}$  dans le Pacifique (Nozaki, 1984).

## 2.2.3 Radionucléides cosmogéniques

### 2.2.3.1 Généralité

Les radionucléides cosmogéniques désignent l'ensemble des nucléides produits lors de réactions nucléaires induites par les particules issues des rayonnements cosmiques. Ils sont produits continuellement. Les rayonnements cosmiques sont modulés par le soleil et les vents solaires (Gosse and Phillips, 2001). Les rayonnements cosmiques interagissent avec des éléments stables et forment des radionucléides. Ce phénomène est appelé spallation. Ce processus a lieu principalement dans l'atmosphère supérieure et la troposphère inférieure, mais aussi à la surface de la Terre. La production de radionucléides est plus importante aux pôles qu'aux tropiques en raison du champ magnétique de la terre (Gosse and Phillips, 2001). Les radionucléides se dispersent à la surface des océans et continents par la pluie et les particules associées (Airey et al., 2012).

### 2.2.3.2 Béryllium

Le béryllium est un métal alcalino-terreux possédant 12 isotopes dont un seul stable, le béryllium-9. Tous les radioisotopes du béryllium sauf le béryllium-7 ( $^7\text{Be}$ ) et le béryllium-10 ( $^{10}\text{Be}$ ) ont des demi-vies courtes (inférieures à une minute) ce qui explique leur faible abondance. Le ( $^7\text{Be}$ ) et le

( $^{10}\text{Be}$ ) ont des demi-vies plus longues soit de 53,22 jours et 1.39 million d'années, respectivement (Tilley et al., 2002). Le  $^7\text{Be}$  et le  $^{10}\text{Be}$  sont produits à la suite d'une réaction nucléaire des rayonnements cosmiques dans l'atmosphère terrestre et l'hydrosphère. Le  $^7\text{Be}$  est ensuite apporté à la surface de l'océan par dépôts secs (aérosols) et humides (précipitations) (Kadko and Prospero, 2011).  $^7\text{Be}$  a un taux d'injection dans l'océan qui est de  $1.27 \text{ atoms cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$  ce qui est important comparé à sa production dans l'océan de  $6.0 \cdot 10^{-3} \text{ atoms cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$  (Lal, 2001). En surface, les concentrations sont de 20 à 900 dpm  $\text{m}^{-3}$  (Kadko et al., 2015, Kadko and Olson, 1996, Kadko and Prospero, 2011, Shelley et al., 2017, Silker et al., 1968). Grâce à sa source atmosphérique et sa période de demi-vie,  $^7\text{Be}$  peut être utilisé comme traceur pour les aérosols et les précipitations après leurs dépositions dans l'océan à une échelle de quelques mois (Andrews et al., 2008, Kadko et al., 2015, Shelley et al., 2017). En effet, la distribution du  $^7\text{Be}$  en surface et subsurface permet d'estimer des flux de dépôts du  $^7\text{Be}$ . En connaissant les proportions de  $^7\text{Be}$  et d'éléments traces dans les dépôts dans l'air, ces flux peuvent être convertis en flux d'élément traces (Cámara-Mor et al., 2011, Kadko et al., 2015, Kadko and Prospero, 2011, Shelley et al., 2017).



## Chapitre 3

# La région d'étude : l'Atlantique Nord subpolaire

### Sommaire

---

<b>3.1 L'Océan Atlantique Nord</b> . . . . .	<b>28</b>
<b>3.2 Le Projet GEOVIDE</b> . . . . .	<b>28</b>
3.2.1 Choix de la section GEOVIDE . . . . .	30
<b>3.3 Circulation et masses d'eau</b> . . . . .	<b>31</b>
3.3.1 Masses d'eaux de surface et de subsurface . . . . .	33
3.3.2 Masses d'eau intermédiaires . . . . .	35
3.3.3 Masses d'eau de débordement et masses d'eau profondes . . . . .	36
<b>3.4 Production, export et reminéralisation</b> . . . . .	<b>38</b>
<b>3.5 Sources et puits des TEIs</b> . . . . .	<b>40</b>
3.5.1 Aérosols . . . . .	40
3.5.2 Marges, sédiments et couches néphéloïdes . . . . .	41
3.5.3 Eaux douces : rivières, glace de mer et eaux météoriques . . . . .	42

---

### 3.1 L'Océan Atlantique Nord

L'océan Atlantique joue un rôle important dans le système climatique mondial. Il permet le transport de la chaleur et agit en tant que puits de CO<sub>2</sub> (Pérez et al., 2013, Sabine et al., 2004, Seager et al., 2002). Les processus liés à circulation thermohaline atlantique (AMOC) et à sa variabilité à long terme dans l'Atlantique Nord ont fait l'objet de recherches approfondies ces dernières décennies. Les études sont basées sur des observations et sur la modélisation des processus tels que les échanges de chaleur entre l'atmosphère et l'océan, les apports d'eau douce, les variations dans les processus de convection profonde, la formation des masses d'eau et sur le changement de l'intensité de l'AMOC (Kuhlbrodt et al., 2007, Rhein et al., 2011, Sarafanov et al., 2012). Ces études ont été menées dans principaux sites de formation et de modification des masses d'eau dans les mers du Labrador, du Groenland, et d'Irmingier. L'Atlantique Nord subpolaire est une des rares régions océaniques où un refroidissement significatif a été observé entre 1955 et 2010 alors que le reste de l'océan mondial se réchauffe globalement (Levitus et al., 2012). Il est de plus en plus évident que les variations de la dynamique de l'océan Atlantique Nord subpolaire, des mers nordiques et de l'Arctique sont étroitement liées à la variabilité de l'AMOC. Ces variations ont une forte influence sur les fluctuations climatiques sur des échelles de temps d'une décennie (Böning et al., 2006, Kuhlbrodt et al., 2007).

### 3.2 Le Projet GEOVIDE

Le projet GEOVIDE, porté par Géraldine Sarthou (LEMAR, France) et Pascale Lherminier, (LOPS, France) est dédié à étudier la distribution à large échelle des éléments traces et leurs isotopes (TEIs) dans l'Atlantique Nord subpolaire. La campagne GEOVIDE est composée de deux sections : une première section le long de la ligne OVIDE (Lisbonne, Portugal - Cap Farewell, Groenland) et une autre section traversant la mer du Labrador du Cap Farewell (Groenland) à St John's (Canada; figure 3.1). Cette section traverse différentes particularités topographiques et régions biogéochimiques. Soixante-dix-huit stations ont été échantillonnées du 15 mai au 30 juin 2014 (47 jours) à bord du N/O Pourquoi Pas? (figure 3.1).

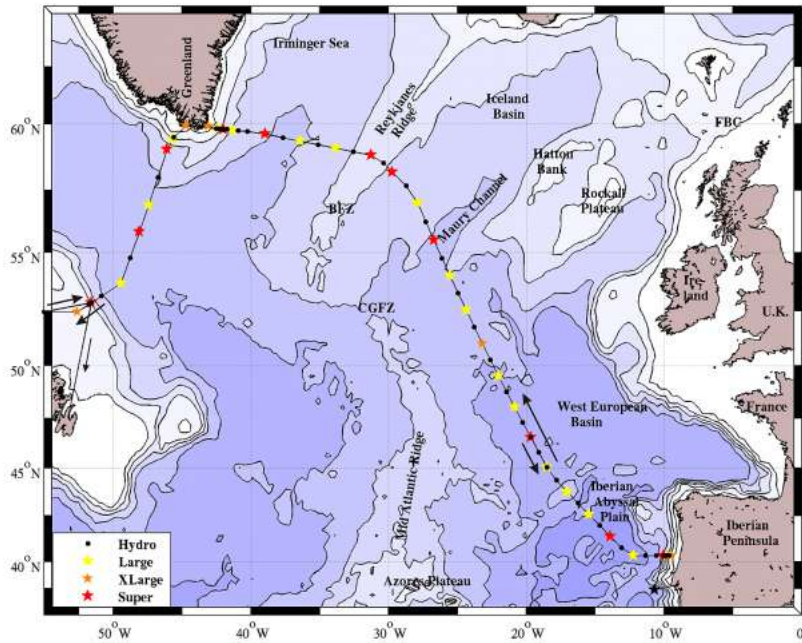


FIGURE 3.1 – Carte de la campagne GEOVIDE avec les différents types de stations.

La section GEOVIDE, aussi appelée GEOTRACES GA01, est une contribution importante au programme GEOTRACES. Elle complète les campagnes menées dans l'Atlantique Nord dans le cadre du programme GEOTRACES et en particulier les sections GA03 (US-GEOTRACES) et GA02 (Dutch GEOTRACES) (figure 3.2).

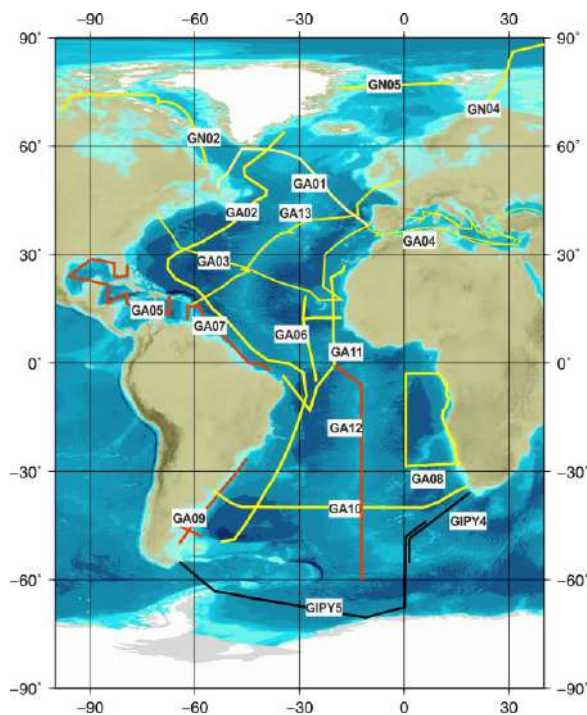


FIGURE 3.2 – Carte des sections du programme GEOTRACES dans l'Atlantique. En rouge : les sections planifiées. En jaune : les sections terminées. En noir : les sections complétées en tant que contribution GEO-TRACES à l'année polaire internationale. ([www.geotraces.org](http://www.geotraces.org))



### 3.2.1 Choix de la section GEOVIDE

La section GEOVIDE a été choisie pour différentes raisons :

1. L'Atlantique Nord subpolaire a été la cible de nombreux projets et a été largement échantillonné lors de diverses campagnes océanographiques. Tous les deux ans, l'été depuis 2002, le projet OVIDE (Observatoire de la Variabilité Interannuelle à Décennale en Atlantique Nord) contribue à l'observation de la circulation et des masses d'eau dans l'Atlantique Nord. Pendant OVIDE, les courants, les masses d'eau, les différentes provinces géochimiques ont été identifiés et localisés. Le cycle du carbone a aussi été étudié lors des précédentes campagnes OVIDE. Ces différentes caractéristiques étudiées pendant le projet OVIDE a aidé à déterminer la distribution géographique optimale de l'échantillonnage des TEIs pour GEOVIDE. En plus de la section OVIDE, la section en mer du labrador est une opportunité unique d'étudier la propagation des anomalies de température, salinité et TEIs le long des courants du gyre subpolair et d'étudier la formation de l'eau la mer du labrador (LSW) une des composante majeure de l'AMOC.
2. L'Atlantique Nord subpolaire présente les plus importants taux de stockage de CO<sub>2</sub> de tous les océans (Khatiwala et al., 2013). La campagne GEOVIDE a pour but de mieux comprendre ce qui contrôle la production et l'export dans cette région et d'évaluer le rôle des TEIs sur ces processus. Dans l'Atlantique Nord, des blooms phytoplanctoniques importants ont lieu au printemps en réponse à des upwellings ou à la destratification de la colonne d'eau (Bury et al., 2001, Henson et al., 2009, Savidge et al., 1995). Ces blooms importants impliquent une forte production primaire, export de carbone et de TEIs vers l'océan profond. Ces blooms phytoplanctoniques jouent donc un rôle important dans les cycles internes des TEIs.
3. Ce projet permet d'étudier les différentes sources des TEIs aux interfaces de l'océan telles que l'atmosphère (poussière, apport anthropogénique) et les marges (Ibériques, du Groenland et du labrador). Les apports atmosphériques sont des sources importantes de TEIs pour l'Océan Atlantique Nord dues aux émissions anthropogéniques principalement d'Europe et les poussières minérales des régions arides d'Afrique du Nord (Duce et al., 2008, Jickells et al., 2005).

### 3.3 Circulation et masses d'eau

La section GEOVIDE traverse différentes particularités topographiques telles que les marges ibérique, du Groenland et de Terre Neuve, différents bassins tels que le bassin d'Europe occidentale, d'Islande, d'Irminger ou du Labrador, mais aussi la dorsale de Reykjanes (figure 3.3). Les différentes masses d'eau traversant la section GEOVIDE sont listées dans le tableau 3.1 et schématisées dans la figure 3.3. Leurs contributions respectives le long de la section a été quantifiées grâce à une analyse multiparamètres optimale (Optimum multiparameter analysis (OMP))(García-Ibáñez et al., 2018). Le diagramme potentiel température potentielle-salinité pour toutes les stations de la section GEOVIDE ainsi que les différentes caractéristiques des masses d'eau utilisées dans l'analyse OMP sont représentés sur la figure 3.4 et dans le tableau 3.2. Les différentes masses d'eau présentes le long de la section GEOVIDE sont décrites ci-dessous.

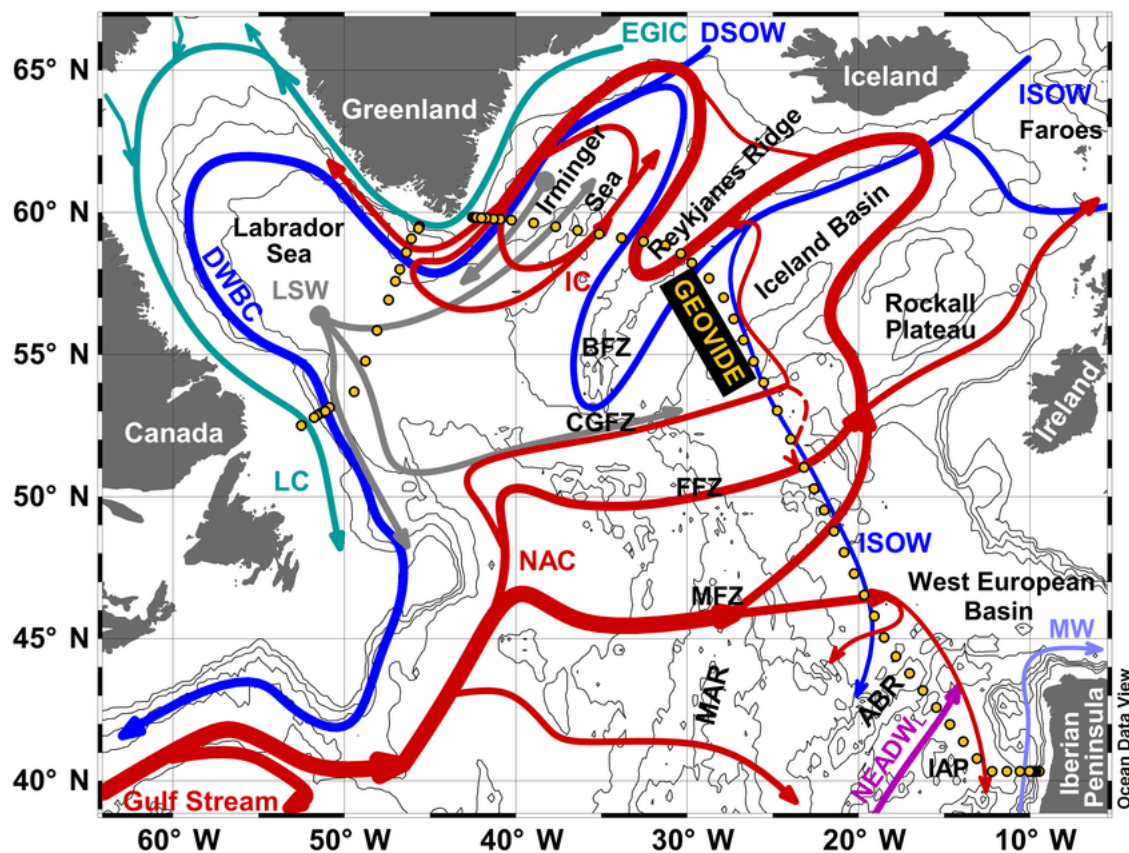


FIGURE 3.3 – Carte illustrant les principaux courants et parcours des masses d'eau dans l'Atlantique Nord (García-Ibáñez et al., 2018). Les points jaunes représentent les différentes stations échantillonnées lors de la campagne GEOVIDE.

TABLEAU 3.1 – Liste des masses d'eau observées le long de la section GEOVIDE et de leurs acronymes.

Acronyme	Anglais	Français
ENACW <sub>16</sub>	East North Atlantic Central Water of 16°C	Eau Centrale Nord Est Atlantique à 16°C
ENACW <sub>12</sub>	East North Atlantic Central Water of 14°C	Eau Centrale Nord Est Atlantique à 14°C
SPMW <sub>8</sub>	Subpolar Mode Water of 8°C	Eau modale subpolaire à 8°C
SPMW <sub>7</sub>	Subpolar Mode Water of 7°C	Eau modale subpolaire à 6°C
IrSPMW	Irminger Sea Subpolar Mode Water	Eau modale subpolaire de la mer d'Irminger
LSW	Labrador Sea Water	Eau de la Mer de Labrador
SAIW <sub>6</sub>	Subarctic Intermediate Water of 6 °C	Eau intermédiaire subarctique à 6°C
SAIW <sub>4</sub>	Subarctic Intermediate Water of 4°C	Eau intermédiaire subarctique à 4°C
MW	Mediterranean Water	Eau méditerranéenne
ISOW	Iceland–Scotland Overflow Water	Eau de Débordement Islande-Ecosse
DSOW	Denmark Strait Overflow Water	Eau de Débordement du Détroit du Danemark
PIW	Polar Intermediate Water	Eau Polaire Intermédiaire
NEADW <sub>U</sub>	North±East Atlantic Deep Water upper	Eau Nord±Est profonde Atlantique supérieure
NEADW <sub>L</sub>	North-East Atlantic Deep Water lower	Eau Nord-Est profonde Atlantique inférieure
IcSPMW	Iceland Subpolar Mode Water	L'eau modale subpolaire d'Islande

TABLEAU 3.2 – Propriétés caractérisant les différentes masses d'eau type

Masse d'eau	Tpot °C	S	O <sub>2</sub> μmol kg <sup>-1</sup>	Si(OH) <sub>4</sub> μmol kg <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> μmol kg <sup>-1</sup>
ENACW <sub>16</sub>	16.0 ± 0.6	36.20 ± 0.06	246 ± 7	1.87 ± 0.12	0.00 ± 0.15
ENACW <sub>12</sub>	12.3 ± 0.6	35.66 ± 0.06	251 ± 8	1.3 ± 0.9	8.0 ± 1.1
SPMW <sub>8</sub>	8.0 ± 0.6	35.23 ± 0.06	289 ± 9	2.7 ± 1.9	11.4 ± 1.3
SPMW <sub>7</sub>	7.1 ± 0.6	35.16 ± 0.06	280 ± 8	5.20 ± 0.15	12.83 ± 0.15
IrSPMW	5.0 ± 0.6	35.01 ± 0.06	310 ± 9	5.9 ± 0.4	14.1 ± 0.4
LSW	3.40 ± 0.4	34.86 ± 0.01	307 ± 9	6.9 ± 0.7	14.8 ± 0.7
SAIW <sub>6</sub>	6.0 ± 0.5	34.70 - 0.03	297 ± 9	6.0 ± 2.4	13.3 ± 1.2
SAIW <sub>4</sub>	4.5 ± 0.5	34.80 ± 0.03	290 ± 9	0.0 ± 2.4	0.0 ± 1.2
MW	11.7 ± 0.2	36.50 ± 0.07	190 ± 6	6.30 ± 0.15	13.2 ± 0.2
ISOW	2.7 ± 0.1	35.00 ± 0.02	294 ± 9	11.8 ± 0.9	14.0 ± 0.6
DSOW	1.30 ± 0.2	34.905 ± 0.01	314 ± 9	7.0 ± 0.5	12.9 ± 0.8
PIW	0.0 ± 0.2	34.65 ± 0.03	320 ± 10	8.4 ± 2.5	13.4 ± 1.2
NEADW <sub>U</sub>	2.5 ± 0.5	34.940 ± 0.07	274 ± 8	29.4 ± 0.6	18.1 ± 0.5
NEADW <sub>L</sub>	1.98 ± 0.03	34.895 ± 0.003	252 ± 8	48.0 ± 0.3	22.0 ± 0.5

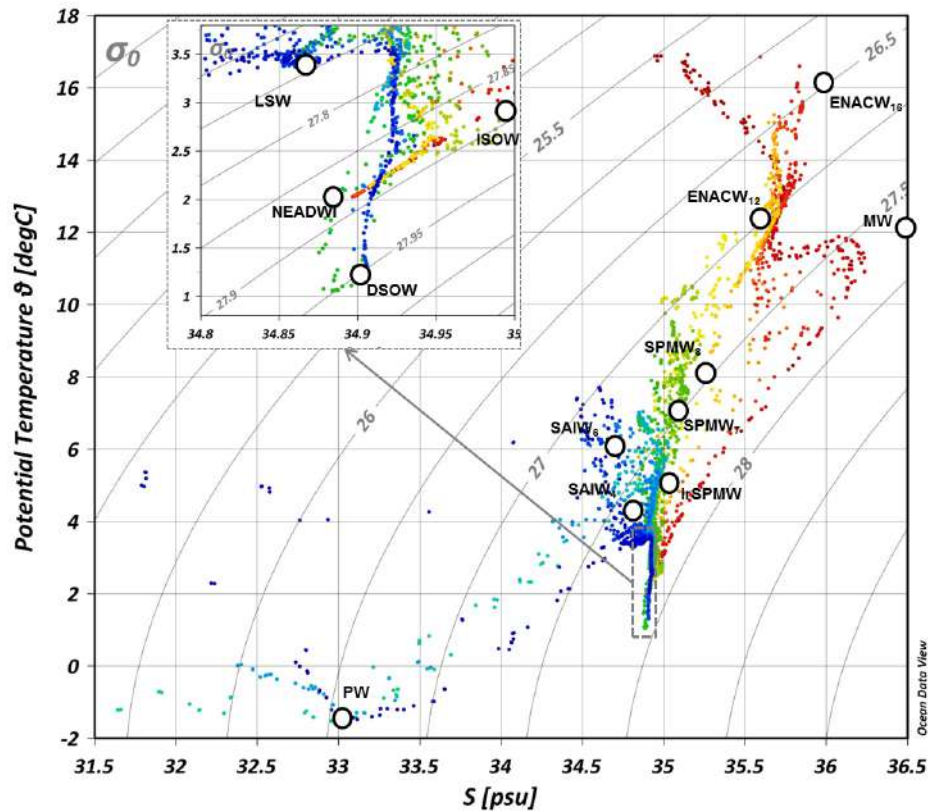


FIGURE 3.4 – Diagramme de température potentielle-salinité — incluant un zoom pour les eaux de fond — des échantillons d'eau de la section GEOVIDE (points colorés). Les propriétés des masses d'eau (basées sur García-Ibáñez et al., 2017) utilisées dans l'analyse multiparamètres optimale (OMP) sont rapportées avec les cercles blancs. Les isopycniques sont également tracées (densité potentielle référencée à 0 dbar).

### 3.3.1 Masses d'eaux de surface et de subsurface

Trois masses d'eau principales sont situées en surface et subsurface de la section GEOVIDE, c'est-à-dire à des profondeurs inférieures à 1000 m (figure 3.6). D'abord, les eaux centrales (Central Waters) occupent la partie supérieure de l'est de la section, de la péninsule ibérique à la dorsale Reykjanes (Station 1 à 26). Leurs distributions sont associées à la circulation du courant nord-atlantique (North Atlantic Current, NAC; figure 3.6). Le NAC transporte des eaux chaudes et salées vers le nord, reliant ainsi les latitudes subtropicales aux latitudes subpolaires. Le NAC constitue la couche supérieure de la circulation thermohaline atlantique (Atlantic Meridional Overturning Circulation, AMOC) dans le gyre subpolaire de l'Atlantique Nord. Le NAC circule vers l'est depuis les Grands Bancs de Terre-Neuve (Grand Banks of Newfoundland) puis se divise en quatre branches au niveau de la dorsale médio-atlantique (Mid-Atlantic Ridge, MAR) tout en intégrant des masses d'eau locales. À l'ouest de la MAR, les deux branches nord du NAC circulent vers le nord dans le bassin d'Islande, le plateau de Rockall et le fossé de Rockall, tandis que les deux branches sud s'écoulent vers le sud dans le bassin de l'Europe occidentale (Western European Basin; figure 3.1).

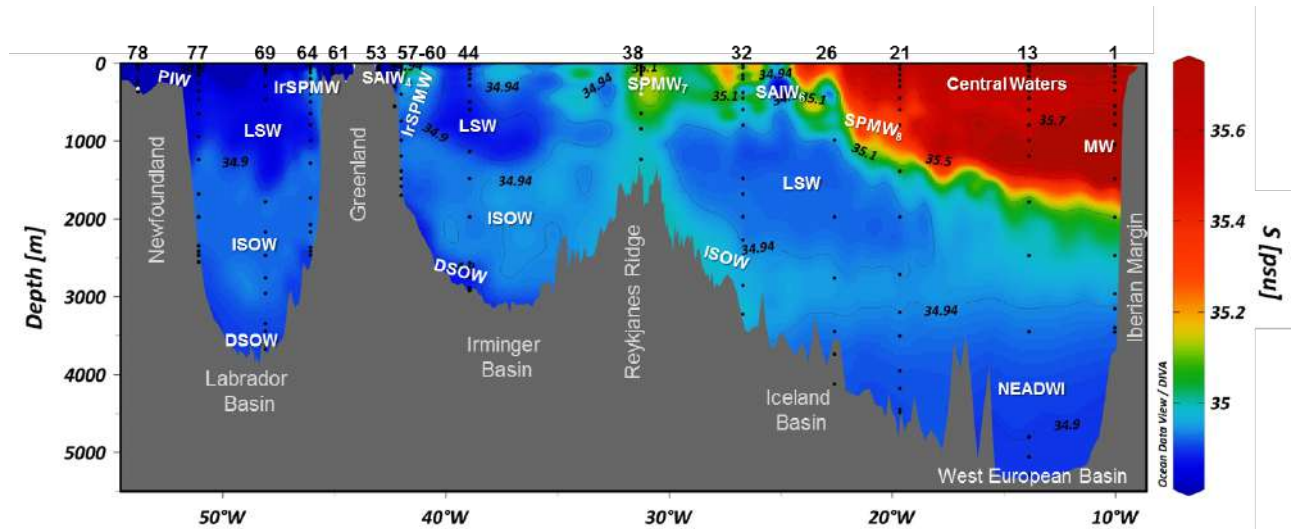


FIGURE 3.5 – Distribution de la salinité (données CTD) le long de la section GEOVIDE. Les différentes masses d'eau sont également rapportées, suivant García-Ibáñez et al. (2018). Les numéros de station se trouvent en haut de la figure. Les profondeurs d'échantillonnage pour le  $^{226}\text{Ra}$  sont indiquées pour chaque profil vertical (points noirs).

Les eaux centrales peuvent être identifiées par leurs températures potentielles les plus élevées de la section GEOVIDE et sont représentées par deux sous masses d'eau appelées les eaux centrales nord-est atlantiques (East North Atlantic Central Water; ENACW16 and ENACW12). Ce sont les eaux les plus chaudes observées le long de la section : la première ENACW16 peut être identifiée avec une température potentielle de  $16^\circ\text{C}$  tandis que la seconde ENACW12, peut être identifiée avec une température potentielle de  $12,3^\circ\text{C}$  (figure 3.4).

Ensuite, une partie des eaux centrales transportées par le NAC recircule vers le bassin d'Islande et la mer d'Irminger. Cela conduit à la formation d'eaux modales subpolaires par mélange et refroidissement dans le gyre subpolaire (Lacan and Jeandel, 2004, McCartney, 1992). L'eau modale subpolaire d'Islande (Iceland Subpolar Mode Water, IcSPMW) formée dans le bassin d'Islande est située au-dessus de la dorsale de Reykjanes le long de la section GEOVIDE (Station 32 et 38; figure 3.5). L'IcSPMW est décrite par deux sous masses d'eau la SPMW8 et la SPMW7 qui se distinguent par leurs températures potentielles de  $7,0^\circ\text{C}$  et  $8,0^\circ\text{C}$  (figure 3.4). Une fois formée l'IcSPMW suit le courant d'Irminger (IC; figure 3.6). Enfin, l'eau modale subpolaire d'Irminger (Irminger Subpolar Mode Water, IrSPMW) est le résultat de la transformation des eaux centrales et de l'IcSPMW, et est formée au nord-ouest de la mer d'Irminger (Krauss, 1995). L'IrSPMW est située près du Groenland (Stations 53, 57 et 60; figure 3.5; (García-Ibáñez et al. (2015), Lacan and Jeandel (2004), Read (2000)).



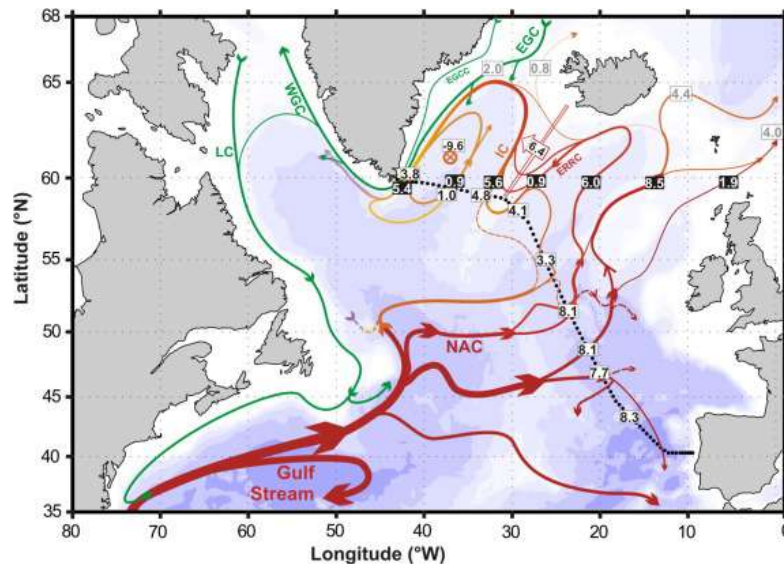


FIGURE 3.6 – Carte illustrant les courants de surface dans l’Atlantique Nord. Les tirets noirs représentent la section OVIDE (Daniault et al., 2016)

### 3.3.2 Masses d’eau intermédiaires

L’eau intermédiaire subarctique (Subarctic Intermediate Water, SAIW) est issue du courant du Labrador (Labrador Current, LC; figure 3.5; Read, 2000). La SAIW est associée à l’advection des eaux du bassin du Labrador dans le NAC qui subducte sous les eaux centrales à environ 600 m (figure 3.5). Les faibles salinités (34,8 et 34,7) et les températures potentielles de 4,5 °C et 6 °C sont représentatives des deux sous masses d’eau de la SAIW, la SAIW<sub>4</sub> et la SAIW<sub>6</sub>, respectivement (figure 3.4). Autour du plateau de Rockall, la SAIW recouvre l’Eau Méditerranéenne (Mediterranean Water, MW). La MW entre dans l’Atlantique Nord par le détroit de Gibraltar et s’écoule vers le nord en s’étendant vers l’ouest (figure 3.7). La MW peut être identifiée dans le bassin d’Europe occidentale à environ 1200 m (Stations 1 et 13) avec une salinité de 36,5 (García-Ibáñez et al., 2015). L’eau de la mer du Labrador (Labrador Sea Water, LSW) est localisée à différents endroits et différentes profondeurs le long de la section GEOVIDE (figure 3.5). La LSW est formée par le processus de convection profonde suite à un refroidissement progressif en hiver. La LSW peut être caractérisée par un minimum de salinité (34,87) et une faible température potentielle (3 °C; figure 3.4). La LSW contribue à la stratification de l’intérieur de l’Atlantique Nord et de ses courants de bord. La LSW se propage à des profondeurs intermédiaires dans les trois bassins différents de la section GEOVIDE. Les trois branches sont (i) vers le nord dans la mer d’Irminger (station 44) (ii) vers l’est sur la MAR, à travers la zone de fracture de Charlie-Gibbs, puis vers le nord dans le bassin d’Islande (station 32) et vers l’est dans le bassin d’Europe occidentale (station 21 et 26), et (iii) vers l’équateur comme la composante supérieure de l’eau profonde nord-atlantique (North Atlantic Deep Water,

NADW) dans le courant de bord ouest (Deep Western Boundary Current, DWBC), qui constitue la branche inférieure de l'AMOC (figure 3.7). Le long de ce parcours, la LSW se mélange avec les eaux sous et sus-jacentes et devient plus chaude et plus salée (Lazier, 1973).

L'Eau polaire intermédiaire (Polar Intermediate Water, PIW) se caractérise par une très faible salinité (34,9) et une faible température potentielle (inférieur à 2 °C) provenant de la pente du Groenland. La PIW est injectée épisodiquement dans la mer d'Irminger et provient de l'océan Arctique ou du plateau continental du Groenland (Falina et al. (2012), Jenkins et al. (2015), Rudels et al. (2002) .

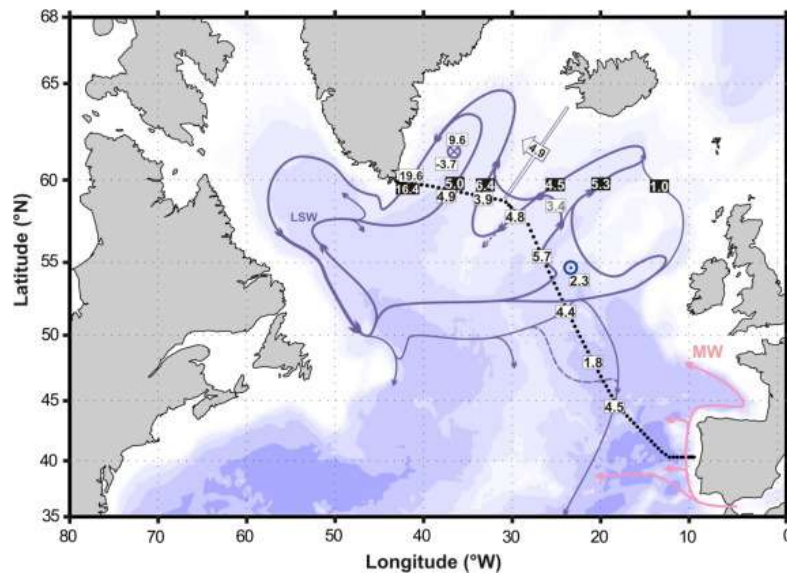


FIGURE 3.7 – Carte illustrant les courants aux profondeurs intermédiaires dans l'Atlantique Nord. Les tirets noirs représentent la section OVIDE (Daniault et al., 2016).

### 3.3.3 Masses d'eau de débordement et masses d'eau profondes

L'Eau de débordement Islande-Écosse (Iceland-Scotland outflow Water, ISOW) provient de la ride Islande-Écosse et entraîne la SPMW et LSW (figure 3.8). L'ISOW est la plus salée des eaux denses avec une salinité de 34,98 et une température potentielle de 2,6 °C (van Aken and Becker (1996), figure 3.4). L'ISOW est identifiée aux stations situées sur le flanc oriental de la dorsale de Reykjanes (stations 32 et 38) ainsi que près du Groenland (stations 60 et 64) à des profondeurs importantes (2000-3500 m; figure 3.5). Les eaux de débordement provenant du détroit du Danemark se mélangent avec la SPMW (flèches vertes sur la figure 3.8) et la LSW en allant vers le sud dans la mer d'Irminger et forment l'eau de débordement du détroit du Danemark (Denmark Strait Overflow Water, DSOW) la plus dense de toutes (Read, 2000, Yashayaev and Dickson, 2008) (figure 3.7). La

DSOW est située à l'extrémité nord de la mer d'Irminger (station 44) et occupe la partie la plus profonde du talus continental du Groenland (stations 69 et 77; figure 3.5). Au fond, la DSOW est facilement identifiée par une température potentielle minimale de 1,3 °C (figure 3.4). La DSOW forme la partie inférieure de la NADW.

Dans l'océan Austral, l'Eau de Fond Antarctique (Antarctic Bottom Water, AABW) est formée par convection profonde des eaux de surface en hiver. L'AABW s'écoule vers le nord dans le bassin ouest de l'Atlantique. Ensuite, l'AABW traverse la dorsale médio-atlantique au niveau de l'équateur à la zone de fracture de Vema-Romanche puis se transforme en l'eau de fond atlantique nord-est inférieure (North-East Deep Water lower, NEADW<sub>l</sub>). La NEADW<sub>l</sub> est située au fond du bassin de l'Europe de l'Ouest (stations 1 à 26 de la figure 3.5) avec une salinité moyenne de 34,895 et une température potentielle de 1,98 °C (figure 3.4). La NEADW<sub>l</sub> est modifiée dans le fossé de Rockall et rencontre ISOW dans le bassin d'Islande (McCartney, 1992, Schmitz and McCartney, 1993, van Aken, 2000). Ce mélange donne la partie centrale de la NADW.

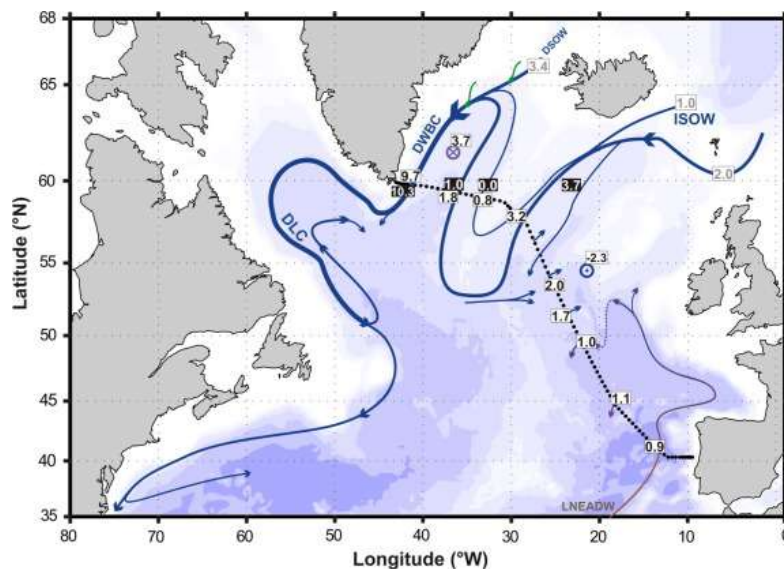


FIGURE 3.8 – Carte illustrant les courants de fond dans l'Atlantique Nord. Les tirets noirs représentent la section OVIDE (Daniault et al., 2016).



### 3.4 Production, export et reminéralisation

À l'échelle du globe, la production primaire dans les régions côtières et subarctiques représente environ 50 % de la productivité globale des océans et plus de 80 % des flux de matière organique vers les fonds marins (Berger et al., 1989, Wassmann, 1990). Les blooms phytoplanctoniques ont lieu au printemps et évoluent vers le nord d'avril à juin. Dans l'Atlantique Nord subarctique en hiver, la couche de mélange est profonde et la lumière est peu disponible, ce qui ne permet pas l'initiation des blooms. Cependant, le mélange hivernal permet d'exposer les fortes concentrations d'éléments nutritifs dans les couches supérieures à la lumière lorsque l'éclairement énergétique et la longueur du jour augmentent au printemps (Sverdrup, 1957). La variabilité interannuelle du moment et de l'ampleur de la prolifération se produit en fonction des conditions de mélange hivernales Henson et al. (2009). Après le bloom de printemps, la production primaire devient fragmentée, à la fois dans l'espace et dans le temps, et cette hétérogénéité est mal comprise (Dutkiewicz et al., 2001). Une production primaire importante a été observée le long du Gulf Stream et autour des Grands Bancs de Terre-Neuve dans l'Atlantique Nord (Hitchcock et al., 1987, Taylor and Ferrari, 2011). Dans l'Atlantique Nord, les blooms sont initialement dominés par les diatomées, puis par des petits flagellés une fois que les diatomées ont épuisé le silicium dissous dans les eaux de surface (Leblanc et al., 2009, Lochte et al., 1993). De tels blooms de diatomées entraînent un export important d'agrégats de phytodétritus qui chutent rapidement (Honjo and Manganini, 2003, Lampitt, 1985). La production primaire, les communautés phytoplanctoniques, l'export et la reminéralisation, impactent la distribution des TEIs dans l'océan. D'un point de vue biogéochimique, la zone d'étude peut être divisée en 3 provinces (figure 3.9) (Longhurst et al., 1995) :

- L'Atlantique Nord Subtropical Est : NAST
- Le Drift Nord Atlantique : NADR
- L'Atlantique Arctique : ARCT

L'évolution des concentrations en chlorophylle a (Chl a) à partir d'images satellitaires montre les blooms le long de la section GEOVIDE dans les différentes zones NAST, NADR et ARCT (figure 3.9).

La province NAST a été échantillonnée en mai (2014) pendant une période de post bloom (figure 3.9). La communauté phytoplanctonique dominante est les cyanobactéries (Lemaitre et al., 2018b, Tonnard, in prep). La marge ibérique et le bassin européen ouest sont donc des zones de fixation de diazote ( $N_2$ ), ce qui est certainement dû à la faible disponibilité en azote résultante

des conditions post-blooms et des faibles apports du Tage en azote (Fonseca-Batista et al., 2018, Tonnard et al, in prep). Dans cette zone, l'export et la reminéralisation sont faibles. La province NADR a été échantillonnée fin mai — début juin 2014 ; la présence de blooms phytoplanctoniques en surface est visible sur la figure 3.9. Les productions primaires et l'export les plus importants le long de la section ont été mesurés en mer d'Irminger et dans le bassin d'Islande (Lemaitre et al., 2018a). Cette province est dominée par les diatomées (Tonnard et al, in prep).

La province ARCT a été échantillonnée exclusivement en juin 2014 après d'importants blooms phytoplanctoniques qui se sont développés en mer du Labrador le mois précédent (figure 3.9). Les taux d'export les plus importants ont été mesurés dans cette zone (Lemaitre et al., 2018a,b) ; figure 3.10). En mer d'Irminger, de fortes concentrations en particules sont observées sur toute la colonne d'eau (figure 3.12) ce qui s'explique par un export important de particules de la surface vers le fond (figure 3.9). La province ARCT est également caractérisée par la formation d'eau profonde par convection (LSW), générant un transport plus important de matière organique vers les profondeurs océaniques, entraînant une plus grande reminéralisation (Lemaitre et al., 2018a).

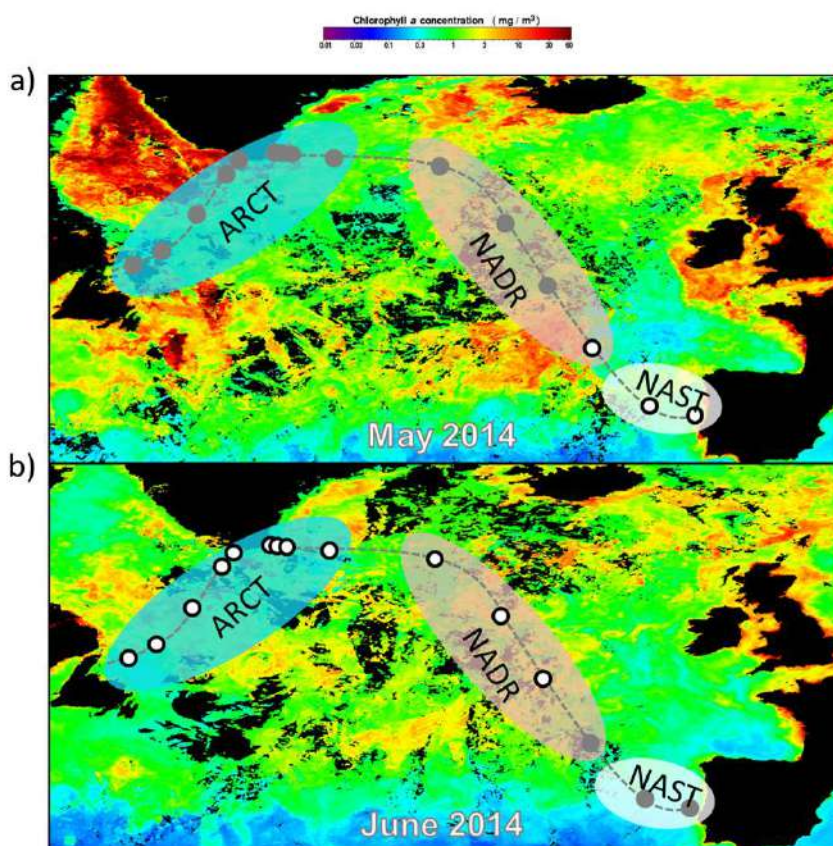


FIGURE 3.9 – Concentrations de chlorophylle-a à partir d'images satellitaires (MODIS Aqua sur <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov>), en mg m<sup>-3</sup> pendant GEOVIDE en (a) mai 2014 et (b) en juin 2014. La ligne en pointillés indique l'emplacement de la section GEOVIDE. Les stations étudiées dans ce travail sont indiquées par des points. Les points blancs indiquent les stations étudiées au cours du mois correspondant à l'image satellitaires.

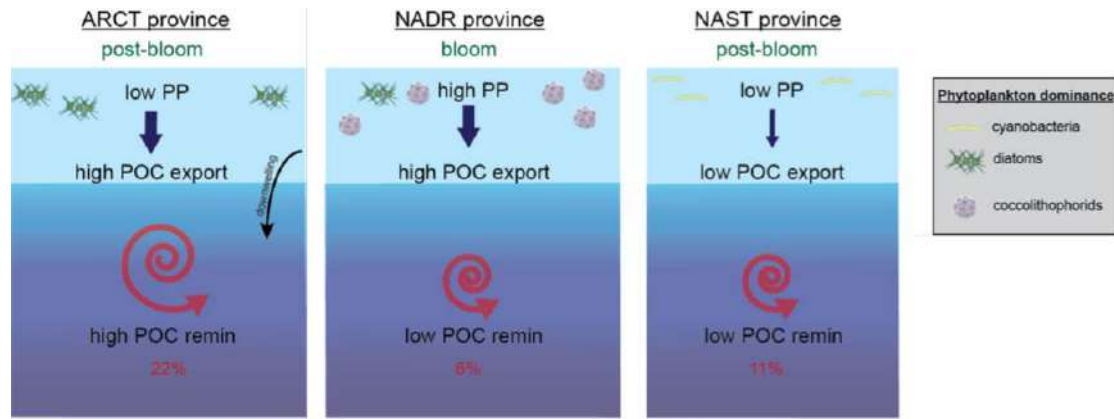


FIGURE 3.10 – Schéma global de la pompe biologique pendant GEOVIDE dans les provinces NAST, NADR et ARCT. Les communautés phytoplanplanctoniques dominantes et le stade des blooms sont également indiqués. Les chiffres rouges représentent le rapport entre les flux de reminéralisation mésopélagique et la production primaire et indiquent la proportion de production primaire reminéralisée à travers la couche mésopélagique. Schéma de Lemaitre et al., (2018b)

### 3.5 Sources et puits des TEIs

#### 3.5.1 Aérosols

Les dépôts atmosphériques sont des sources importantes d'éléments traces à l'océan global. Les apports atmosphériques impactent les communautés et les dynamiques phytoplanctoniques. Par exemple, le flux d'apport de fer par dépôts atmosphériques est une composante clé des cycles biogéochimiques marins. Dans l'Atlantique les poussières provenant du Sahara et du Sahel sont transportées par les alizés jusqu'aux caraïbes et l'Amérique en une semaine et se déposent majoritairement le long de leur trajet dans les régions tropicales (Jickells et al., 2005, Ott et al., 1990, Prospero et al., 2010). Dans les régions plus éloignées au nord, les aérosols ont des origines marines, ou proviennent des émissions industrielle et agricoles, mais aussi des émissions des bateaux (Shelley et al., 2017). Les aérosols provenant d'Amérique du Nord sont transportés par les vents d'Ouest. Leurs compositions varient de façon saisonnière en raison des variations météorologiques et des sources en Amérique du Nord (García et al., 2017). Les concentrations des TEIs dans les aérosols ont été déterminées le long de la section GEOVIDE (Shelley et al., 2017). En mai-juin 2014 lors de la campagne GEOVIDE, les dépôts atmosphériques sont très faibles en particulier dans la mer d'Irminger et du Labrador. En effet, la section GEOVIDE n'est pas sous l'influence du panache du Sahara. Les sources des aérosols sont surtout les poussières minérales et/ou un mélange entre des poussières minérales, du sel et des aérosols anthropogéniques qui sont majoritairement contrôlés par la proximité des continents (Shelley et al., 2017).

### 3.5.2 Marges, sédiments et couches néphéloïdes

La distribution en matière particulaire lithogénique varie en fonction de l'injection latérale des marges, et de la circulation et des processus de transport verticaux et horizontaux (Biscaye and Eittrheim, 1977). La resuspension et le transport des sédiments sont dûs aux forçages physiques, comme les ondes et marées internes ainsi que les courants. Des couches plus turbides contenant de la matière particulaire en suspension sont appelées "couches néphéloïdes" (McCave, 1986). Les concentrations en matière particulaire sont donc importantes près des marges surtout dans les zones d'upwelling contrairement aux centres des gyres où les concentrations sont faibles. Des couches néphéloïdes sont observées dans les zones où l'énergie cinétique des eddy des eaux sus-jacentes et l'énergie de dissipation dans la couche de fond sont les plus fortes Gardner et al. (2017).

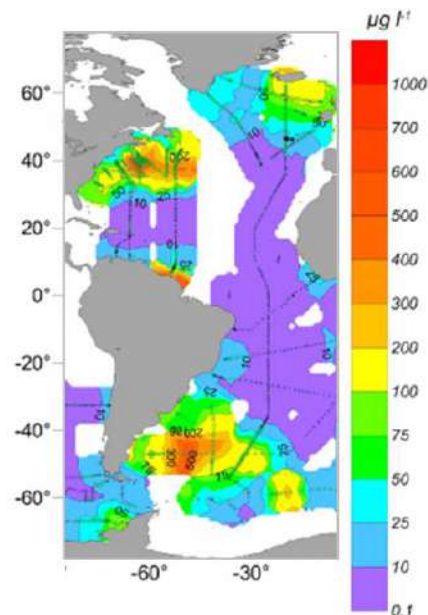


FIGURE 3.11 – Concentration en particules moyenne au fond dans l'Atlantique (Gardner et al., 2018).

L'ouest et la marge nord-est de l'Atlantique Nord sont des zones de couches néphéloïdes intenses contrairement au centre des bassins (figure 3.11 Gardner et al. (2018)). La resuspension et le transport des sédiments sont des sources de TEIs importantes le long de la section GEOVIDE (Gourain et al., 2018, Menzel Barraqueta et al., 2018, Tonnard et al., 2018). Le long de la section GEOVIDE, les eaux de fond en mer du Labrador, d'Irminger, et du flanc Est de la ride des Reykjanes sont plus turbides (transmissiométrie inférieure à 98 %; figure 3.12) avec de forts niveaux de concentration en particules (Gourain et al., 2018). Les apports lithogéniques sont importants dans ces zones de resuspension (Menzel Barraqueta et al., 2018). La diminution des concentrations de certains TEIs ( $^{231}\text{Pa}$ ,  $^{230}\text{Th}$ , ...) due au scavenging sont observées dans ces zones (Deng et al., 2018).

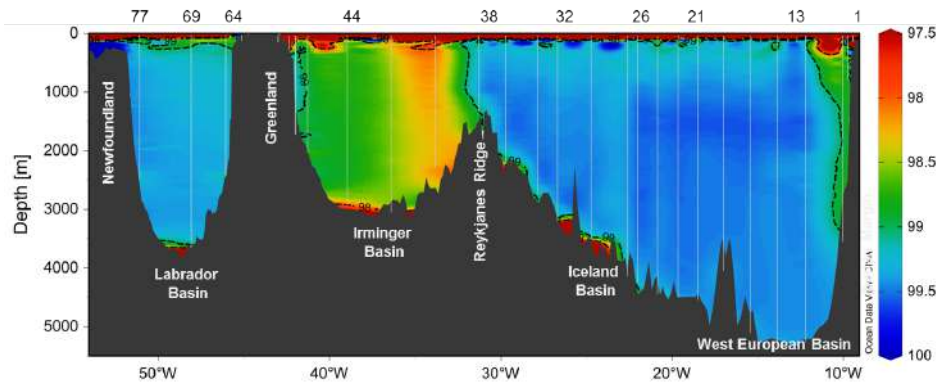


FIGURE 3.12 – Distribution de la transmissivité(en haut) le long de la section GEOVIDE. Les numéros des stations étudiées dans cette thèse se trouvent en haut de la figure. Les traits gris représentent les stations où la transmissivité a été mesurée.

### 3.5.3 Eaux douces : rivières, glace de mer et eaux météoriques

L'estuaire du Tage est le plus grand de la côte de l'Europe de l'Ouest. Son bassin versant est fortement industrialisé : métallurgie, raffinerie pétrolière, industrie chimique, traitement de minerai, construction navale, fonderie... Ces différentes industries apportent des TEIs au fleuve tels que les métaux lourds comme le plomb (Carvalho, 1995), le mercure (Canário et al., 2005, Figueres et al., 1985) l'arsenic (As), et d'autres métaux traces (Cu, Ni, Cd, Zn, Cotté-Krief et al. (2000)) qui se retrouvent en mer. De fortes concentrations de ces métaux traces sont ainsi observées dans les rivières, la matière organique en suspension, à la surface des sédiments et dans les eaux porales mais aussi dans la colonne d'eau près de la marge ibérique (Jouanneau et al., 1998, Santos-Echeandía et al., 2010). Les eaux côtières de surface (premières stations GEOVIDE 1-4) du plateau ibérique sont influencées par le fleuve Tage(Tonnard et al., 2018).

Près de Terre-Neuve (Newfoundland), après une importante extension de la glace de mer sur le plateau du Labrador durant l'hiver 2013/2014 par rapport aux hivers précédents, la fonte de la glace de mer a été très importante en juin 2014 (Benetti et al., 2016). De faibles salinités sont observés en surface ce qui caractérise de forts apports en eau douce. Ces apports sont dus pour deux tiers aux eaux météoriques et à la glace de mer fondue pour un tiers (Benetti et al., 2016).

# Chapitre 4

## Matériels et Méthodes

### Sommaire

---

<b>4.1 Pré-concentration</b> . . . . .	<b>44</b>
4.1.1 Fibre Mn . . . . .	44
4.1.2 Cartouches Mn . . . . .	45
<b>4.2 Échantillonnage</b> . . . . .	<b>45</b>
4.2.1 Bouteilles Niskin . . . . .	45
4.2.2 Pompes <i>In Situ</i> . . . . .	47
4.2.3 Prélèvement de Surface . . . . .	48
<b>4.3 Méthodes Analytiques</b> . . . . .	<b>50</b>
4.3.1 Détermination des activités de <sup>226</sup> Ra par émanation du radon . . . . .	50
4.3.2 Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC) . . . . .	52
4.3.3 Spectrométrie Gamma . . . . .	53
4.3.4 Analyses Gamma . . . . .	61
4.3.5 Autres Éléments . . . . .	62

---



Ce chapitre présente les différentes méthodes i) de pré-concentration, ii) d'échantillonnage et iii) d'analyse utilisées dans cette thèse. En raison du large éventail d'activités présentes dans l'océan, chaque radionucléide doit être analysé de façon adéquate en fonction de l'ordre de grandeur des activités attendues, du volume de l'échantillon et de la nature de l'échantillon.

## 4.1 Pré-concentration

La filtration d'eau de mer à travers des fibres ou des cartouches imprégnées d'oxydes de manganèse ( $MnO_2$ ), appelées "fibre Mn" et "cartouches Mn", est une méthode largement utilisée pour extraire et pré-concentrer les radioéléments (figure 4.1). Ces fibres et cartouches permettent d'extraire de façon efficace les radioéléments tels que Th, Pa, Ac et Ra (Moore and Reid, 1973).



FIGURE 4.1 – Filtre à particules (A), cartouche Mn (B), fibre Mn (C) et cartouche PVC contenant une fibre Mn (D) pour la filtration de petit volume d'eau (à partir de 10L) pour l'analyse du  $^{226}Ra$ .

### 4.1.1 Fibre Mn

Les fibres acryliques imprégnées de  $MnO_2$  (appelées "fibres Mn") sont préparées à partir de fibres acryliques traitées avec une solution de permanganate de potassium  $KMnO_4$  saturée et chauffée ( $70\text{ }^{\circ}C - 80\text{ }^{\circ}C$ ). Le  $KMnO_4$  oxyde des sites spécifiques de la fibre acrylique et dépose du  $MnO_2$  sur ces sites (Moore and Reid, 1973). La fibre préparée est lavée et prête à l'emploi. Le  $MnO_2$  constitue 8-10 % en poids de la fibre de Mn. Ces fibres Mn adsorbent quantitativement les isotopes du radium (supposés adsorber 100 % de Ra; Moore and Reid (1973), van Beek et al. (2010)). Pour GEOVIDE, les fibres Mn ont été achetées directement imprégnées à la société Scientific Computer Instruments (Ralph Arnold, Columbia, USA). Des tests ont été réalisés en amont afin de vérifier que 10 g de fibre Mn était suffisant pour pré-concentrer le radium dans des échantillons de 10 L.

### 4.1.2 Cartouches Mn

Des cartouches conçues pour être montées sur des pompes *in situ* ont été préparées en utilisant un protocole légèrement modifié de Henderson et al. (2013). Des cartouches de fibres acryliques de 25,4 cm de long et une porosité de 5  $\mu\text{m}$  ont été découpées en trois pour obtenir une taille finale de 77 mm  $\pm$  0,4 mm. Les cartouches ont été trempées dans un bain d'eau milli-Q pendant 48 heures. Les cartouches ont ensuite été imprégnées de  $\text{MnO}_2$  par trempage dans un bain de  $\text{KMnO}_4$  saturé à température ambiante pendant 48 heures. De plus, une circulation active d'une solution saturée de  $\text{KMnO}_4$  à travers les cartouches a été effectuée contrairement à la méthode décrite par Henderson et al. (2013). Ceci avait pour but d'améliorer l'imprégnation de  $\text{MnO}_2$  au sein de la cartouche elle-même afin d'accroître l'efficacité d'extraction des radionucléides sur la cartouche. Les cartouches Mn ont été rincées après l'étape finale avec de l'eau milli-Q sans radioéléments puis emballées sous vide dans un sachet pour préserver les cartouches Mn de l'oxydation par l'air (figure 4.1).

## 4.2 Échantillonnage

### 4.2.1 Bouteilles Niskin

Durant la campagne GEOVIDE, 15 sur les 78 stations ont été d'abord échantillonnées pour l'analyse du  $^{226}\text{Ra}$  total (figure 4.2). Jusqu'à 22 échantillons d'eau de mer de 10 L ont été prélevés dans la colonne d'eau au moyen de bouteilles Niskin placées sur une rosette (figure 4.3) puis ont été transférés dans des cubitainers. 10 g de fibres Mn ont été placés de façon homogène dans des colonnes de PVC fabriqués au LEGOS puis ont été connectés aux cubitainers (figure 4.3). L'eau a ensuite été passée par gravité à des débits inférieurs à 0,5L  $\text{min}^{-1}$  sur ces fibres Mn. Les fibres ont ensuite été rincées à l'eau milli-Q sans radioélément puis ont été stockées. Les échantillons n'ont pas été filtrés pour les particules en amont. Les activités de  $^{226}\text{Ra}$  des particules sont généralement de deux ordres de grandeur inférieurs aux activités de  $^{226}\text{Ra}$  dissoutes (van Beek et al., 2007, 2009). Par conséquent, les échantillons n'ont pas été filtrés et l'activité de  $^{226}\text{Ra}$  est considérée comme représentant l'activité de  $^{226}\text{Ra}$  dissoute. De plus, cette méthode d'échantillonnage combinée aux fibres Mn a aussi permis de tester la pré-concentration du  $^7\text{Be}$  sur ces fibres Mn.



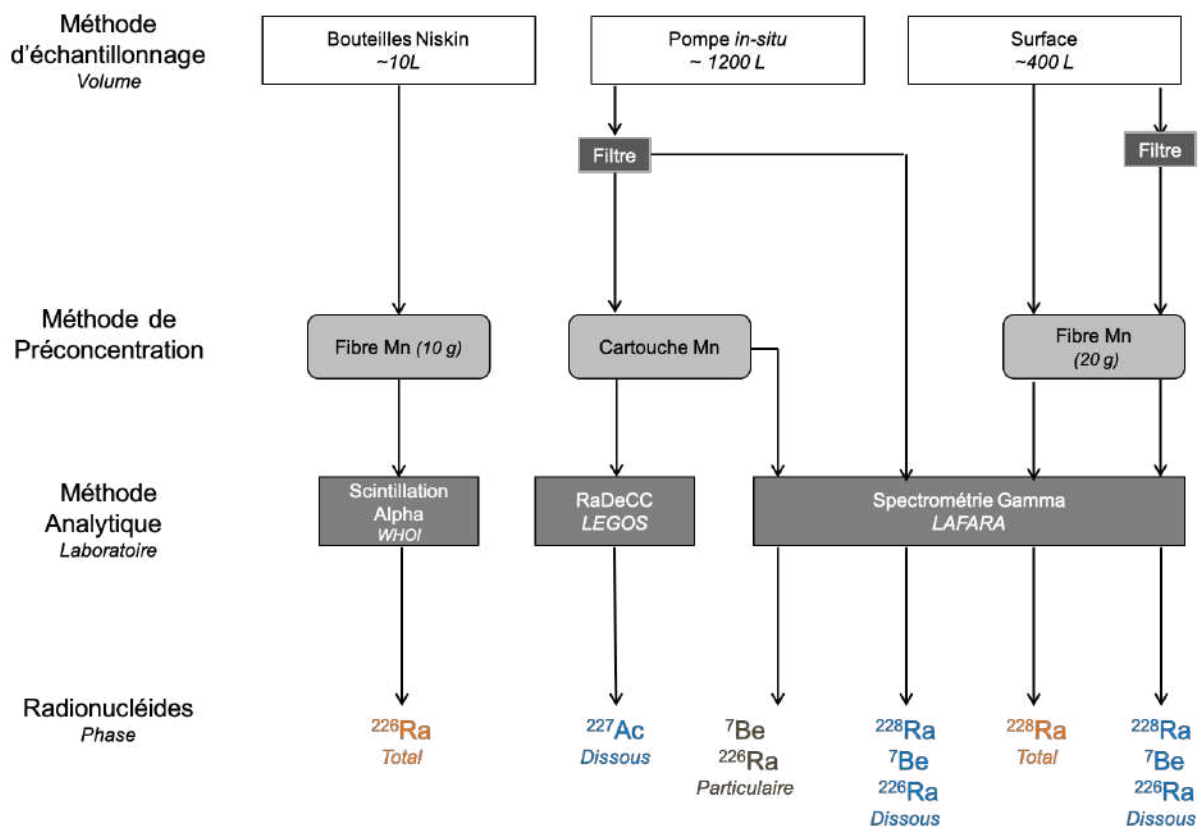


FIGURE 4.2 – Schéma des différentes méthodes d'échantillonnage, de pré-concentration et d'analyse utilisées lors de la campagne GEOVIDE.



FIGURE 4.3 – Bouteilles Niskin sur une rosette lors de la campagne GEOVIDE.

### 4.2.2 Pompes *In Situ*

L'échantillonnage de grands volumes d'eau de mer nécessaires à l'analyse des faibles activités de radioéléments dans l'eau de mer à partir d'un navire océanographique est souvent problématique, surtout à de grandes profondeurs. Les pompes *in situ* (*in situ* pumps, ISP) forment une alternative pour les volumes d'échantillons supérieurs à 400 L.

D'abord les pompes sont programmées en avance pour une certaine durée de filtration, déployées sur un câble et descendues à la profondeur souhaitée. Ensuite, l'eau de mer est passée à travers des membranes Supor (porosité : 0,8  $\mu\text{m}$ ) ou QMA (porosité : 1  $\mu\text{m}$ ) pour collecter les particules en suspension dans la colonne d'eau. La porosité du filtre ainsi que la quantité de particules sur les filtres peuvent influencer le volume d'eau filtré in fine. Les filtres ont ensuite été découpés et sont répartis entre différents laboratoires pour permettre l'analyse des différents paramètres. Ils sont analysés pour les radionucléides, tels que les  $^7\text{Be}$  et le  $^{226}\text{Ra}$ , directement par spectrométrie gamma. Après être passée sur les filtres, l'eau de mer passe sur des cartouches acryliques imprégnées de  $\text{MnO}_2$  (appelées "cartouches Mn") qui permettent de pré-concentrer les radionucléides (figure 4.4). Pour les échantillons profonds, deux cartouches Mn ont été placées en série (cartouche A et cartouche B) afin de fournir des informations sur le rendement de la fixation des radioéléments sur les cartouches (détermination rendement du  $^{227}\text{Ac}$  et du  $^{226}\text{Ra}$ ). Après l'échantillonnage chaque cartouche Mn a été rincée avec de l'eau milli-Q sans radioéléments et séchée à l'air comprimé puis stockée.

Pendant GEOVIDE, deux types de pompes ont été utilisées : les pompes *in situ* de chez Challenger Oceanic System (Haslemere, UK) et les pompes de chez McLane Research Laboratories (Falmouth, USA; figure 4.5). À 15 stations, ces pompes *in situ* ont été déployées à plusieurs profondeurs pendant 3 à 4 heures, ce qui a permis de filtrer des volumes de 418 à 1565 L à des débits de 3 à 6  $\text{L min}^{-1}$ . Les pompes utilisées lors de cette campagne étaient équipées de grands porte-cartouches. Il a donc fallu utiliser des ressorts ainsi que des supports en PVC afin de rehausser les cartouches Mn (figure 4.4).

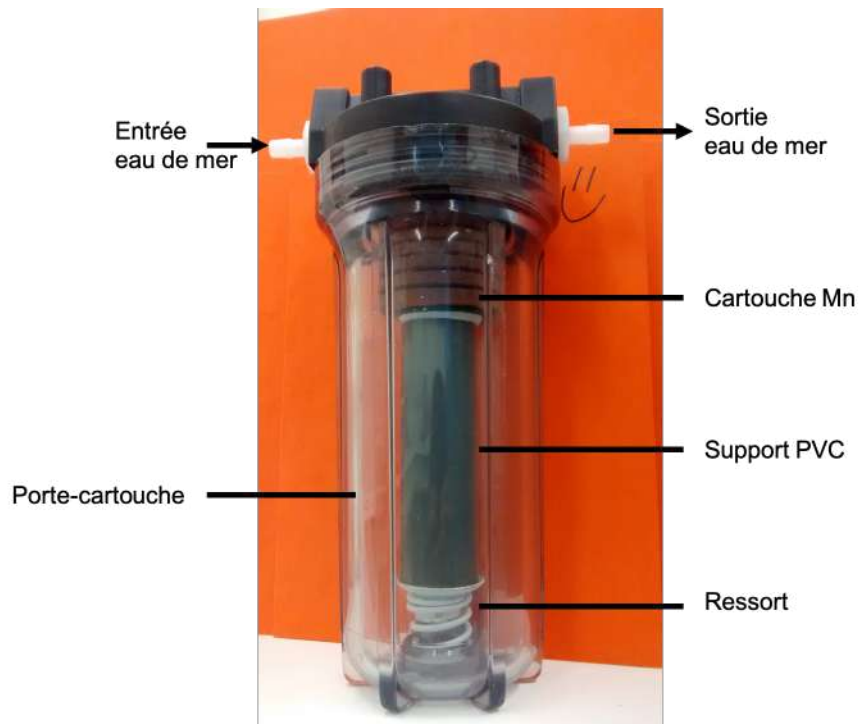


FIGURE 4.4 – Cartouche Mn dans un porte-cartouche utilisé lors de la campagne GEOVIDE

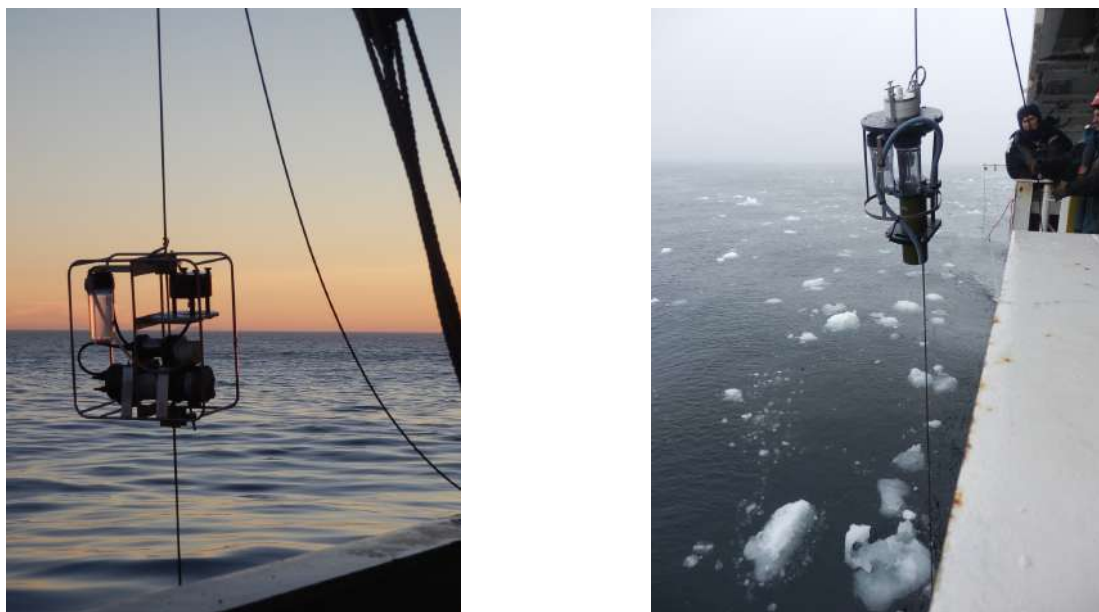


FIGURE 4.5 – Pompe in situ McLane (à gauche) et pompe in situ Challenger (à droite) lors de la campagne GEOVIDE (photo Pascale Lherminier).

### 4.2.3 Prélèvement de Surface

Pendant GEOVIDE, la pompe de surface du bateau a été utilisée afin de prélever de grands volumes d'eau. Un tuyau était directement relié à la vanne de prise d'eau de surface du bateau et a permis de prélever de grands volumes d'eau de mer à 5 m de profondeur. L'eau prélevée a été stockée dans des cuves en PVC de 450 L installées dans les coursives du R/V Pourquoi Pas? (figure 4.6).



FIGURE 4.6 – Cuves dans la coursive du Pourquoi Pas? lors de la campagne GEOVIDE.

Ces grands volumes ont ensuite été passés soit directement sur des fibres Mn et/ou des cartouches Mn soit filtrés pour collecter les particules avant de passer sur des fibres Mn et/ou cartouches Mn. Ces différents types de prélèvements permettent de comparer les différentes techniques d'échantillonnage (phase totale versus phase dissoute; fibres versus cartouches Mn). Les débits de filtration étaient d'environ  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  ce qui représente environ 15 h de filtration. Les fibres ont ensuite été rincées à l'eau milli-Q sans radioéléments pour retirer le sel des fibres et des cartouches. Cette méthode présente l'avantage de prélever de grands volumes indépendamment des autres opérations d'échantillonnage (ISP et Niskin) en station, mais aussi pendant le transit entre 2 stations.

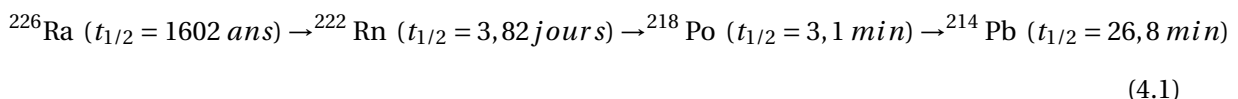
## 4.3 Méthodes Analytiques

### 4.3.1 Détermination des activités de $^{226}\text{Ra}$ par émanation du radon

Entre avril et juin 2016, j'ai effectué un séjour au Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI) en collaboration avec Matt Charette. Ce séjour m'a permis de déterminer les activités  $^{226}\text{Ra}$  des échantillons de la section GEOVIDE collectés au moyen de bouteilles Niskin.

#### 4.3.1.1 Analyses

La technique de mesure du  $^{226}\text{Ra}$  par d'émanation du radon permet la mesure du  $^{226}\text{Ra}$  via son fils, le Radon-222 ( $^{222}\text{Rn}$ ) (demi-vie de 3,8 jours). L'échantillon, sous forme de fibre Mn, est placé dans une cartouche en PVC puis scellé avec de l'hélium. Après avoir scellé la cartouche en PVC, une période de 2 semaines (trois fois la période de demi-vie du  $^{222}\text{Rn}$ ) est nécessaire afin de permettre au  $^{222}\text{Rn}$  de croître, à partir du  $^{226}\text{Ra}$ , au sein de la cartouche en PVC. Une fois cette période passée, la cartouche est connectée à un système qui transporte le radon en plusieurs étapes vers des cellules de scintillation appelées "cellules de Lucas" (Lucas, 1957). Les cellules de Lucas sont des chambres étanches à l'air avec des parois internes revêtues de sulfure de zinc activé par de l'argent. Ces parois émettent un photon lorsqu'elles sont frappées par des particules alpha issues de la désintégration de  $^{222}\text{Rn}$  (Key et al., 1979). L'activité  $^{222}\text{Rn}$  est directement proportionnelle à l'activité de  $^{226}\text{Ra}$  sur la fibre Mn. Cette technique est non spécifique, n'importe quelle particule alpha peut être détectée comme par exemple les descendants du  $^{222}\text{Rn}$  : polonium-218 ( $^{218}\text{Po}$ ), polonium-214 ( $^{214}\text{Po}$ ), plomb-214 ( $^{214}\text{Pb}$ ) (équation (4.1)). Une correction est effectuée afin de ne prendre en compte que les particules alpha dues au  $^{222}\text{Rn}$ .



Avant la mesure, la ligne d'émanation du radon est purgée avec de l'hélium pendant 10 min. Au moment de la mesure, le  $^{222}\text{Rn}$  est transféré hors de la cartouche de PVC vers le piège à azote liquide en forme de U afin de concentrer le  $^{222}\text{Rn}$  alors que l'hélium continue de passer dans le système (figure 4.7). Les vannes de part et d'autre du piège sont fermées. L'azote liquide est en-

levé puis le piège est ensuite chauffé pour libérer le radon, la vanne de sortie est enfin ouverte pour transférer le radon dans les cellules de Lucas. Les cellules de Lucas sont mises de côté pendant 3 heures afin d'atteindre l'équilibre séculaire de la chaîne de décomposition du  $^{222}\text{Rn}$  (Equation (4.1)). Les cellules de Lucas sont ensuite placées dans des détecteurs alpha pour analyse.

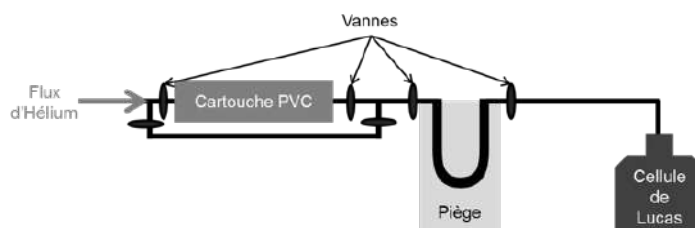


FIGURE 4.7 – Schéma simplifié du système de transfert du  $^{222}\text{Rn}$  de la fibre Mn vers les cellules de Lucas.

Les échantillons de GEOVIDE ont été analysés pendant la nuit (environ 1000 min), afin d'obtenir des incertitudes de comptage d'environ 3 %. Ces incertitudes dépendent de la teneur en  $^{226}\text{Ra}$  sur la fibre et du volume d'échantillon. L'erreur de mesure de l'échantillon final est déterminée en combinant l'incertitude de comptage, l'incertitude du fond des cellules de Lucas et l'incertitude de l'efficacité du détecteur. L'erreur moyenne mesurée varie entre 3-5 % pour les échantillons de la campagne GEOVIDE.

#### 4.3.1.2 Calibration

Les bruits de fond des cellules de Lucas sont réalisés pendant 10 minutes avant chaque échantillon. En plus de ces comptages de bruit de fond courts des cellules, de longs bruits de fond (supérieurs à 20 h) des cellules de Lucas ont été effectués afin de vérifier la stabilité des bruits de fond lors de longues analyses. Le système est calibré de plusieurs façons. Premièrement, la technique d'émanation du radon a été étalonnée en utilisant un standard sur lequel une solution de  $^{226}\text{Ra}$  (NIST; 20 dpm) a été adsorbée sur une fibre Mn et analysée de la même manière que les échantillons. La reproductibilité standard est de 2 à 3 % en moyenne. Ce standard sous forme de fibre permet de vérifier l'absence de fuite dans le système lors du transfert du radon vers les cellules de Lucas et que 100 % du radon est transféré dans les cellules de Lucas. Un deuxième type de standard est utilisé afin de calibrer les détecteurs : une cellule de Lucas renfermant un standard de  $^{226}\text{Ra}$  d'une activité connue est analysée sur tous les détecteurs alpha avant chaque séquence analyse d'échantillons.

### 4.3.2 Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC)

Au cours de ma thèse, j'ai également effectué des analyses au moyen du RaDeCC, Radium Delayed Coincidence Counter. Le RaDeCC est un scintillateur alpha principalement conçu pour mesurer les activités de  $^{223}\text{Ra}$  et de  $^{224}\text{Ra}$  dans des échantillons d'eau de mer pré-concentrés sur des fibres ou cartouches Mn. Le RaDeCC a été développé par Moore and Arnold (1996) sur la base des travaux de Giffin et al. (1963). Le RaDeCC est commercialisé par Scientific Computer Instruments (États-Unis). Le RaDeCC comprend une cellule de scintillation, un tube photomultiplicateur (PMT), un emplacement pour connecter des colonnes en PVC ou des porte-cartouches qui contiennent les échantillons ou les standards, et une pompe électrique reliée à un débit mètre pour contrôler le débit d'hélium dans le système (figure 4.8).

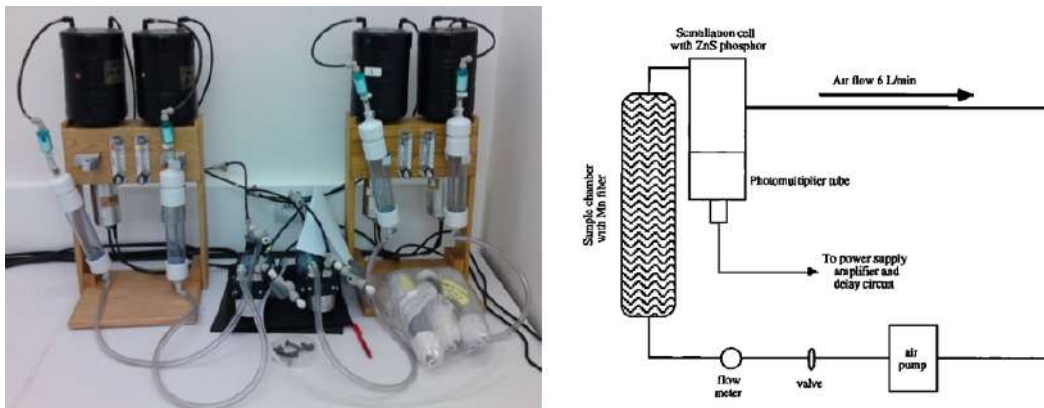
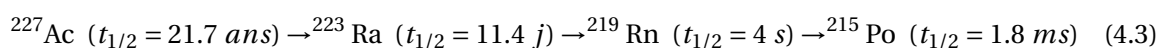
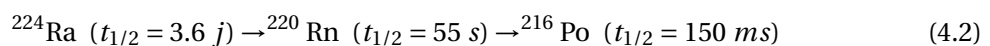


FIGURE 4.8 – Photo du système RaDeCC en fonctionnement au LEGOS (à gauche) et schéma du système RaDeCC (à droite) (Moore and Arnold, 1996)

Le RaDeCC permet de déterminer l'activité de différents radionucléides ( $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{227}\text{Ac}$ ...) grâce à l'analyse de leurs descendants le radon (Rn) et le polonium (Po) (Équations (4.2) et (4.3)).



Les radioéléments adsorbés sur les fibres Mn ou cartouches Mn se désintègrent en Rn qui est un gaz. Le radon est ensuite transporté par un flux d'hélium à un débit de  $6 \text{ L min}^{-1}$  dans la cellule de scintillation où il se désintègre en Po. Ces désintégrations produisent des particules alpha qui



interagissent avec les parois de la cellule recouvertes de sulfure de Zinc (ZnS) pour produire des photons ( $h\nu$ ). Ces photons sont ensuite transformés en signal électrique par une photocathode. Les électrons sont amplifiés par le tube photo multiplicateur (PMT). Les particules  $\alpha$  de chaque couple Rn-Po sont discriminées en fonction du temps qui s'écoule entre deux désintégrations successives grâce à un système électronique de portes qui s'ouvrent et se ferment (figure 4.9).

Après chaque analyse le système est purgé à l'air afin d'éviter un effet de mémoire. Dans cette thèse, l'analyse du  $^{227}\text{Ac}$  dans des échantillons de mer pré-concentrés a été effectuée avec le Ra-DeCC. Ces analyses ainsi que des détails sur les bruits de fonds, la calibration, l'efficacité et les incertitudes sur cette méthode sont détaillées dans le chapitre 5.

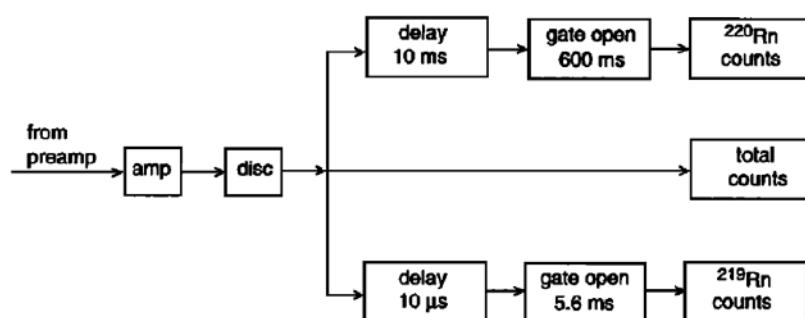


FIGURE 4.9 – Schéma du circuit permettant de discriminer les différents couples de radionucléides. (Moore and Arnold, 1996)

### 4.3.3 Spectrométrie Gamma

La spectrométrie gamma permet l'identification d'une large gamme de radionucléides par la détection des rayonnements gamma (événements de désintégration (coups) aux énergies ( $E$ )) qui sont spécifiques à chaque radionucléide (figure 7.3). En effet, chaque radioélément naturel ou artificiel émet des rayonnements gamma à des énergies spécifiques avec un certain pourcentage d'émission ( $I$ ) spécifique (tableau 4.1). C'est une méthode non destructive qui ne nécessite pas de purification chimique.

L'analyse des fibres Mn, cartouches Mn et filtres sont analysés en spectrométrie gamma principalement afin de déterminer les activités de  $^{228}\text{Ra}$  et de  $^{226}\text{Ra}$ , ainsi que d'autres radioéléments tels que le  $^7\text{Be}$ , le  $^{210}\text{Pb}$  ou le  $^{228}\text{Th}$ . De plus, les analyses de béryllium-7 ( $^7\text{Be}$ ) effectuées avec ces spectromètres gamma sont détaillées dans le chapitre 5. Cela fait de la spectrométrie gamma à haute résolution un moyen efficace d'analyser échantillons de particules. Certains filtres de GEOVIDE ont été analysés par spectrométrie gamma.



TABLEAU 4.1 – Énergies et pourcentages d'émission pour les principales raies gamma émises par les radionucléides couramment analysés au LAFARA.

Radionucléides	t1/2	E (keV)	I (%)
$^{134}\text{Cs}$	2,0648 a	796	99
$^{137}\text{Cs}$	30,174 a	662	85
$^{208}\text{Ti}$	3,053 min	2615	99,8
$^{210}\text{Pb}$	22,3 a	46,5	4
$^{214}\text{Bi}$	19,7 min	1120,28	15,1
		1764,49	15,4
$^{223}\text{Ra}$	11,435 d	269,6	14
$^{224}\text{Ra}$	3,66 d	241	3,9
		295	18,9
		352	36,7
$^{226}\text{Ra}$	1600 a	609	46,09
		186,21	3,59
$^{228}\text{Ac}$	6,15 h	270,3	3,614
		338	11,88
$^{228}\text{Ra}$	5,75 a	911	27
		969	16,28
		239	43
$^{228}\text{Th}$	1,9116 a	583	85,82
		67,7	0,38
$^{230}\text{Th}$	75 380 a	63	3,9
$^{230}\text{Th}$	24,1 d	92	5,57
		143,8	10,96
$^{235}\text{U}$	7,038 108 a	185,7	57,2
		60	36
$^{241}\text{Am}$	458 a	1461	10,67
$^{40}\text{K}$	1,277 109 a	1173,2	99,9
		1332,5	100
$^{60}\text{Co}$	5,27 a	477,6	10,35
$^7\text{Be}$	53,29 d		



comme plate-forme par l'UPS et la Région Midi-Pyrénées. Les analyses de différents échantillons de la campagne GEOVIDE ont été effectuées à l'aide de différents spectromètres gamma placés dans le laboratoire souterrain LAFARA.



FIGURE 4.11 – Entrée du laboratoire souterrain LAFARA est situé dans les Pyrénées, à Ferrières (100 km de Toulouse).

Ma thèse a été financée par l'Europe et la région Occitanie via un projet FEDER appelé SELECT. Ce projet a pour but le développement du LAFARA. Lors de ce projet, le préfabriqué accueillant les spectromètres gamma a été remplacé par un plus grand (22 m<sup>2</sup> plus 7 m<sup>2</sup> de bureau/sas) qui permet à ce jour d'accueillir 5 détecteurs. Un système de traitement de l'air entrant (CTA) associée à trois cuves contenant du charbon actif a été installé afin de traiter l'air et notamment de filtrer le radon contenu dans l'air qui pourrait augmenter le bruit de fond. Le taux de radon dans la salle de mesure est de 30 Bq m<sup>-3</sup>. La température et l'hygrométrie sont ainsi contrôlées.

## 4.3.3.2 Détecteurs

Le LAFARA est actuellement équipé de cinq spectromètres gamma (cristaux de germanium de types puits et semi-planaire, figure 4.12). Les rayons gamma émis lors des désintégrations interagissent avec les cristaux de germanium de haute pureté (HGe) qui sont les principaux constituants des détecteurs. Les cristaux de germanium sont des semi-conducteurs qui permettent de convertir le rayonnement en signal électrique tout en conservant les propriétés énergétique et quantitative du rayonnement. Les caractéristiques techniques des différents détecteurs en service en septembre 2018 sont données dans le tableau 4.2.

TABLEAU 4.2 – Caractéristiques des différents spectromètres gamma du LAFARA

Nom (Fabricant)	Type	Taille du cristal (cm <sup>3</sup> )	Efficacité relative	Résolution à 122 keV	Résolution à 1332 keV
CX (MIRION Technologies)	Coaxial	230	53 %	0.95	1.97
P21-1 (MIRION Technologies)	Puit 21mm	425	105 %	0.75	1.85
P21-2 (MIRION Technologies)	Puit 21mm	425	107 %	0.75	1.8
SP (AMETEK/ORTEC)	Semi-planaire	183	54 %	0.72	1.72
P32 (MIRION Technologies)	Puit 32mm	450	144 %	0.75	1.9



FIGURE 4.12 – Spectromètres bas bruit en fonctionnement au LAFARA. Le passeur innovant est visible sur la photo de gauche. Les cinq spectromètres sont refroidis par cryogénérateur électrique CP5+.

Le premier détecteur de type puits, conçu par Intertechnique, possédait un cristal de germanium de  $280 \text{ cm}^3$ , soit 1,5 kg de germanium de haute efficacité (figure 4.13). Le diamètre du puits est de 15 mm de diamètre et sa profondeur de 50 mm. Sa gamme de détection était de 30 à 2800 keV (van Beek et al., 2013). Ce détecteur a été remplacé par un détecteur de type coaxial (CX). Le second détecteur, toujours utilisé, est un spectromètre semi-planaire conçu par ORTEC/AMETEK® en 2011 (figure 4.13). Ce détecteur semi-planaire possède un cristal de germanium de 85 mm de diamètre et de 33,2 mm d'épaisseur de grande pureté, avec un volume de germanium de  $183 \text{ cm}^3$ . Le détecteur était protégé par 2 cm de plomb de faible activité puis 13 cm de plomb classique, et enfin d'un bouchon en cuivre. Le bruit de fond ainsi, avant les travaux, obtenu était particulièrement faible : 4,5 coups par minute (cpm) sur la gamme d'énergie de 40 à 2700 keV (van Beek et al., 2013). La résolution de ce détecteur était particulièrement élevée : 0,669 keV à 122 keV et 1,65 keV à 1,33 MeV. A ces deux détecteurs s'ajoutent trois détecteurs de type puits (deux de diamètre 21 mm, P21 ; et un de diamètre 32 mm, P32).

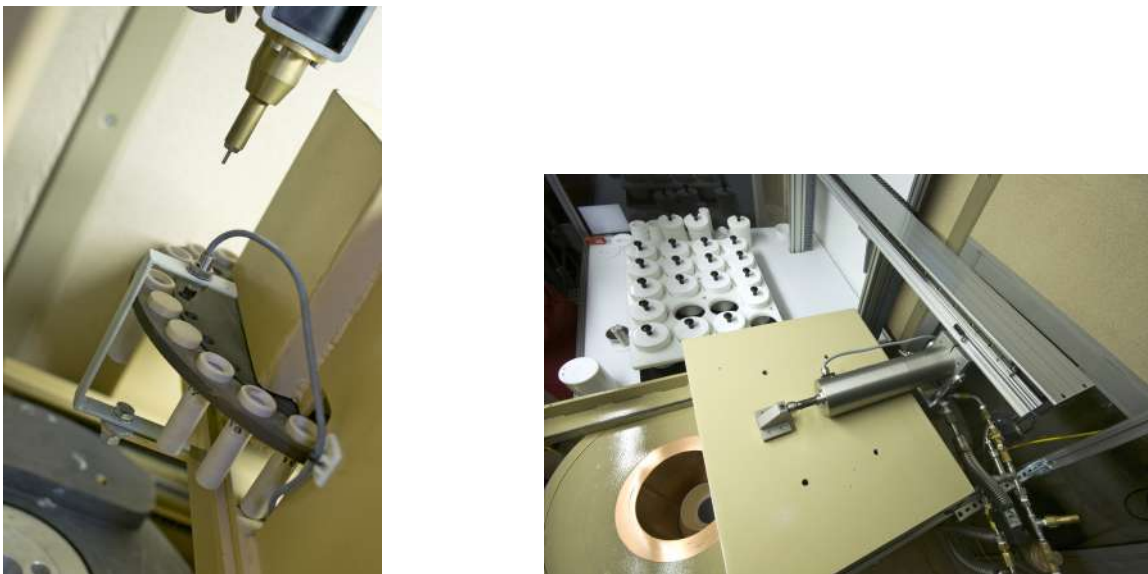


FIGURE 4.13 – Passeur automatique du détecteur puits (à gauche) et détecteur semi-planaire (à droite).

Les deux détecteurs précédemment installés au LAFARA étaient refroidis à l'azote liquide. Un grand travail de maintenance était donc nécessaire afin de remplir les cuves d'azote liquide (une visite toutes les trois semaines). Les nouveaux détecteurs sont refroidis par des cryogénérateurs (Cryo-Pulse 5+). Le détecteur semi-planaire qui a été conservé a été modifié pour être également refroidi par le même type de cryogénérateur. Le refroidissement est donc électrique et nécessite moins de maintenance, ce qui permet également de lancer de longue séquence d'analyse.

#### 4.3.3.3 Passeurs automatiques

Les nouveaux détecteurs sont associés à un passeur automatique développé avec une entreprise privée d'Ariège. Un bras unique permet d'alimenter en échantillons (tubes, boîtes) les différents détecteurs. Le site est supervisé et contrôlé à distance. Le passeur est équipé d'une ventouse (pompe à air) qui permet de déplacer les échantillons et de les placer dans le château de plomb pour le comptage. Le magasin du détecteur CX permet de stocker 50 échantillons, le magasin du P32 permet d'en stocker 90 alors que les magasins des détecteurs P21 permettent de stocker 110 échantillons. Le détecteur semi-plantaire fonctionne toujours avec le même passeur dont magasin ne permet de stocker que 20 échantillons (van Beek et al., 2013). Ce dispositif rend possible le fonctionnement automatique des instruments. Les échantillons peuvent ainsi être changés 7 jours/7 jours et devrait permettre à termes de limiter les allers retour au laboratoire et lancer de longues séries de comptage.

#### 4.3.3.4 Châteaux de plomb

Le premier détecteur a pris place dans son ancien château de plomb. Les trois détecteurs puits ainsi que le détecteur coaxial ont pris place dans les nouveaux châteaux de plombs. Les nouveaux détecteurs sont protégés par des châteaux de plombs plus importants que précédemment (150 mm) fabriqués par la fonderie de Gentilly. Ces châteaux de plomb s'ouvrent à l'aide d'un vérin hydraulique piloté par le passeur.

#### 4.3.3.5 Logiciel

Tous les détecteurs sont pilotés par le logiciel APEX-GAMMA. Ce logiciel développé par CANNBERRA permet de piloter à distance les détecteurs et les passeurs. Les échantillons et séquences d'analyses sont créés sous le logiciel. Les calibrations en énergie et en efficacité sont également réalisées à l'aide de ce logiciel. Le logiciel permet de suivre les comptages et enfin de faire l'analyse des échantillons comptés. Ce logiciel se pilote via un réseau et toutes ces fonctions sont donc accessibles depuis Toulouse sans se déplacer au LAFARA. Ces aménagements du LAFARA ont pour but de donner une plus grande autonomie au laboratoire souterrain et de limiter les visites au changement d'échantillon.

#### 4.3.3.6 Préparation échantillons

Les échantillons doivent être conditionnés de différente façon selon les détecteurs utilisés. Les fibres et cartouches Mn peuvent être pressées dans différentes géométries. Le détecteur puits nécessite que les échantillons soient mis dans des tubes de 15 mm de diamètre. Le détecteur semi-planaire nécessite des échantillons conditionnés dans des boîtes de Pétri de 45 mm de diamètre de hauteur dites géométrie « large » ou de 71 mm de diamètre et 15 mm de hauteur dites géométrie « small » (figure 4.14; CAUBERE, référence 4510 et 7215). L'échantillon conditionné doit être homogène. Afin de conditionner les fibres et les cartouches Mn dans ces géométries, elles sont séchées à l'étuve (environ 24 h à 80 °C à l'étuve). Une fois séchés, les échantillons sont pressés grâce à une presse hydraulique de 50 tonnes aux géométries voulues. Cette technique a été utilisée pour les échantillons de la campagne GEOVIDE. Une seconde technique est l'évaporation des échantillons liquide qui permet de concentrer certains radionucléides tels que le  $^7\text{Be}$  (voir chapitre 5). Une dernière méthode possible est la calcination des cartouches et fibres Mn. Elle permet d'améliorer la sensibilité, mais peut entraîner la perte de certains radionucléides ( $^{129}\text{I}$  par ex) selon sa température et est destructive.



FIGURE 4.14 – Échantillon pour le détecteur semi-planaire de géométrie « large » (en haut à gauche) et de géométrie « small » (à en haut droite) et outils permettant d'adapter la géométrie de la cartouche Mn à la mesure sur le détecteur semi-planaire (en bas).



#### 4.3.4 Analyses Gamma

##### 4.3.4.1 Bruit de fond

En spectroscopie gamma, le signal détecté par les détecteurs peut provenir de l'échantillon, mais aussi du milieu environnant (radon) et des matériaux constituant le détecteur. Un faible bruit de fond est nécessaire pour les échantillons de faible niveau de radioactivité comme ceux étudiés dans cette thèse. Le bruit de fond peut provenir des rayons cosmiques. L'implantation du spectromètre gamma dans un laboratoire souterrain permet de diminuer l'influence des rayons cosmiques et le flux de neutrons ambiant. Les radionucléides, même à l'état de traces, présents dans les matériaux constituant les détecteurs peuvent être détectés dans le spectre du bruit de fond. Tous les matériaux contiennent des traces de radioactivité naturelle et/ou artificielle de l'ordre du ppm (U, Th,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ , ...). La sélection des matériaux et du blindage est donc importante. Enfin, le renouvellement de l'air afin de maintenir le taux de radioactivité constant et minimal permet d'éviter l'accumulation de radon.

##### 4.3.4.2 Calibration

La calibration des détecteurs gamma permet de déterminer l'efficacité de détection aux différentes énergies qui nous intéressent. Pour cela on utilise des standards listés dans le tableau 4.3, ils sont utilisés dans des géométries semblables à celles des échantillons. Leurs taux d'émission à leurs principales raies gamma (énergie) sont bien connus et permettent d'établir une courbe de rendement en fonction de l'énergie (figure 4.15). RGU1 et RGTh1 sont des standards d'uranium et de thorium et sont fournis par l'AIEA (Agence internationale de l'énergie atomique). Ces standards sont en équilibre séculaire avec leurs descendants. Ils permettent donc de calibrer le détecteur pour les énergies émises par leurs descendants (Ra, Pb...).

TABLEAU 4.3 – Standards utilisés

Standards	Radionucléides
RGU1	$^{234}\text{Th}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{214}\text{Bi}$ , $^{214}\text{Pb}$ , $^{210}\text{Pb}$
RGTH1	$^{228}\text{Ac}$ , $^{228}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Th}$ , $^{212}\text{Pb}$ , $^{208}\text{Tl}$ ,
IRSN135L300	$^{60}\text{Co}$ , $^{109}\text{Cd}$ , $^{134}\text{Cs}$ , $^{137}\text{Cs}$
IRSN77SR300	$^{40}\text{K}$
IAEA447	$^{241}\text{Am}$



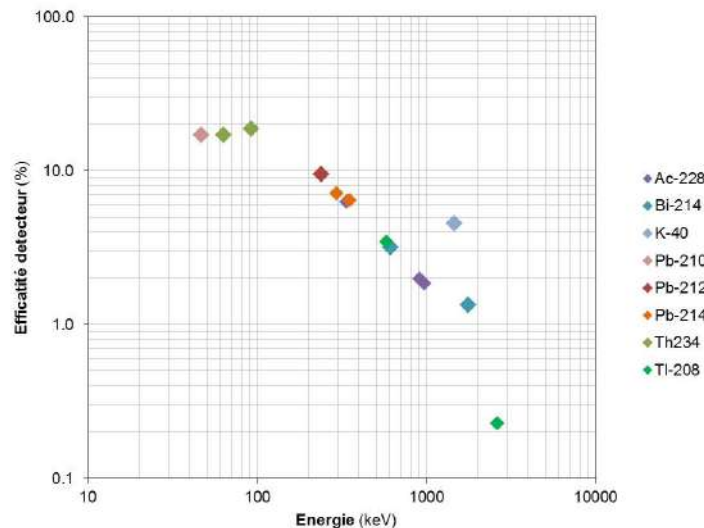


FIGURE 4.15 – Courbe de calibration pour le détecteur semi-planaire et la géométrie « small ».

### 4.3.5 Autres Éléments

#### 4.3.5.1 Baryum

Les concentrations de baryum dissous (Ba) ont été analysées à l'Institut Méditerranéen d'Océanographie (MIO) afin de les comparer aux activités de  $^{226}\text{Ra}$ .

Les échantillons (0,5 ml) ont été spikés avec 300  $\mu\text{l}$  d'une solution enrichie en  $^{135}\text{Ba}$  (93 % de  $^{135}\text{Ba}$  (95 nmol  $\text{kg}^{-1}$ ), puis dilués avec 15 ml d'eau milli-Q (Millipore) acidifiée (2 %  $\text{HNO}_3$ , 14 M, Optima Grade). La technique de dilution isotopique (Freydier et al., 1995, Klinkhammer and Chan, 1990) est associée à la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif à haute résolution (HR-ICP-MS). Cette méthode a été adaptée à un spectromètre de masse Thermo Finnigan Element XR (MIO, Marseille). Les mesures de concentrations de Ba présentées ici sont la somme du Ba dissous et d'une très petite fraction de Ba particulaire. Les concentrations de Ba particulaire sont généralement inférieures à 1 % des concentrations de Ba total. Le long de la section GEOVIDE, les concentrations de Ba particulaire atteignent jusqu'à 1,3 % proche du fond de la station 32 en raison de la présence d'une couche néphéloïde (Lemaitre et al., 2018). Par conséquent, bien que les concentrations rapportées ici sont celles du Ba total, elles se situent dans l'incertitude analytique représentative du pool de Ba dissous.

Les quantités d'échantillon, de spike et d'eau de dilution ont été mesurées par pesée. La reproductibilité de cette méthode est d'environ 1,5 % (1 RSD). Cette reproductibilité est testée sur des préparations répétées de la solution de référence SLRS-5 (matériau de référence pour les métaux

traces dans les eaux de rivière NRC-CNRC). Les concentrations moyennes de Ba obtenues pour SLRS-5 étaient de  $13,48 \pm 0,20 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $1 \sigma$ ) avec une RSD de 1,5 %, ce qui est en accord avec les concentrations certifiées (SLRS-5;  $13,4 \pm 0,6 \text{ g L}^{-1}$ ). La limite de détection calculée comme étant trois fois l'écart type du blanc de procédure était de  $0,09 \text{ nmol L}^{-1}$ .

Au cours de ma thèse, j'ai utilisé cette technique pour analyser des échantillons des calanques de Marseille dans le cadre du projet Med-SGD ainsi que de la mer noire.

#### 4.3.5.2 Béryllium-7

Pendant GEOVIDE, des échantillons d'eau de mer (50–100 L,  $n = 28$ ) ont été prélevés à trois ou quatre profondeurs entre la surface (5 m) et environ 100 m, en utilisant une rosette CTD en acier inoxydable et des bouteilles Niskin. Ces échantillons d'eau de mer ont été traités selon le protocole de Cámara-Mor et al. (2011). Les échantillons ont été acidifiés avec du HCl (37 %, Panreac/QP) à pH 1, puis spikés avec 5 mg de Be stable comme traceur de rendement. Après l'addition de  $\text{Fe}^{3+}$  et une agitation vigoureuse, les échantillons ont été laissés pendant 12 heures afin de s'équilibrer. Le Be a ensuite été coprécipité avec des hydroxydes de fer en ajustant le pH à environ 8,5 en utilisant du  $\text{NH}_3$  (30 % Panreac/QP). Le surnageant a été soigneusement éliminé par siphonnage et le précipité a été transféré dans des bouteilles en plastique de 250 ml et stocké jusqu'à analyse ultérieure. À l'Université Autonome de Barcelone (UAB), le précipité de Fe des échantillons d'eau de mer ont été dissous dans du HCl (2 M, Panreac/QP) et transféré dans des flacons et scellé hermétiquement pour un comptage gamma (Shelley et al., 2017).

Les émissions de  $^7\text{Be}$  gamma (477,6 keV) ont été mesurées dans les trois mois suivant le prélèvement d'échantillons à l'aide de détecteurs gamma à l'Université Autonome de Barcelone et quelque'un au LAFARA. Les détecteurs ont été étalonnés en fonction de la géométrie des flacons en mesurant une solution standard commerciale (MCR-2009-018) des activités gamma connues à l'UAB ou des matériaux standards IAEA-RGU1, IAEA-RGTh1 et IRSN-135SL300 au LAFARA (voir section 2.1.4.). Après comptage, un aliquote de chaque échantillon a été prélevé pour déterminer la récupération chimique du Be stable par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES), qui était en moyenne de 88 %. Des échantillons de particules provenant des filtres des pompes in situ ont été analysés pour le  $^7\text{Be}$  en spectrométrie gamma au LAFARA avec les mêmes méthodes de calibrations que précédemment. Les filtres ont été mis en géométrie adaptée pour être mesurés directement avec le détecteur puits. Les activités ont été corrigées de

la décroissance à partir de la date d'échantillonnage. Cela permet de déterminer le  ${}^7\text{Be}$  total ( ${}^7\text{Be}_t$ ) et/ou certains dissous ( ${}^7\text{Be}_d$ ).

## Chapitre 5

# Le radium-226 ( $^{226}\text{Ra}$ ) et le baryum (Ba) dans l'Atlantique Nord

### Sommaire

---

5.1 Résumé en Français . . . . .	66
5.2 The $^{226}\text{Ra}$ -Ba relationship in the North Atlantic during GEOTRACES-GA01 . . . . .	67

---

## 5.1 Résumé en Français

Nous présentons des sections à haute résolution des activités de radium-226 ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $T_{1/2} = 1602$  ans) et des concentrations de baryum (Ba) déterminées dans l'Atlantique Nord (Portugal-Groenland-Canada) dans le cadre du programme international GEOTRACES (projet GA01 section-GEOVIDE, mai à juillet 2014). Le  $^{226}\text{Ra}$  et le Ba dissous sont fortement corrélés le long de la section, un schéma qui peut refléter leur comportement chimique similaire. Comme le  $^{226}\text{Ra}$  et le Ba ont été largement utilisés comme traceurs des masses d'eau et du mélange océanique, nous avons étudié plus en profondeur leurs comportements dans cette région cruciale pour la circulation thermohaline en tirant parti des provinces biogéochimiques contrastées de la section GA01. Nous avons utilisé une analyse multiparamétrique optimale (OMP) pour distinguer l'importance relative du transport physique (mélange des masses d'eau) et des processus non conservatifs (apports sédimentaires, fluviaux ou hydrothermaux, absorption par les particules et dynamique des particules dissoutes) dans les distributions  $^{226}\text{Ra}$  et Ba de l'Atlantique Nord. Les résultats montrent que les concentrations mesurées de  $^{226}\text{Ra}$  et de Ba peuvent s'expliquer par un mélange conservatif pour 58 et 65 % des échantillons, respectivement, notamment aux profondeurs intermédiaires, c'est-à-dire loin des interfaces de l'océan. Le  $^{226}\text{Ra}$  et le Ba peuvent donc être considérés comme des traceurs conservatifs du transport des masses d'eau à l'intérieur de l'océan aux échelles spatiales considérées ici, de l'ordre de quelques milliers de km. Cependant, le  $^{226}\text{Ra}$  et le Ba ont un comportement non conservatif et même dans certaines régions leur comportement est découplés, principalement aux frontières océaniques (fond marin, marges continentales et eaux de surface). Les concentrations élevées de  $^{226}\text{Ra}$  et de Ba que l'on trouve dans les eaux profondes du bassin de l'Europe de l'Ouest suggèrent que les eaux profondes de l'Atlantique Nord-Est inférieures (NEADWI) accumulent du  $^{226}\text{Ra}$  et du Ba provenant de la diffusion sédimentaire et/ou de la dissolution de particules pendant le transport. Dans les 1500 m supérieurs du bassin ouest-européen, les déficits en  $^{226}\text{Ra}$  et Ba s'expliquent probablement par leur incorporation par substitution ou adsorption dans les coquilles calcaires et siliceuses planctoniques, ou dans la barytine ( $\text{BaSO}_4$ ). Enfin, comme le Ba et le  $^{226}\text{Ra}$  ont des sources différentes (principalement les sédiments d'eau profonde pour le  $^{226}\text{Ra}$  et les rivières pour le Ba), un fort découplage entre le  $^{226}\text{Ra}$  et le Ba a été observé aux interfaces terre-océan. C'est particulièrement vrai aux stations peu profondes près du Groenland et de Terre-Neuve, où les rapports  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  élevés en profondeur reflètent la diffusion à partir des sédiments de  $^{226}\text{Ra}$  et les faibles rapports  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  dans la partie supérieure de la colonne d'eau reflètent l'apport de Ba associé aux eaux météoritiques.

## 5.2 The $^{226}\text{Ra}$ -Ba relationship in the North Atlantic during GEOTRACES-GA01



## The $^{226}\text{Ra}$ –Ba relationship in the North Atlantic during GEOTRACES-GA01

Emilie Le Roy<sup>1</sup>, Virginie Sanial<sup>1,2,a</sup>, Matthew A. Charette<sup>2</sup>, Pieter van Beek<sup>1</sup>, François Lacan<sup>1</sup>, Stéphanie H. M. Jacquet<sup>3</sup>, Paul B. Henderson<sup>2</sup>, Marc Souhaut<sup>1</sup>, Maribel I. García-Ibáñez<sup>4,b</sup>, Catherine Jeandel<sup>1</sup>, Fiz F. Pérez<sup>4</sup>, and Géraldine Sarthou<sup>5</sup>

<sup>1</sup>LEGOS, Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (Université de Toulouse, CNRS/CNES/IRD/UPS), Observatoire Midi Pyrénées, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

<sup>2</sup>Department of Marine Chemistry and Geochemistry, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA 02543, USA

<sup>3</sup>Aix Marseille Université, CNRS/INSU, Université de Toulon, IRD, Mediterranean Institute of Oceanography (MIO), UM110, 13288 Marseille, France

<sup>4</sup>Instituto de Investigaciones Marinas (IIM, CSIC), Eduardo Cabello 6, 36208 Vigo, Spain

<sup>5</sup>Laboratoire des Sciences de l'Environnement Marin (LEMAR), UMR 6539, IUEM, Technopôle Brest Iroise, 29280 Plouzané, France

<sup>a</sup>now at: Department of Marine Science, University of Southern Mississippi, Stennis Space Center, MS 39529, USA

<sup>b</sup>now at: Uni Research Climate, Bjerknes Centre for Climate Research, Bergen 5008, Norway

**Correspondence:** Emilie Le Roy (emilie.le.roy@legos.obs-mip.fr)

Received: 9 November 2017 – Discussion started: 13 November 2017

Revised: 18 April 2018 – Accepted: 19 April 2018 – Published: 17 May 2018

**Abstract.** We report detailed sections of radium-226 ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $T_{1/2} = 1602$  years) activities and barium (Ba) concentrations determined in the North Atlantic (Portugal–Greenland–Canada) in the framework of the international GEOTRACES program (GA01 section – GEOVIDE project, May–July 2014). Dissolved  $^{226}\text{Ra}$  and Ba are strongly correlated along the section, a pattern that may reflect their similar chemical behavior. Because  $^{226}\text{Ra}$  and Ba have been widely used as tracers of water masses and ocean mixing, we investigated their behavior more thoroughly in this crucial region for thermohaline circulation, taking advantage of the contrasting biogeochemical patterns existing along the GA01 section. We used an optimum multiparameter (OMP) analysis to distinguish the relative importance of physical transport (water mass mixing) from nonconservative processes (sedimentary, river or hydrothermal inputs, uptake by particles and dissolved–particulate dynamics) on the  $^{226}\text{Ra}$  and Ba distributions in the North Atlantic. Results show that the measured  $^{226}\text{Ra}$  and Ba concentrations can be explained by conservative mixing for 58 and 65 % of the samples, respec-

tively, notably at intermediate depth, away from the ocean interfaces.  $^{226}\text{Ra}$  and Ba can thus be considered conservative tracers of water mass transport in the ocean interior on the space scales considered here, namely, on the order of a few thousand kilometers. However, regions in which  $^{226}\text{Ra}$  and Ba displayed nonconservative behavior and in some cases decoupled behaviors were also identified, mostly at the ocean boundaries (seafloor, continental margins and surface waters). Elevated  $^{226}\text{Ra}$  and Ba concentrations found in deep-water in the West European Basin suggest that lower North-east Atlantic Deep Water (NEADWI) accumulates  $^{226}\text{Ra}$  and Ba from sediment diffusion and/or particle dissolution during transport. In the upper 1500 m of the West European Basin, deficiencies in  $^{226}\text{Ra}$  and Ba are likely explained by their incorporation in planktonic calcareous and siliceous shells, or in barite ( $\text{BaSO}_4$ ) by substitution or adsorption mechanisms. Finally, because Ba and  $^{226}\text{Ra}$  display different source terms (mostly deep-sea sediments for  $^{226}\text{Ra}$  and rivers for Ba), strong decoupling between  $^{226}\text{Ra}$  and Ba were observed at the land–ocean boundaries. This is especially true in the

shallow stations near the coasts of Greenland and Newfoundland where high  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios at depth reflect the diffusion of  $^{226}\text{Ra}$  from sediment and low  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios in the upper water column reflect the input of Ba associated with meteoric waters.

## 1 Introduction

The primary source of radium-226 ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $T_{1/2} = 1602$  years) to the ocean was found to be diffusion from deep-sea sediments following the decay of its parent isotope,  $^{230}\text{Th}$  (Koczy, 1958; Kröll, 1953). This mode of introduction led Koczy to use radium data to derive vertical eddy diffusivities and velocities in the deep sea (Koczy, 1958). Since then,  $^{226}\text{Ra}$  has been widely used to study the ocean circulation and mixing on a global scale (Chung and Craig, 1980; Ku et al., 1980). In the framework of the Geochemical Ocean Sections Study (GEOSECS) program, special attention was given to  $^{226}\text{Ra}$  as its solubility and half-life made it an ideal candidate as a chronometer of the global thermohaline circulation. In particular, its 1602 years of half-life is more adapted than the longer half-life of carbon-14 ( $^{14}\text{C}$ ,  $T_{1/2} = 5730$  years) that had also been used for that purpose. Therefore, the global oceanic distribution of  $^{226}\text{Ra}$  in seawater was extensively documented throughout the major ocean basins and a unique database was generated during the GEOSECS program (Broecker et al., 1970, 1967; Chung et al., 1974; Ku et al., 1970; Ku and Lin, 1976).

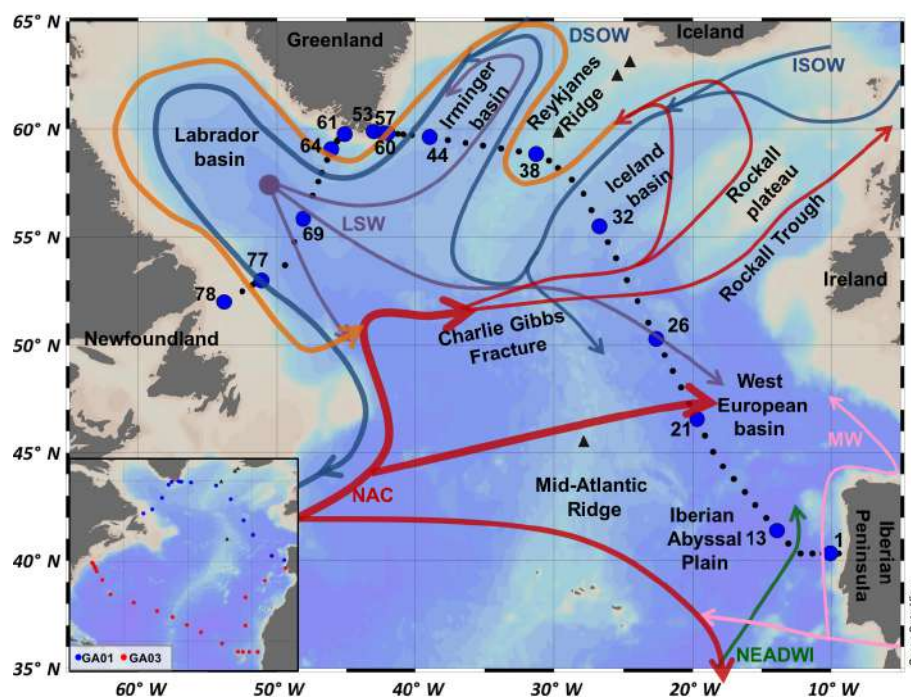
Barium (Ba) is an alkaline earth element like  $^{226}\text{Ra}$ . Therefore they share a similar geochemical behavior in the ocean (Chan et al., 1976; Fanning et al., 1988; Mathieu and Wolgemuth, 1973). As such, Ba was proposed as a stable analog of  $^{226}\text{Ra}$  in order to use the  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratio as a clock in a similar manner as the  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio. However, the recognition that  $^{226}\text{Ra}$  and Ba participate in upper ocean biological cycles (Ku and Luo, 1994) introduced additional complications for the use of the  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratio as a time tracer for deep water ventilation. Both  $^{226}\text{Ra}$  and Ba indeed increase with increasing depth, thus reflecting uptake due to biological processes in surface waters, particle scavenging and subsequent release at depth through the dissolution of the settling particles (Broecker et al., 1967; Ku et al., 1970; Ku and Luo, 1994).  $^{226}\text{Ra}$  and Ba are thus not only controlled by physical processes but appear to be incorporated in settling particles such as calcareous and siliceous shells, or in barite ( $\text{BaSO}_4$ ), which precipitates in the mesopelagic zone (Bishop, 1988; Chan et al., 1976; Dehairs et al., 1980; Lea and Boyle, 1989, 1990). Hence, despite different principal sources to the ocean (rivers in the case of Ba and marine sediment diffusion for  $^{226}\text{Ra}$ ), their distributions are affected by similar processes in the water column. Barium displays a linear correlation with  $^{226}\text{Ra}$  in the global ocean, resulting in a fairly constant  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratio of  $2.2 \pm 0.2$  dpm  $\mu\text{mol}^{-1}$

(dpm, disintegrations per minute) (Chan et al., 1976; Foster et al., 2004; Ku et al., 1980; Li et al., 1973; Östlund et al., 1987). Similarly, strong correlations were found between Ba–Si (silicate) and  $^{226}\text{Ra}$ –Si, although no obvious process links  $^{226}\text{Ra}$  or Ba with Si. The latter relationships appeared to be more surprising because Si is not a chemical analog of Ra and Ba. It was first proposed that diatom frustules exported from the upper water column could adsorb Ra and Ba, these elements being then released at depth following the dissolution of the siliceous tests (Bishop, 1988; Chung, 1980; Kumar and Li, 1996). More recent studies showed that the similar behaviors of Ba and Si (and alkalinity) reflect similar dissolved–particulate interactions (Jeandel et al., 1996; McManus et al., 1999; Rubin et al., 2003). Indeed, Ba is not mechanistically coupled with alkalinity or silicate. Rather, the observed relationships may result from the spatial coherence of different carriers (barite, opal and carbonate) overprinted by hydrodynamics. The formation of biogenic silica,  $\text{CaCO}_3$  and barite in surface water and their subsequent dissolution in the deeper water column may thus generate parallel oceanic distributions. While barite has been shown to be the main carrier that controls the Ba water column distribution, the relationship between Ba and Ra remains unclear.

While the global GEOSECS program provided valuable information on the coupling between biogeochemical cycles of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba in the ocean, several unknowns still remain. In this work, we take advantage of a new worldwide program, GEOTRACES, to provide new information on the distribution of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba and their relationship in the ocean. GEOTRACES program aims to characterize the distribution of trace elements and their isotopes (TEIs) (sources, sinks, internal cycling) in the ocean through a global survey consisting of ocean sections and regional process studies.

In the present study, we report dissolved  $^{226}\text{Ra}$  activities and dissolved Ba concentrations in the North Atlantic Ocean and Labrador Sea (GEOVIDE project, GA01 section). The North Atlantic region hosts a variety of globally significant water masses with complex circulation patterns (García-Ibáñez et al., 2018; Lherminier et al., 2010). This area is crucial for the thermohaline circulation and thus for global climate, through its important role in the ventilation of the deep layer of the global ocean (Seager et al., 2002). As part of this process, the meridional overturning circulation (MOC) includes the northward transport of warm subtropical waters. These surface waters are then cooled and transformed into subpolar waters and may reach the Labrador and Irminger seas where deepwater formation and deep convection take place (Bennett et al., 1985; Pickart and Spall, 2007; Yashayaev et al., 2007). We propose to study the relationship between  $^{226}\text{Ra}$  and Ba and to test the conservative behavior of these tracers in this specific region. We further document the Ra–Ba–Si relationship along the GA01 section, as it was done in previous sections conducted during the GEOSECS program and more recently along the GEOTRACES GA03 section.





**Figure 1.** Station locations of the GA01 section between Portugal and Newfoundland in the North Atlantic (black and blue dots). Stations investigated for  $^{226}\text{Ra}$  and Ba are marked as blue dots. The main currents and water masses in the North Atlantic are also represented. The major hydrothermal vents located near the GA01 section are indicated by black triangles. Stations investigated during the US-GEOTRACES-GA03 section, also conducted in the Atlantic Ocean, are reported on the lower panel (red dots).

## 2 Materials and methods

### 2.1 Study area: the GEOVIDE project

The GEOTRACES GA01 section (GEOVIDE project; PIs : Géraldine Sarthou, LEMAR, France and Pascale Lherminier, LOPS, France) was conducted in the North Atlantic Ocean between Lisbon, Portugal and St John's, Canada (15 May 2014–30 June 2014; Fig. 1). The water samples described here were collected on board the R/V *Pourquoi Pas?*. The section crossed different topographic features and regions with contrasting biogeochemical patterns. It complemented the sections GA03 (US-GEOTRACES) and GA02 (Dutch GEOTRACES), which were also conducted in the Atlantic Ocean in the framework of the GEOTRACES program. Seventy-eight stations were visited during the GEOVIDE project.

### 2.2 Sample collection

At 15 of the 78 stations completed during the GA01 cruise, up to 22 discrete 10L seawater samples were collected through the water column from Niskin bottles. Due to gravity, the seawater samples passed through 10 g of acrylic fibers impregnated with  $\text{MnO}_2$  (called “Mn fibers”), which quantitatively adsorb radium isotopes (assumed to scavenge 100 % of Ra; van Beek et al., 2010; Moore and Reid, 1973). High-

resolution vertical profiles of  $^{226}\text{Ra}$  were thus built to provide a detailed  $^{226}\text{Ra}$  section. The samples were unfiltered since particulate  $^{226}\text{Ra}$  activities are typically 2 orders of magnitude lower than the dissolved  $^{226}\text{Ra}$  activities (van Beek et al., 2007, 2009). From the same Niskin bottles, 15 mL was collected to determine the Ba concentration, so that Ba and  $^{226}\text{Ra}$  analyses were conducted from the same initial sample, which allows us to investigate the  $^{226}\text{Ra}$ /Ba ratio in the samples. The Ba samples were collected in pre-cleaned polypropylene bottles (rinsed three times with the same seawater sample), acidified with 15  $\mu\text{L}$  of HCl (10 M, Merck, Suprapur) and kept at room temperature for later analysis.

### 2.3 Analysis of dissolved $^{226}\text{Ra}$ activities via $^{222}\text{Rn}$ emanation

Radium-226 was determined via its daughter, radon-222 ( $^{222}\text{Rn}$ ;  $T_{1/2} = 3.8$  days) using a radon extraction system followed by alpha scintillation counting (Key et al., 1979). The Mn fiber samples were placed into gas-tight PVC cartridges (Peterson et al., 2009) that were flushed with helium (He) for 5 min at  $250 \text{ mL min}^{-1}$ . The cartridges were sealed and held for approximately 2 weeks (minimum of 5 days) to allow for  $^{222}\text{Rn}$  ingrowth from  $^{226}\text{Ra}$  decay. The  $^{222}\text{Rn}$  was then flushed out from the cartridges using He and cryo-trapped in copper tubing using liquid nitrogen. The copper trap was heated to allow the  $^{222}\text{Rn}$  to be transferred to evacuated “Lu-

cas cells” via a stream of He. The Lucas cells are airtight chambers with inner walls coated with silver-activated zinc sulfide that emits photons when struck by alpha decay particles (Key et al., 1979; Lucas, 1957; Peterson et al., 2009). The cells were held for 3 h to reach the secular equilibrium of all  $^{222}\text{Rn}$  decay chain daughters. After 3 h, the samples were counted overnight on a radon counting system (model AC/DC-DRC-MK 10-2). The counting uncertainties (1 SD, standard deviation) were within the range of 2–5 % for 10 L volume samples. All samples were appropriately ingrowth and decay corrected. The combined Lucas cell and detector background was  $\sim 7\%$  of the typical total measured sample activity. The method was standardized using NIST (US National Institute of Standards and Technology)  $^{226}\text{Ra}$  (20 dpm) sorbed onto  $\text{MnO}_2$  fiber and analyzed in the same manner as the samples, with uncertainties (1 SD) of 5 % (Charette et al., 2015; Henderson et al., 2013). Vertical profiles of  $^{226}\text{Ra}$  from the GEOTRACES GA01 (this study) and GA03 (Charette et al., 2015) sections that were located in close proximity off Portugal (Fig. 1) were compared and showed a good agreement with increasing activities and increasing depth (Fig. S1 in the Supplement).

## 2.4 Analysis of dissolved Ba concentrations

Barium concentrations were measured using an isotope dilution (ID) method (Freydier et al., 1995; Klinkhammer and Chan, 1990) by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS). This method was adapted to a Thermo Finnigan Element XR instrument (MIO, Marseille). The Ba measurements presented here are the sum of dissolved Ba and a very small fraction of particulate Ba (generally  $< 1\%$  of total Ba, along GEOVIDE up to 1.3 % at the bottom of station 32 due to presence of a nepheloid layer; Lemaitre et al., 2018a) released from the samples as a result of the acidification step. Hence, while the measurements reported herein are total Ba, they are within analytical uncertainty representative of the dissolved Ba pool. The samples (0.5 mL) were spiked with 300  $\mu\text{L}$  of a  $^{135}\text{Ba}$ -enriched solution (93 %  $^{135}\text{Ba}$ ; 95  $\text{nmol kg}^{-1}$ ) and diluted with 15 mL of acidified (2 %  $\text{HNO}_3$ , 14 M, Optima grade) Milli-Q grade water (Millipore). The amounts of sample, spike and dilution water were assessed by weighing. The reproducibility of this method is about 1.5 % (1 RSD, relative standard deviation), as tested on repeated preparations of the reference solution SLRS-5 (NRC-CNRC river water reference material for trace metals). Average Ba values obtained for SLRS-5 were  $13.48 \pm 0.20 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $1\sigma$ ) with RSD of 1.5 %, which is in good agreement with the certified values (SLRS-5  $13.4 \pm 0.6 \mu\text{g L}^{-1}$ ). The limit of detection calculated as 3 times the standard deviation of the procedural blank was  $0.09 \text{ nmol L}^{-1}$ .

## 2.5 Multiparameter mixing model

An optimum multiparameter (OMP) analysis was used to distinguish the relative importance of physical transport (i.e., water mass mixing) from nonconservative processes (input from the sediments, rivers or hydrothermal vents, dissolution of particles; uptake by particles and dissolved–particulate dynamics) on the  $^{226}\text{Ra}$  and Ba distributions in the North Atlantic. We used the OMP analysis computed for the GA01 section by García-Ibañez et al. (2018) with 12 source-water types (SWTs). Based on historical data reported from the North Atlantic, we defined  $^{226}\text{Ra}$  and Ba end-member concentrations associated with each SWT (Table S1 in the Supplement). The characteristics of SWTs (potential temperature, salinity and geographical location) reported by García-Ibañez et al. (2018) were used to determine the SWT end-members for  $^{226}\text{Ra}$  and Ba. In some cases, data from the GA01 section were used for the SWT end-member (Table S1). These  $^{226}\text{Ra}$  and Ba SWT end-members were then used to calculate the  $^{226}\text{Ra}$  and Ba concentrations that strictly result from mixing of the different water masses. In this way, we estimated the conservative components of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba, which can in turn be compared to the in situ concentrations used to generate the nonconservative component of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba along the GA01 section.

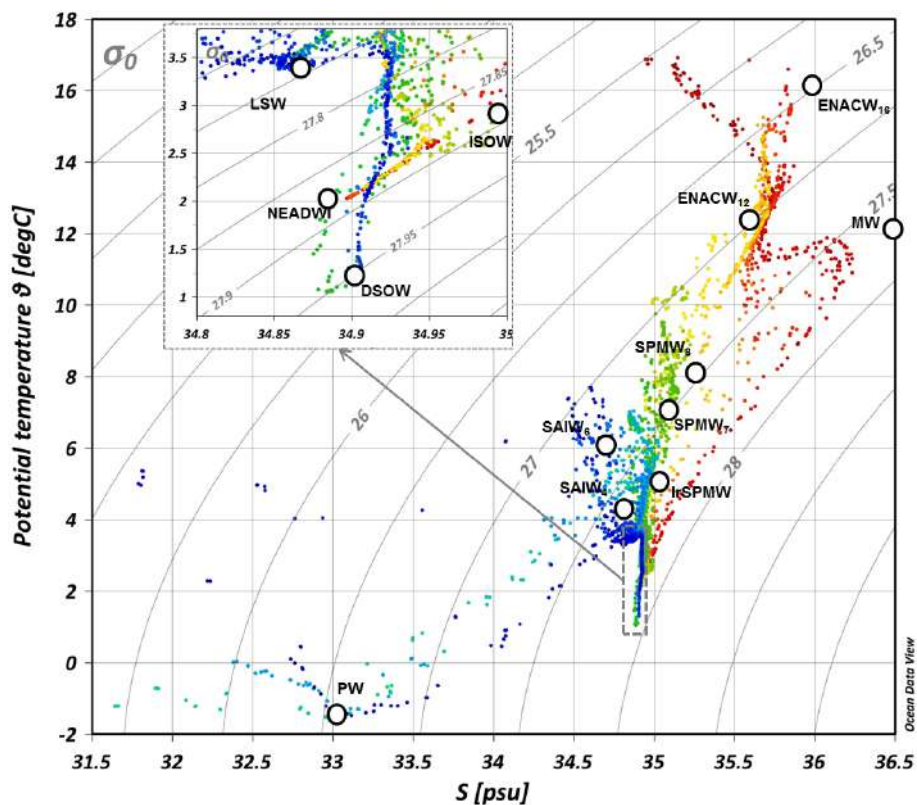
The uncertainties for the SWT end-members were considered to be  $\pm 0.6 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$  for  $^{226}\text{Ra}$  and  $\pm 1.5 \text{ nmol L}^{-1}$  for Ba, based on typical measurement uncertainties and spatial variability. A Monte Carlo method (250 random perturbations) was used to propagate the SWT end-member uncertainties to the  $^{226}\text{Ra}$  and Ba results of the OMP analysis. This allowed us to estimate conservative component uncertainties of  $\pm 0.9 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$  for  $^{226}\text{Ra}$  and  $\pm 4.4 \text{ nmol L}^{-1}$  for Ba. When the measured  $^{226}\text{Ra}$  and Ba values were different from the conservative component values (taking into account the uncertainties on these values),  $^{226}\text{Ra}$  and Ba were considered nonconservative. These nonconservative values can either be positive (representative of a net addition of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba) or negative (representative of a net removal of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba).

Note that the OMP analysis was not solved where non-conservative behavior of temperature and salinity is expected (that is, for waters above 100 m and for waters with salinities lower than 34.7). In the latter cases, changes in water mass properties may indeed be due to air–sea interaction or input of fresh water (e.g., near Greenland shelf; Danialt et al., 2011).

## 3 Results

### 3.1 Hydrodynamic context

The OMP analysis was used to identify the different water masses (Table 1) crossing the GA01 section. The potential temperature–salinity diagram for all the GA01 stations along



**Figure 2.** Potential temperature–salinity diagram – including an inset for bottom water – of the water samples (colored dots) from the GA01 section. The properties of the source-water types (based on García-Ibáñez et al., 2018) used in the optimum multiparameter (OMP) analysis are reported with white circles. Isopycnals are also plotted (potential density referenced to 0 dbar).

with the different SWT end-members used in the OMP analysis are represented in Fig. 2. The salinity section is shown in Fig. 3. The different water masses present along the GA01 section are described below.

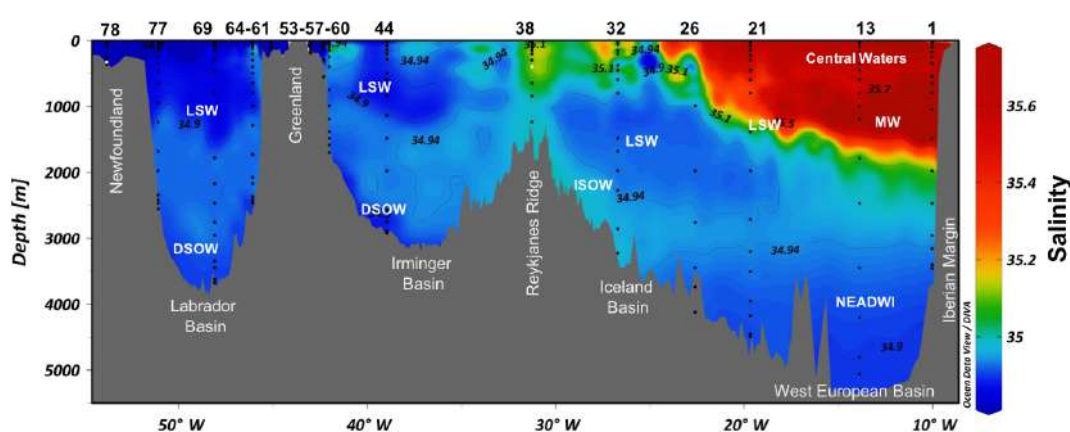
### 3.1.1 Upper waters

Three main water masses were found in the upper waters (< 1000 m) of the investigated area (Fig. 3). First, the Central Waters occupied the upper eastern part of the GA01 section from the Iberian Peninsula to the Rockall Trough (stations 1 to 26). Their distribution was associated with the circulation of the North Atlantic Current (NAC). The NAC transports warm and saline waters northward, connecting the subtropical and the subpolar latitudes, and is part of the upper layer of the Atlantic meridional overturning circulation (AMOC) in the North Atlantic subpolar gyre. The NAC flows eastward from the Grand Banks of Newfoundland, splitting into four branches west of the Mid-Atlantic Ridge (MAR), while incorporating local water masses (Fig. 1). East of the MAR, the two northern branches of the NAC flow northward into the Icelandic Basin, the Rockall Plateau and the Rockall Trough, while the two southern branches flow southward into the West European Basin. The Central Waters can be identi-

fied by the highest potential temperature of the entire GA01 section and are represented by two end-members called East North Atlantic Central Waters (ENACW<sub>16</sub> and ENACW<sub>12</sub>). The ENACW<sub>16</sub> is warmer (16 °C) than the ENACW<sub>12</sub>, which can be identified with a potential temperature of 12.3 °C (Fig. 2).

Part of the Central Waters carried by the NAC recirculates toward the Iceland Basin and the Irminger Sea, leading to the formation of subpolar mode waters by mixing and cooling in the subpolar gyre (Lacan and Jeandel, 2004; McCartney, 1992). Iceland Subpolar Mode Water (IcSPMW) is formed in the Icelandic Basin and is located, along GA01, over the Reykjanes Ridge (stations 32 and 38) (Fig. 3). The IcSPMW is described by two end-members, the SPMW<sub>7</sub> and the SPMW<sub>8</sub>, which are distinguished by their potential temperatures of 7.0 and 8.0 °C (Fig. 2). Once formed, the IcSPMW follows the Irminger Current.

Finally, the Irminger Subpolar Mode Water (IrSPMW) is the result of the transformation of the Central Waters and the IcSPMW, and is formed northwest of the Irminger Sea (Krauss, 1995). The IrSPMW is located near Greenland (stations 53, 57 and 60) (Fig. 3) (García-Ibáñez et al., 2015; Lacan and Jeandel, 2004; Read, 2000).



**Figure 3.** Distribution of salinity (CTD data) along the GA01 section. The different water masses are also reported, following García-Ibáñez et al. (2018). The station numbers are found above the figure. The sampling depths for  $^{226}\text{Ra}$  are shown for each vertical profile (black dots).

### 3.1.2 Intermediate waters

The Subarctic Intermediate Water (SAIW) originates in the Labrador Current (Read, 2000). The SAIW is associated with the advection of waters from the Labrador Sea within the NAC; it subducts below the Central Waters at approximately 600 m. Low salinities (34.8 and 34.7) and potential temperatures of 4.5 and 6 °C are representative of the two SAIWs, SAIW<sub>4</sub> and SAIW<sub>6</sub> (Fig. 2).

Around the Rockall Plateau, the SAIW overlies the Mediterranean Water (MW). The MW enters the North Atlantic through the Gibraltar Strait and flows northward while extending westward. The MW can be identified in the West European Basin at approximately 1200 m (stations 1 and 13 in Fig. 3) with a salinity of 36.5 (Fig. 2; García-Ibáñez et al., 2015).

The Labrador Sea Water (LSW) is found in multiple locations and at different water depths along the GA01 section (Fig. 3). The LSW is formed by progressive cooling and freshening in winter due to deep convection. The LSW can be characterized by its minimum salinity (34.87) and its minimum potential temperature (3 °C) (Fig. 2). The LSW contributes to the stratification of the interior of the North Atlantic and its boundary currents, and spreads at intermediate depths in three different basins intersected by the GA01 section (Fig. 1). The three independent pathways are (i) northward into the Irminger Sea (station 44); (ii) eastward across the MAR, through the Charlie–Gibbs fracture zone, then northward into the Iceland Basin (station 32) and eastward into the West European Basin (stations 21 and 26); and (iii) equatorward as a major component of the North Atlantic Deep Water in the Deep Western Boundary Current (DWBC), which constitutes the lower limb of the AMOC. Along these paths, the LSW mixes with both the overlying and underlying water masses and becomes warmer and saltier (Lazier, 1973).

The Polar Intermediate Water (PIW) is characterized by very low salinity (34.9) and potential temperature (less than 2 °C) (Fig. 2) and is defined as a separate upper core on the Greenland slope. The PIW is episodically injected into the Irminger Sea and originates from either the Arctic Ocean or the Greenland shelf (Falina et al., 2012; Jenkins et al., 2015; Rudels et al., 2002).

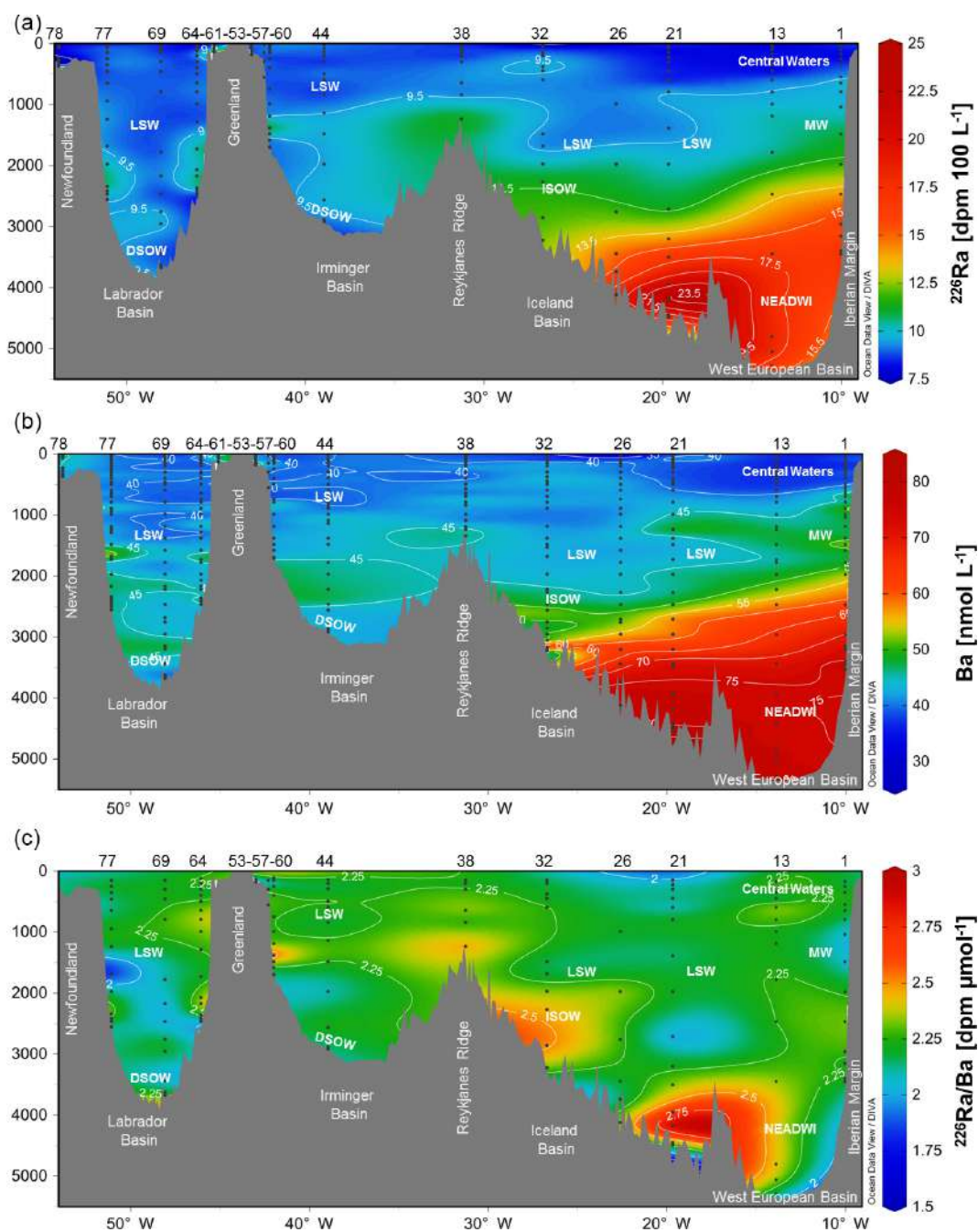
### 3.1.3 Overflow waters and deepwater

The Iceland–Scotland Overflow Water (ISOW) originates at the Iceland–Scotland sill and entrains the overlying warm saline Atlantic waters (SPMW and LSW). ISOW identification features are a potential temperature of 2.6 °C and a salinity of 34.98 (Fig. 2; van Aken and Becker, 1996). ISOW was found at stations located on the eastern flank of the Reykjanes Ridge (stations 32 and 38) and near Greenland (stations 60 and 64) at great depth (2000–3500 m) (Fig. 3).

Overflow waters coming from the Denmark Strait mix with both the SPMW and the LSW during descent into the Irminger Sea to form the Denmark Strait Overflow Water (DSOW) (Fig. 1) (Read, 2000; Yashayaev and Dickson, 2008). DSOW is located at the northern end of the Irminger Sea (station 44) and occupies the deepest part of the Greenland continental slope (stations 69 and 77) (Fig. 3). At bottom depth, DSOW is easily identified by a minimum potential temperature of 1.3 °C (Fig. 2).

In the Southern Ocean, the Antarctic bottom water (AABW) is formed by deep winter convection of surface waters. AABW flows to the north along the eastern side of the Atlantic and contributes to the formation of the lower North-east Atlantic Deep Water (NEADWI) once this water penetrates the Iberian Abyssal Plain by crossing the Mid-Atlantic Ridge (Fig. 1). The NEADWI lies at the bottom of the West European Basin (stations 1 to 26 in Fig. 3) with a mean salinity of 34.895 and a potential temperature of 1.98 °C (Fig. 2). Then, the NEADWI recirculates into the Rockall Trough and





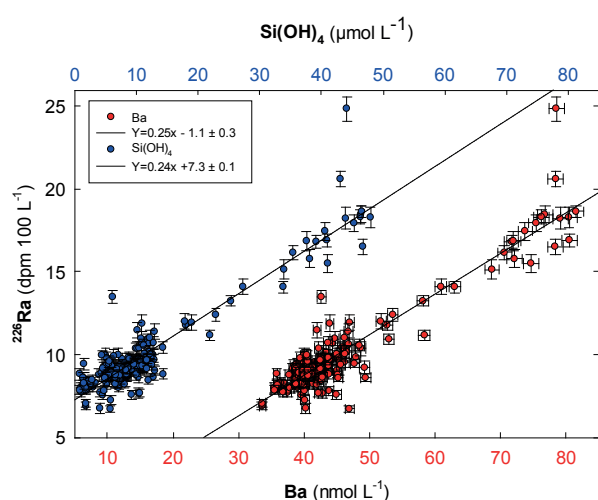
**Figure 4.** Distribution of (a) dissolved  $^{226}\text{Ra}$  activities ( $\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$ ), (b) dissolved Ba concentrations ( $\text{nmol } \text{L}^{-1}$ ) and  $^{226}\text{Ra} / \text{Ba}$  ratio ( $\text{dpm } \mu\text{mol}^{-1}$ ) along the GA01 section. Station numbers are found above the panels. The sampling depths are shown for each vertical profile (black dots).

meets ISOW in the Iceland Basin (van Aken, 2000; McCartney, 1992; Schmitz and McCartney, 1993).

### 3.2 Distribution of $^{226}\text{Ra}$ and Ba along the GA01 section

The  $^{226}\text{Ra}$  distribution for the GA01 section is presented in Fig. 4 with Ba concentrations and  $^{226}\text{Ra} / \text{Ba}$  ratios. The

$^{226}\text{Ra}$  activities and Ba concentrations in the water column range from 7 to  $25 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$  and from  $33.6$  to  $81.5 \text{ nmol } \text{L}^{-1}$ , respectively. These data are in good agreement with Atlantic data from the GEOSECS program, which range from  $6.8$  to  $23.4 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$  for  $^{226}\text{Ra}$  and from  $35$  to  $105 \text{ nmol } \text{L}^{-1}$  for Ba (Broecker et al., 1976).



**Figure 5.** Relationships between  $^{226}\text{Ra}$  and Ba (red dots) and between  $^{226}\text{Ra}$  and  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (blue dots) along the GA01 section in the North Atlantic. The best linear fit for the two plots is also reported ( $R = 0.93$  for the two plots). The slopes of the relationships between  $^{226}\text{Ra}$  and Ba and between  $^{226}\text{Ra}$  and  $\text{Si}(\text{OH})_4$  are expressed in  $10^{-2} \text{ dpm nmol}^{-1}$  and in  $10^{-2} \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$ , respectively.

For both  $^{226}\text{Ra}$  and Ba, the vertical gradient is stronger in the eastern part of the section (West European Basin) than on the western part of the section (from Reykjanes Ridge to Newfoundland). Both are particularly high near the seafloor in the West European Basin ( $^{226}\text{Ra}$ :  $14\text{--}25 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$ ; Ba:  $63\text{--}82 \text{ nmol L}^{-1}$ ) and are in agreement with data previously reported for this region (Broecker et al., 1976; Charette et al., 2015). At intermediate depths, Ba concentrations range from 40 to  $50 \text{ nmol L}^{-1}$  in the West European Basin (stations 1 and 21) and  $^{226}\text{Ra}$  activities range from 9.5 to  $10.9 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$ , also in good agreement with literature data (Charette et al., 2015; Schmidt and Reyss, 1996). Low  $^{226}\text{Ra}$  and Ba are found in the upper waters of the West European Basin and the Iceland Basin ( $8.1\text{--}8.9 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$  and  $35\text{--}43 \text{ nmol L}^{-1}$ , respectively). Intermediate  $^{226}\text{Ra}$  activities and Ba concentrations ( $9 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$  and  $42 \text{ nmol L}^{-1}$ , respectively) are observed in bottom water in the Irminger and Labrador seas. Between the Reykjanes Ridge and Newfoundland,  $^{226}\text{Ra}$  activities range between 7 and  $10 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$  in surface and intermediate waters. Similarly to  $^{226}\text{Ra}$ , Ba concentrations are relatively low in this area, ranging from 39 to  $50 \text{ nmol L}^{-1}$ . The distributions in  $^{226}\text{Ra}$  and Ba are explained to a first order by the different water masses present in the region, as discussed below.

## 4 Discussion

### 4.1 $^{226}\text{Ra}$ –Ba and $^{226}\text{Ra}$ –Ba–Si relationships

A linear correlation between  $^{226}\text{Ra}$  and Ba is observed for all data collected along the GA01 section (Fig. 5). The slope of the  $^{226}\text{Ra}$ –Ba linear regression obtained by this study in the North Atlantic is  $2.5 \pm 0.1$  (2 SD)  $\text{dpm } \mu\text{mol}^{-1}$ , which agrees with the slope of the  $^{226}\text{Ra}$ –Ba linear regression of  $2.3 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$  reported during the GEOSECS program for all the oceanic basins (Chan et al., 1976). The intercept on the horizontal Ba axis is  $4.4 \text{ nmol L}^{-1}$  for the GA01 section, which is in agreement with the GEOSECS data (Chan et al., 1976; Li et al., 1973). This positive intercept may be the result of a larger riverine Ba input relative to  $^{226}\text{Ra}$  (Ku and Luo, 1994). The slope of the  $^{226}\text{Ra}$ –Ba linear regression reported from the GEOSECS program is similar from one oceanic basin to another. The  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratio (slightly different from the slope) is also fairly constant throughout the global ocean ( $2.2 \pm 0.2 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$ ; Östlund et al., 1987). This pattern indicates that  $^{226}\text{Ra}$  and Ba may behave similarly in the ocean. Since  $^{226}\text{Ra}$  and Ba are incorporated in settling particles such as calcareous and siliceous shells or barite ( $\text{BaSO}_4$ ) by substitution or adsorption mechanisms (Bishop, 1988; Dehairs et al., 1980; Lea and Boyle, 1989, 1990) and are then released at depth following the dissolution of these particles, the constant  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratio suggests that fractionation between  $^{226}\text{Ra}$  and Ba during these processes is small.

Investigations conducted during the GEOSECS program further concluded that  $^{226}\text{Ra}$  and Ba were tightly correlated with orthosilicic acid ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) (Chan et al., 1976; Chung, 1980; Ku et al., 1970; Ku and Lin, 1976) despite the fact that  $^{226}\text{Ra}$ , Ba and  $\text{Si}(\text{OH})_4$  exhibit different chemical behavior in the water column and different source terms. A Ra–Ba–Si relationship is also observed along the GA01 section (Fig. 5).  $\text{Si}(\text{OH})_4$  concentrations generally increase with increasing depth, with a steeper gradient in the West European Basin (Introduction Paper, 2017; This issue), as it was also the case for  $^{226}\text{Ra}$  and Ba (Fig. S2). The link between  $^{226}\text{Ra}$ , Ba and Si has been shown to reflect parallel dissolved–particulate interactions between barite and biogenic silica (Bishop, 1988; Chung, 1980; Jacquet et al., 2005, 2007; Jeandel et al., 1996); the main carrier of  $^{226}\text{Ra}$  in the ocean, however, remains an open question. The oceanic Ba–Si and  $^{226}\text{Ra}$ –Si relationships may thus be the result of the interaction between ocean biogeochemistry and the water mass transport.

In contrast to the  $^{226}\text{Ra}$ –Ba relationship, the slope of the  $^{226}\text{Ra}$ – $\text{Si}(\text{OH})_4$  relationship observed during GEOSECS exhibited significant spatial variability from one oceanic basin to another (Li et al., 1973). First,  $^{226}\text{Ra}$  and Si are not chemical analogues, as it is the case for  $^{226}\text{Ra}$  and Ba. Second, the variability observed in the  $^{226}\text{Ra}$ – $\text{Si}(\text{OH})_4$  relationship may be related to the large variability in the  $\text{Si}(\text{OH})_4$  distribution, which is mostly governed by the preformed nutrient concentrations of waters feeding into the main thermo-

cline from surface waters of the Southern Ocean (Sarmiento et al., 2007). In the case of GA01, the  $^{226}\text{Ra}$ –Si(OH) $_4$  linear regression slope is  $2.4 \pm 0.9 \times 10^3$  dpm mol $^{-1}$  (2 SD). As a comparison, the  $^{226}\text{Ra}$ –Si(OH) $_4$  slope reported for the GEOTRACES-GA03 section conducted south of the GA01 section in the Atlantic Ocean was  $2.1 \times 10^3$  dpm mol $^{-1}$  (Charette et al., 2015). The slope of the  $^{226}\text{Ra}$ –Si(OH) $_4$  linear regression is  $34.3 \times 10^3$  dpm mol $^{-1}$  in the Pacific Ocean and  $14.5 \times 10^3$  dpm mol $^{-1}$  in the Antarctic Ocean. The  $^{226}\text{Ra}$ –Si(OH) $_4$  relationship has an intercept with the vertical axis of  $7.3 \pm 0.1$  dpm 100 L $^{-1}$ , which represents the residual  $^{226}\text{Ra}$  resulting from the total usage of Si in surface waters (Ku et al., 1970). According to (Shannon and Cherry, 1971), the removal of  $^{226}\text{Ra}$  in the upper waters is limited by Si. For both the  $^{226}\text{Ra}$ –Ba and  $^{226}\text{Ra}$ –Si(OH) $_4$  relationships, several values are clearly outside of the linear regression trend (Fig. 5), a pattern that indicates deviation from the relationship usually observed between  $^{226}\text{Ra}$  and Ba (or Si(OH) $_4$ ). Such deviations may result from nonconservative processes.

#### 4.2 $^{226}\text{Ra}$ and Ba distributions and their relationship with hydrography

A striking feature of the GA01 section is that the  $^{226}\text{Ra}$  activities and Ba concentrations are particularly high in the West European Basin below 2000 m (Fig. 4), in the NEADWI. This pattern can also be observed in the GA03 section conducted south of the GA01 section (Charette et al., 2015), the two sections being separated by only ca. 500 km in that basin. The NEADWI is mainly formed from waters with a southern origin (Read, 2000). South of the Antarctic Convergence, the surface waters contain high  $^{226}\text{Ra}$  activities from the upwelling of deepwater enriched in  $^{226}\text{Ra}$  and associated with the circumpolar current (Ku and Lin, 1976). The convection of these surface waters leads to the formation of the  $^{226}\text{Ra}$ -rich AABW, which circulates northward into the Atlantic Ocean. However, the high  $^{226}\text{Ra}$  activities of the NEADWI cannot be solely explained by the high  $^{226}\text{Ra}$  activities of these waters of southern origin. This will be discussed in Sect. 4.3.1.

In contrast, the lowest  $^{226}\text{Ra}$  activities and Ba concentrations reported on the GA01 section are associated with the Central Waters (upper waters of the West European Basin; Fig. 4). The central Waters are derived from the NAC and mix with the SAIW and the SPMW. Along their path, the Central Waters remain in the upper water column and therefore are not affected by the deep sedimentary source of  $^{226}\text{Ra}$ . West of the Iceland Basin between 200 and 400 m (stations 32 and 38), an increase in the  $^{226}\text{Ra}$  activities and Ba concentrations is associated with the IcSPMW.

A slight increase in  $^{226}\text{Ra}$  is observed between 1000 and 1600 m in the West European Basin (Fig. 4; Stations 1 and 13) where a salinity maximum is identified. This pattern is associated with the MW. This is corroborated by the slightly higher Ba concentrations and lower  $^{226}\text{Ra}$  / Ba ratios, as ob-

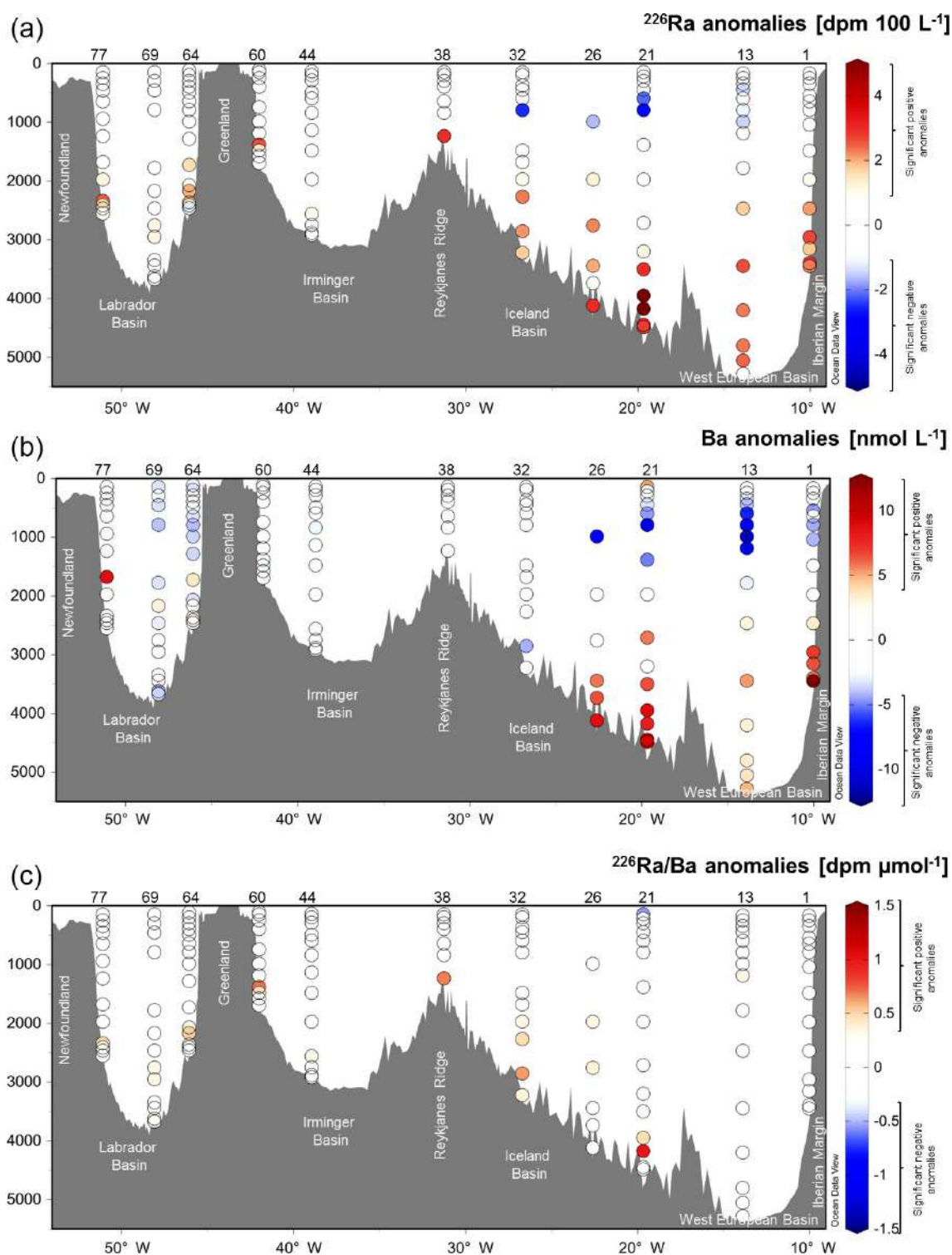
served in the Western Mediterranean Sea (van Beek et al., 2009), with these waters spreading westward into the Atlantic Ocean. At these stations, between 30 and 79 % of the water found at 1000–1600 m is of Mediterranean origin (MW), according to the OMP analysis (García-Ibañez et al., 2018; this issue).

Relatively uniform and low  $^{226}\text{Ra}$  activities and Ba concentrations are found between the surface and 2500 m in the Labrador Sea, up to 2000 m in the Iceland Basin and deeper in the Irminger Basin (Fig. 4). These distributions can be related to the LSW, which is formed by winter convection in the Labrador Sea (Fröb et al., 2016; Pickart et al., 2003; Yashayaev and Loder, 2016). When formed, the LSW transports the characteristics of surface waters to the deep ocean (i.e., low  $^{226}\text{Ra}$  activities and low Ba concentrations). The LSW then spreads into the Irminger and the Iceland Basin while conserving its low  $^{226}\text{Ra}$  and Ba signatures. Relatively low  $^{226}\text{Ra}$  activities and Ba concentrations are found at bottom depths in the Irminger and Labrador seas and may be associated with DSOW, which is also a recently ventilated water mass (Lazier, 1973).

Finally, according to the OMP analysis, ISOW is present at several stations along the GA01 section (García-Ibañez et al., 2018). First, on the eastern flank of the Reykjanes Ridge (station 32), 68 % of the water between 2700 and 3000 m is considered to be ISOW. Then, in the Labrador Sea (stations 69 and 77), an average of 58 % of the water between 2100 and 3000 m is identified as ISOW. The slight increase in  $^{226}\text{Ra}$  activities and Ba concentrations observed at these locations may thus be related to the ISOW.

#### 4.3 Conservative versus nonconservative behavior of $^{226}\text{Ra}$ and Ba

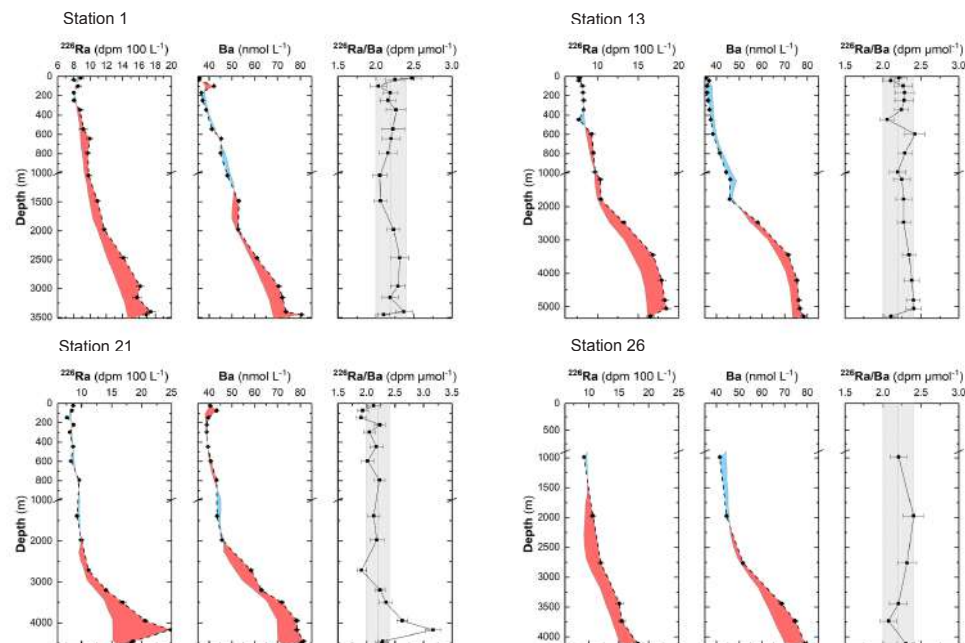
The use of an optimum multiparameter (OMP) analysis allowed us to distinguish the relative importance of physical transport (i.e., mixing of water masses) from nonconservative processes on the  $^{226}\text{Ra}$ , Ba and  $^{226}\text{Ra}$  / Ba ratios distributions in the North Atlantic (Fig. 6). The comparison between the vertical profiles of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba determined along the GA01 section, and those derived from OMP analysis (Fig. 7) clearly indicates deviations from the conservative behavior and reflects either an input of  $^{226}\text{Ra}$  or Ba (positive anomalies highlighted in red; same color code as in Fig. 6) or a removal of  $^{226}\text{Ra}$  or Ba (negative anomalies highlighted in blue; same color code as in Fig. 6). This comparison reveals that for 58 % of the samples  $^{226}\text{Ra}$  can be considered conservative (activities due to mixing and transport) along the GA01 section (i.e., 58 % of the  $^{226}\text{Ra}$  anomalies are within the  $[-0.9$  and  $0.9$  dpm 100 L $^{-1}$ ] interval), whereas for 65 % of the samples Ba can be considered conservative (i.e., 65 % of the Ba anomalies are within the  $[-4.4$  and  $4.4$  nmol L $^{-1}$ ] interval). A major finding of this study is that  $^{226}\text{Ra}$  and Ba are predominantly conservative at intermediate depths mostly between 500 and 2000 m, but slightly deeper in the center of



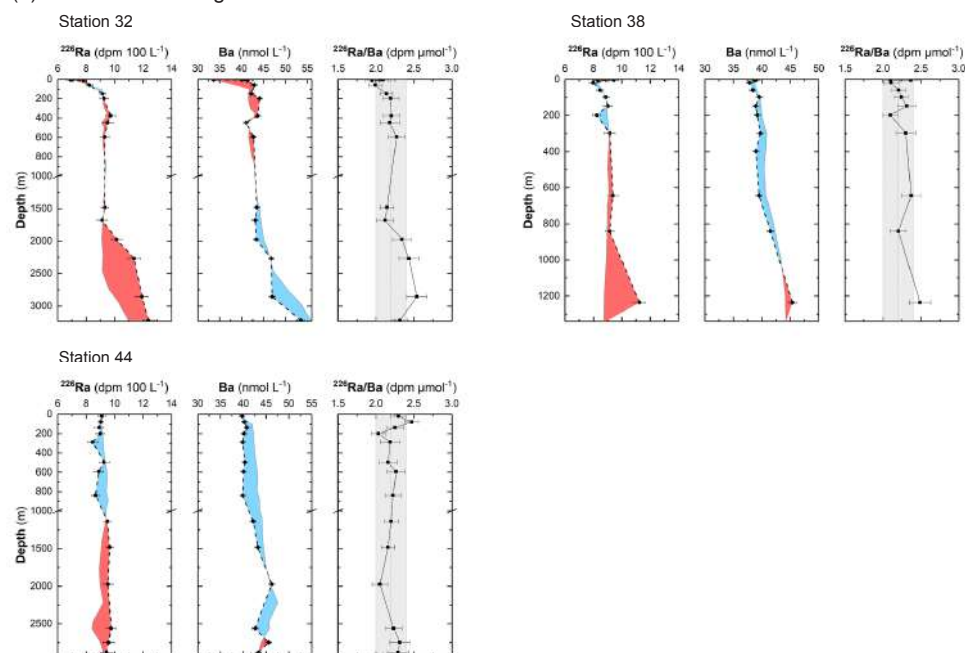
**Figure 6.** Difference between the measured concentrations and those calculated by the OMP analysis for  $^{226}\text{Ra}$  (a), Ba (b) and (c)  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratio along the GA01 section. Positive anomalies reflect recent tracer addition, while negative ones reflect recent tracer removal. Station numbers are found above the panels.



## (a) West European Basin

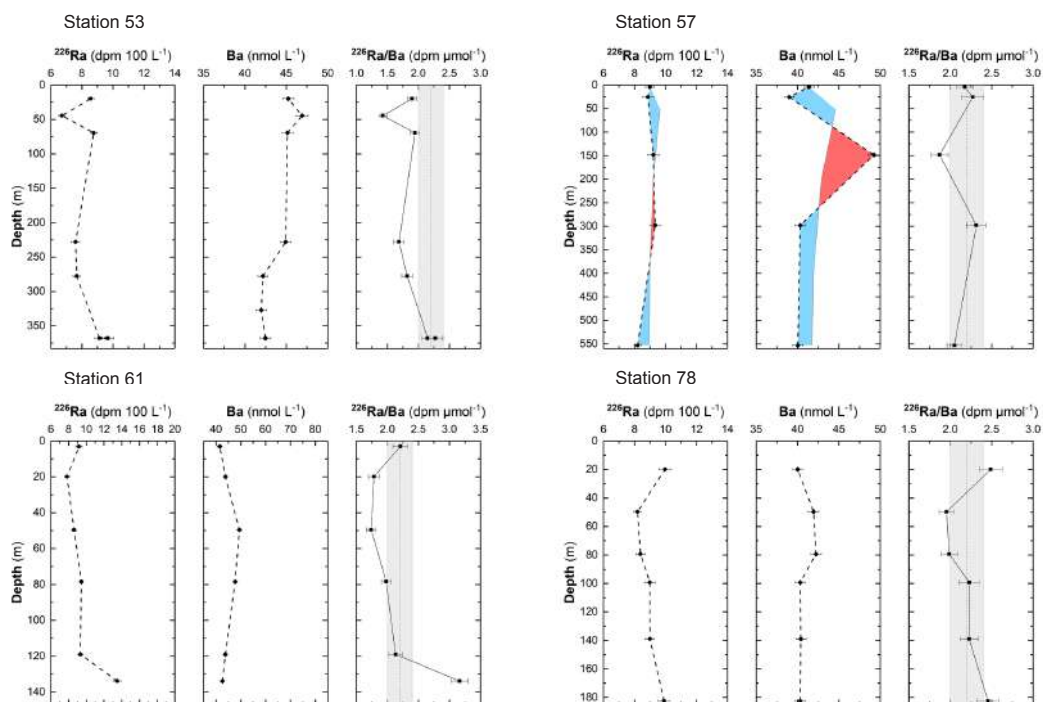


## (b) Iceland and Irminger basin



**Figure 7.** Vertical profiles of dissolved  $^{226}\text{Ra}$  activities and Ba concentrations determined along the GA01 section: (a) West European Basin, (b) Iceland Basin and Irminger Basin, (c) the Greenland and Newfoundland margins and (d) Labrador Basin. As a comparison, the conservative  $^{226}\text{Ra}$  and Ba vertical profiles derived from the OMP analysis are also shown as solid grey lines. The discrepancy between the two vertical profiles indicates deviation from the conservative behavior and reflects either an input of  $^{226}\text{Ra}$  or Ba (positive anomalies highlighted in red; same color code as Fig. 6) or a removal of  $^{226}\text{Ra}$  or Ba (negative anomalies highlighted in blue; same color code as Fig. 6). The OMP analysis has not been solved for the shallow coastal stations 53, 61 and 78. The  $^{226}\text{Ra}$  / Ba ratios are also reported, together with the mean GEOSECS  $^{226}\text{Ra}$  / Ba ratio ( $2.2 \pm 0.2 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$ ; black dashed line) and its 1 standard deviation (grey shaded areas). Note that the scale may be different from one station to another and the vertical axis was cut to 1000 m. The seafloor is represented by the bottom axis.

## (c) Greenland and Newfoundland margins



## (d) Labrador Basin

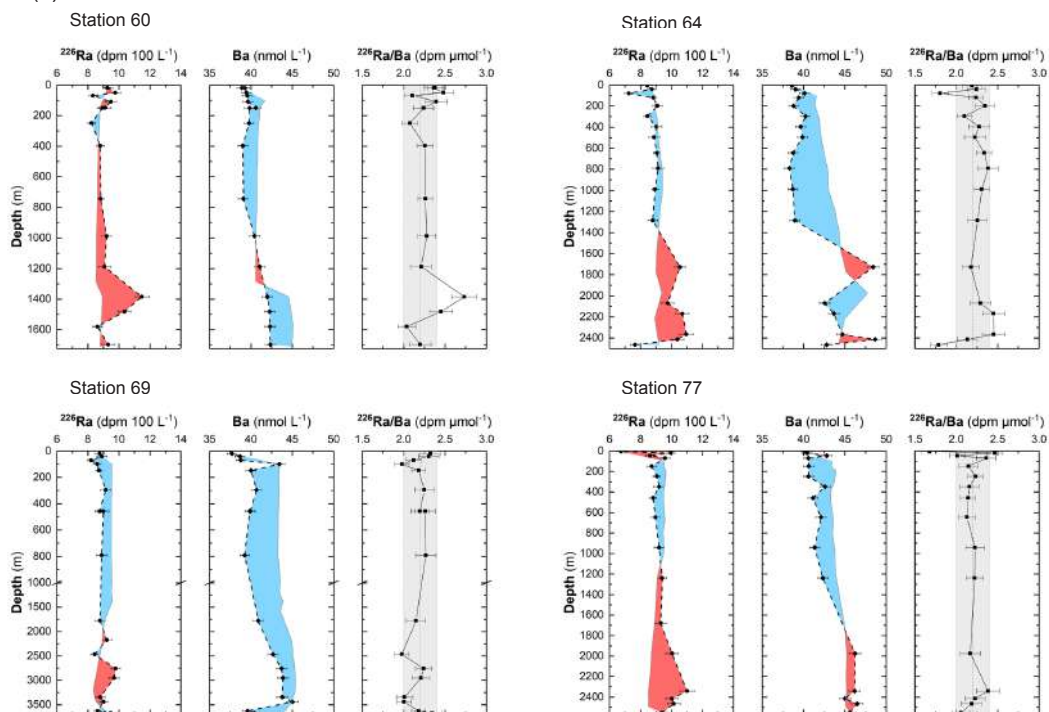


Figure 7. Continued.

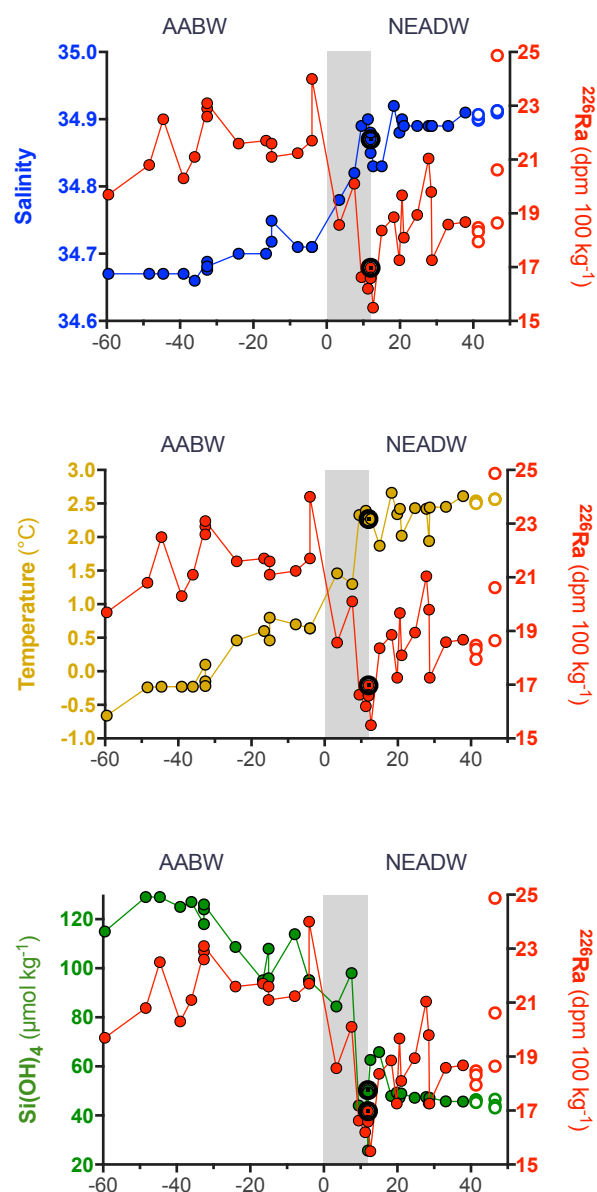
deep basins such as at stations 21, 44 and 69 (Fig. 6). These locations correspond to the depths at which the waters are far from the main sources and sinks of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba. The non-conservative  $^{226}\text{Ra}$  (42 % of the  $^{226}\text{Ra}$ ) is mostly distributed close to interfaces such as surface/subsurface water and bottom water (both in the deep West European Basin and the Labrador Sea), near the main sources (seafloor or shallow sediments deposited onto the margins). The nonconservative Ba is mostly distributed in the upper 1500 m and in the deep West European Basin (Fig. 6).

The  $^{226}\text{Ra}$  / Ba ratios are also reported for all samples in Fig. 7. The mean ratio determined along the GA01 section is identical to the ratio determined during the GEOSECS program ( $2.2 \pm 0.2 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$ ; Östlund et al., 1987). Of the  $^{226}\text{Ra}$  / Ba ratios determined along the GA01 section 77 % are within the confidence interval [ $2.0$ – $2.4 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$ ], indicating little deviation from the mean ratio, a pattern that is likely related to the similar chemical behavior in  $^{226}\text{Ra}$  and Ba.

#### 4.3.1 $^{226}\text{Ra}$ inputs and their relationship with Ba

The deepwater of the West European Basin displays positive  $^{226}\text{Ra}$  and Ba anomalies (stations 1 to 26; Fig. 7). The  $^{226}\text{Ra}$  anomalies are initiated at shallower depths (ca. 300–2000 m) than the Ba anomalies (ca. 1000–2000 m) (Fig. 7). As mentioned above, the NEADWI – which is the main water mass of the deep West European Basin – is mainly formed from waters with a southern origin (mainly AABW) that are characterized by high  $^{226}\text{Ra}$  and Ba concentrations. However, these southern waters experience a very specific history along their northward transport to the GA01 section that suggests that the high  $^{226}\text{Ra}$  activities (and Ba) of the NEADWI cannot be solely explained by the high  $^{226}\text{Ra}$  activities (and Ba) of these waters of southern origin. In order to explain the positive  $^{226}\text{Ra}$  and Ba anomalies in the deepwater of the West European Basin, we thus need to investigate the fate of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba in the waters of southern origin that travel northward and reach section GA01. Figure 8 was computed by combining GEOSECS and TTO data ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , salinity and temperature) associated with the AABW (Spencer, 1972) that travels northward between  $60^\circ \text{ S}$  and  $40^\circ \text{ N}$  in the West Atlantic Basin. The same data ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , salinity and temperature) associated with the NEADWI in the East Atlantic Basin and along GA01 are also reported.

Between  $60^\circ \text{ S}$  and the equator, the high  $^{226}\text{Ra}$  activities of the AABW are associated with relatively low salinity, low temperature and high  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (Fig. 8). Then, while crossing the Mid-Atlantic Ridge at the equator and at  $11^\circ \text{ N}$ , the AABW undergoes several important transformations:  $^{226}\text{Ra}$  activities and  $\text{Si}(\text{OH})_4$  concentrations decrease, while salinity and temperature tend to increase (Fig. 8). The  $^{226}\text{Ra}$  and Ba end-members for the NEADWI were chosen at this specific location to coincide both geographically and with the characteristics (salinity, temperature and  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) of the



**Figure 8.** Geographical variation in  $^{226}\text{Ra}$  activities (red dots), salinity (blue dots), temperature (yellow dots) and  $\text{Si}(\text{OH})_4$  concentrations (green dots) in AABW and the NEADWI between  $60^\circ \text{ S}$  and  $45^\circ \text{ N}$  (GA01 section) in the Atlantic Ocean based on data from the GEOSECS and TTO programs. The  $^{226}\text{Ra}$  activities, salinity, temperature and  $\text{Si}(\text{OH})_4$  concentrations from GA01 are represented by open circles. The values used as end-members for the OMP analysis are also identified by the black circles. The shaded area represents the region in which transformation of the AABW into NEADWI takes place.

NEADWI end-members used for the OMP analysis (Figs. 8, S3). This end-member has been chosen far from the GA01 section in the OMP analysis (García-Ibáñez et al., 2018), because between  $11^\circ \text{ N}$  and the GA01 section (Fig. 8), salinity,

temperature and  $\text{Si}(\text{OH})_4$  concentrations display relatively constant trends indicating no major modifications. In contrast, the  $^{226}\text{Ra}$  activities display a significant spatial variability north of  $11^\circ\text{N}$  and clearly increase towards the north (Fig. 8), a pattern that is especially clear when taking the GA01 data into account (Fig. 8). This  $^{226}\text{Ra}$  increase is thus decoupled from salinity, temperature and  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , and likely explains the positive anomalies deduced from the OMP analysis in the deep West European Basin (Fig. 7). The specific history of these waters of southern origin (waters initially with a high  $^{226}\text{Ra}$  activity; decrease in the  $^{226}\text{Ra}$  activity at the equator and at  $11^\circ\text{N}$ ; new increase of  $^{226}\text{Ra}$  activity north of  $11^\circ\text{N}$ ) suggest that the  $^{226}\text{Ra}$  anomalies observed in the West European Basin are explained by inputs of  $^{226}\text{Ra}$  along the northward transport of these waters.

The positive anomalies result from the input of  $^{226}\text{Ra}$  (and Ba) following either (i) dissolution/remineralization of settling particles that incorporated  $^{226}\text{Ra}$  and Ba in the upper water column (this includes the dissolution of barite, since the waters of the Atlantic Ocean are undersaturated with respect to barite; Monnin et al., 1999) and/or (ii) diffusion of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba from deep-sea sediments (Cochran and Krishnaswami, 1980) (see Sect. 4.4). Of special note are stations in the West European Basin, which are especially deep (down to 5500 m). Deep sediments generally display elevated  $^{230}\text{Th}$  activities due to scavenging of  $^{230}\text{Th}$  from the entire water column (Bacon and Anderson, 1982; Nozaki, 1984). The highest dissolved  $^{230}\text{Th}$  activities reported along the GA01 section were thus observed in the deepwater of the West European Basin (Deng et al., 2017, 2018). Consequently, because  $^{226}\text{Ra}$  is produced by the decay of  $^{230}\text{Th}$  in the sediment, the  $^{226}\text{Ra}$  diffusive flux in this area is expected to be especially high.

The input of  $^{226}\text{Ra}$  in the West European Margin is accompanied by Ba input since (i) positive Ba anomalies are also observed in the deepwater and (ii) the  $^{226}\text{Ra}$  / Ba ratios do not significantly deviate from the mean GEOSECS  $^{226}\text{Ra}$  / Ba ratio (Fig. 7a). One exception is found at station 21 in the West European Basin, which displays high  $^{226}\text{Ra}$  / Ba at approximately 4000 m (up to  $3.17\text{ dpm }\mu\text{mol}^{-1}$ ). At several stations (21, 26, 32, 38, 44, 60, 64 and 77), lower beam transmission values near the seafloor indicate presence of suspended sediments likely associated with a nepheloid layer. Nepheloid layers are turbid layers formed episodically by strong and intense abyssal currents that are transported along isopycnals away from the site of resuspension of bottom sediments (McCave, 1986). The presence of a benthic nepheloid layer is also indicated by high particulate iron concentrations at these stations. Such processes may thus contribute to releasing  $^{226}\text{Ra}$  (and potentially Ba) to the deep water column, following desorption or dissolution of the particles. Similar  $^{226}\text{Ra}$  maxima have been observed in the deepwater of the northeastern Pacific, suggesting that the  $^{226}\text{Ra}$  flux is not uniform over the ocean bottom even on a regional scale (Chung, 1976). Suspended

particle dissolution may also play a role here, notably for Ba. This will be discussed in more detailed in Sect. 4.4.

Positive  $^{226}\text{Ra}$  anomalies are also found in deepwater at several other stations located in relatively deep basins ( $>1200\text{ m}$ ) along the GA01 section (e.g., stations 32, 38, 44, 60, 64, 69 and 77). Most of these anomalies are associated with  $^{226}\text{Ra}$  / Ba ratios higher than  $2.4\text{ dpm }\mu\text{mol}^{-1}$ . The  $^{226}\text{Ra}$  positive anomalies observed at the stations mentioned above are thus best explained by the diffusion of  $^{226}\text{Ra}$  from the sediment. However, these latter stations do not exhibit a positive Ba anomaly and Ba tends to be conservative. Consequently, the  $^{226}\text{Ra}$  / Ba ratios in the deepwater of these stations is often significantly higher than the mean GEOSECS value (stations 21, 32, 38, 60, 64; Fig. 7). This pattern is different to that observed in the West European Basin, a discrepancy that may be explained by the different sediment composition in the two regions, the different residence times of deepwater in contact with deep-sea sediments (Chung, 1976) and/or the different roles played by suspended particle dissolution.

A strong  $^{226}\text{Ra}$  positive anomaly is observed in the deepest sample collected at station 38 above the Reykjanes Ridge. It cannot be completely excluded that this positive anomaly is due to the hydrothermal vent since hydrothermal systems are known in the area (Fig. 1). High particulate iron and aluminum concentrations were also observed at these stations (Gourain et al., 2018; Menzel et al., 2017, 2018). Enrichment in  $^{226}\text{Ra}$  has indeed been observed in hydrothermal system plumes at mid-ocean ridge (Kadko, 1996; Kadko and Moore, 1988; Kipp et al., 2017; Rudnicki and Elderfield, 1992). Moreover, the  $^{226}\text{Ra}$  enrichments are accompanied by slight Ba enrichments, which may support the hydrothermal origin hypothesis, since hydrothermal venting at mid-ocean Ridge constitutes the second major external source of Ba to the ocean (Edmond et al., 1979).

Finally, high  $^{226}\text{Ra}$  / Ba ratios variations are also observed in shallow coastal waters (Fig. 7c). At stations 53 and 61, high  $^{226}\text{Ra}$  / Ba ratios are found close to the bottom, in agreement with the input of  $^{226}\text{Ra}$  from the sediment, whereas low  $^{226}\text{Ra}$  / Ba ratios are found in the subsurface at stations 57, 61 and 78, in association with low salinities (Fig. S2). The low  $^{226}\text{Ra}$  / Ba ratios are thus explained by the input of meteoritic water in coastal areas, since such waters are known to be the predominant source of Ba to the ocean (Martin and Meybeck, 1979; Wolgemuth and Broecker, 1970). At these shallow stations, the different source terms between  $^{226}\text{Ra}$  and Ba therefore lead to important variations in the  $^{226}\text{Ra}$  / Ba ratios (Fig. 7c.; stations 53, 57, 61 and 78). These observations clearly indicate that  $^{226}\text{Ra}$  may sometimes be decoupled from Ba.

#### 4.3.2 $^{226}\text{Ra}$ removal and its relationship with Ba

Relatively few  $^{226}\text{Ra}$  negative anomalies were found along the GA01 section. At the deep open-ocean stations, the neg-

ative anomalies are mostly observed in the upper 1000 m (Fig. 7; stations 13, 21, 26, 32, 38, 44 and 77), but can also be found as deep as 2000 m (i.e., stations 64 and 69). In most cases, the negative  $^{226}\text{Ra}$  anomalies are associated with significant negative Ba anomalies (stations 13, 21, 26, 38, 44, 64 and 69). Such features are likely explained by biological mediated processes including the incorporation of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba in planktonic as calcareous and siliceous shells (Bishop, 1988), in Acantharian skeletons made of celestite ( $\text{SrSO}_4$ ) or in barite ( $\text{BaSO}_4$ ) crystals (van Beek et al., 2007; Chow and Goldberg, 1960; Shannon and Cherry, 1971; Szabo, 1967; Wolgemuth and Broecker, 1970).

Particularly low dissolved  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios ( $< 2 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$ ) are found in the upper 50 m at stations 21, 32, 64, 69 and 77, a pattern that was also observed in the upper 150 m of the Sargasso Sea, where van Beek et al. (2007) reported similarly low dissolved  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios that were accompanied by high  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios in suspended particles. This latter pattern was attributed to the incorporation of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba in Acantharian skeletons. The low dissolved  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios (e.g.,  $1.7 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$ , station 77) observed in the upper 200 m along the GA01 section may thus be attributed to Acantharians, which have skeletons that incorporate  $^{226}\text{Ra}$  preferentially to Ba (van Beek et al., 2007, 2009; Bernstein et al., 1998). The presence of Acantharians was not studied during GEOVIDE. However, previous studies reported the presence of Acantharians in this area, for example in the Iceland Basin and in the East Greenland Sea (Antia et al., 1993; Barnard et al., 2004; Martin et al., 2010).

Several phytoplankton blooms were observed along the GA01 section, as indicated by the chlorophyll *a* concentrations (Chl *a*) (Fig. S4). The largest bloom was observed in the Labrador Sea in May 2014. Diatoms were the dominant species in the Irminger and Labrador seas and on the Greenland and Newfoundland margins during GA01 (up to 55 % of the total Chl *a* concentration; Tonnard et al., 2018). In the West European Basin, Chl *a* was lower in May and June 2014 and coccolithophorids were the dominant species in that area (Tonnard et al., 2018). In these two regions, diatom frustules and coccolithophorids may thus contribute to the removal of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba (Bishop, 1988; Dehairs et al., 1980), from the water column in areas that were characterized by noticeable negative anomalies.

Additionally, because the Labrador Sea was sampled in June, during the decline of the bloom, barite that is presumably formed following the decay of settling organic matter may also contribute to the removal of Ba (and  $^{226}\text{Ra}$ ). High particulate excess Ba ( $\text{Ba}_{\text{xs}}$ ) concentrations were indeed observed at stations displaying significant Ba negative anomalies:  $\text{Ba}_{\text{xs}}$  concentrations reached a maximum of 400 m at station 13, 21 and 26) and between 400 and 800 m near Greenland, at stations 44, 64 and 69 (Lemaitre et al., 2017, 2018b). These  $\text{Ba}_{\text{xs}}$  profiles can be related to the relatively high particulate organic carbon (POC) export flux de-

termined at these stations (e.g., at station 69; Lemaitre et al., 2017, 2018a). This POC flux would promote barite formation in the subsurface (Dehairs et al., 1980; Legeleux and Reyss, 1996) but also deeper in the water column (van Beek et al., 2007). Similarly, Jullion et al. (2017) – by using a parametric OMP analyses as applied in the Mediterranean Sea – also reported quantification of the nonconservative component of the Ba signal and suggested that the Ba negative anomalies potentially reflected Ba subtraction during barite formation occurring during POC remineralization. The winter deep convection in the Labrador Sea may also potentially explain these relatively deep Ba anomalies by transporting negative Ba and  $^{226}\text{Ra}$  anomalies waters toward the deep sea, as was observed in the Mediterranean Sea (Jullion et al., 2017). With the exception of the acantharian skeletons that may impact the dissolved  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios in the upper 200 m, the removal of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba that takes place deeper in the water column or that involves other processes (e.g., barite precipitation) does not seem to significantly affect the dissolved  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios.

In the shallow coastal stations, lower  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios are observed (Fig. 7). These low ratios may also result from the removal of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba by planktonic shells and/or barite or from scavenging by lithogenic particles. However, because these stations are coastal stations, various processes are at play in a relatively shallow water column (i.e., diffusion of  $^{226}\text{Ra}$  from the sediments; input of Ba from meteoric water; removal of Ba and  $^{226}\text{Ra}$  by shells and barite), thus complicating the interpretation of the vertical profiles. We note that the low  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios observed in the surface of shallow stations near the coast of Greenland (stations 57 and 61) and Newfoundland (station 78) are associated with low salinities (Fig. 7c). This decoupling between  $^{226}\text{Ra}$  and Ba may be explained by input of fresh water into the coastal zone.

Finally, at several stations, a decrease in the  $^{226}\text{Ra}$  activities is observed near the seafloor (stations 13, 21, 44, 60, 64 and 77; Fig. 7). Similar decreasing trends near the seafloor have been reported in the southwest Atlantic and North Pacific for  $^{230}\text{Th}$  (Deng et al., 2014; Okubo et al., 2012), a reactive element that strongly adsorbs onto suspended particles. This trend for  $^{230}\text{Th}$  was explained by nuclide scavenging at the seafloor (Deng et al., 2014; Okubo et al., 2012). Radium-226 – although it is much less particle-reactive than  $^{230}\text{Th}$  – and Ba may also be scavenged by resuspended particles near the seafloor and adsorb onto the surfaces of Mn oxides (Moore and Reid, 1973). High particulate trace element concentrations were also observed at stations 26, 38 and 69 and may be related to nepheloid layers that impact the deep water column up to 200–300 m above the seafloor (Gourain et al., 2018; Menzel et al., 2017, 2018).



#### 4.4 Estimation of $^{226}\text{Ra}$ and Ba input fluxes into the West European Basin

A strong  $^{226}\text{Ra}$  positive anomaly is observed in the NEADWI between stations 1 and 21 and below 3500 m. On average, it is  $3.3 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$  over this vertical section. This anomaly reflects a concentration difference between the  $^{226}\text{Ra}$  measured along GA01 and the  $^{226}\text{Ra}$  due to water mass mixing. This concentration difference is associated with the northward transport of the NEADWI, estimated to be  $0.9 \pm 0.3 \text{ Sv}$  ( $10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) at  $45^\circ \text{ N}$  (GA01 section) (Daniault et al., 2016; McCartney, 1992). Therefore, the positive concentration anomaly can be converted to a  $^{226}\text{Ra}$  flux that has to be added to this water mass,  $F_{\text{Input-Ra}}$ , calculated as follows:

$$F_{\text{Input-Ra}} = A \times T_{\text{NEADWI}}, \quad (1)$$

where  $A$  is the mean positive anomaly of  $^{226}\text{Ra}$  (in  $\text{dpm m}^{-3}$ ) determined by the OMP analysis;  $T_{\text{NEADWI}}$  is the transport associated with the NEADWI (in  $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ).

This  $^{226}\text{Ra}$  input may be associated with a sedimentary source and/or may result from the dissolution of suspended particles. First, we will study the hypothesis of the sedimentary source; the suspended particle source will be discussed second.

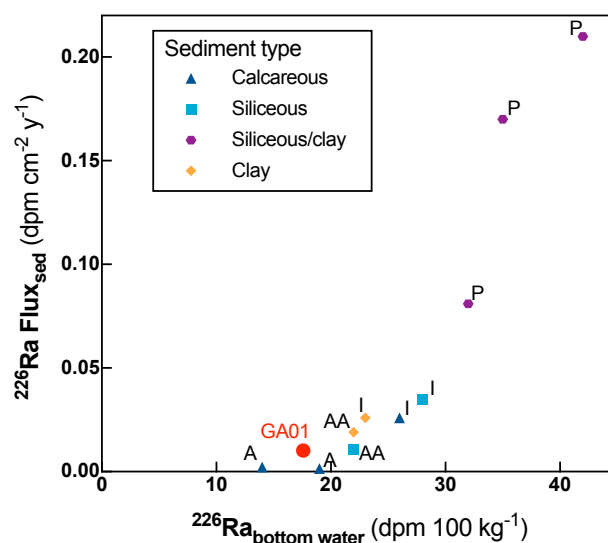
The NEADWI at  $45^\circ \text{ N}$  is made of up to 92 % of the  $11^\circ \text{ N}$  NEADWI end-member. Therefore, the sedimentary input along the northward transport of the NEADWI is calculated across a sediment area between  $11$  and  $45^\circ \text{ N}$  (Fig. S3). We consider a distance of 4209 km between  $11^\circ \text{ N}$  and the GA01 section and a distance of 1475 km between stations 1 and 21. This leads to a horizontal area of  $6.21 \times 10^6 \text{ km}^2$  (assuming a constant bathymetry), across which the sedimentary input is assumed to take place.

The  $^{226}\text{Ra}$  flux diffusing out of bottom sediments,  $F_{\text{Sed-Ra}}$  (in  $\text{dpm cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ), can be calculated using Eq. (2), assuming that the anomaly is entirely explained by the sediment source:

$$F_{\text{Sed-Ra}} = \frac{F_{\text{Input-Ra}}}{S}, \quad (2)$$

where  $S$  is the surface area described above (in  $\text{cm}^2$ ) and  $F_{\text{Input-Ra}}$  is  $1.67 \times 10^8 \text{ dpm s}^{-1}$ .

The calculated  $F_{\text{Sed-Ra}}$  is  $14.8 \pm 3.1 \times 10^{-3} \text{ dpm cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ , which is within the range of fluxes reported in the literature. For example, Cochran (1980) reported  $F_{\text{Sed-Ra}}$  in the range of  $1.5 \times 10^{-3} \text{ dpm cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  for the Atlantic Ocean to  $2.1 \times 10^{-1} \text{ dpm cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  for the Pacific Ocean (Fig. 9). Li et al. (1973) estimated  $^{226}\text{Ra}$  fluxes diffusing out of the sediment in the Southern Ocean and on the Antarctic shelf of  $6.2 \times 10^{-4} \text{ dpm cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  and  $1.6 \times 10^{-3} \text{ dpm cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ , respectively. The  $F_{\text{Sed-Ra}}$  calculated here is thus slightly higher than the  $^{226}\text{Ra}$  sedimentary fluxes reported in the Atlantic Ocean by Cochran (1980). Note, however, that the

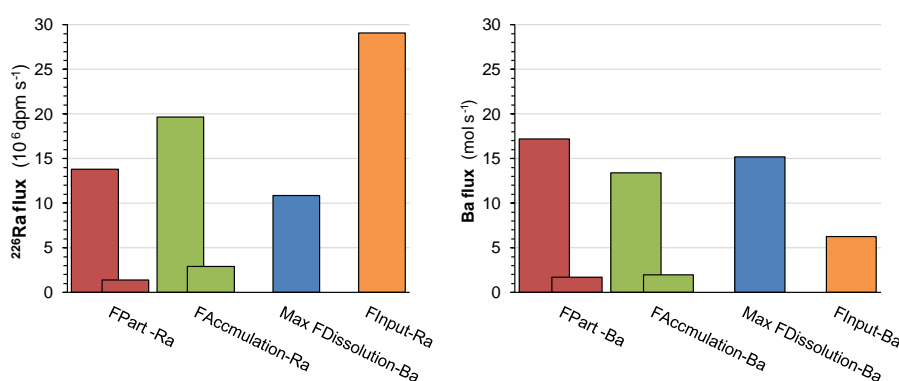


**Figure 9.**  $^{226}\text{Ra}$  fluxes diffusing out of the sediment in relationship with bottom water  $^{226}\text{Ra}$  activities determined in different oceanic basins (P is Pacific Ocean, A is Atlantic Ocean, I is Indian Ocean and AA is Southern Ocean) by Cochran (1980). The  $^{226}\text{Ra}$  flux calculated in this study to explain the positive anomalies in the West European Basin is also reported (red dot).

$^{226}\text{Ra}$  fluxes released from the sediments vary locally as a function of the sedimentary  $^{230}\text{Th}$  activity, bioturbation rates, but also as a function of the sediment type and composition (Chung, 1976; Cochran, 1980). The  $^{226}\text{Ra}$  fluxes reported in the Atlantic Ocean by Cochran (1980), which are the lowest of all basins, are only available for calcareous ooze type sediment (Cochran, 1980). The NEADWI may cross different types of sediments along its northward path in the Atlantic Ocean. This includes calcareous oozes, fine-grained calcareous sediments and clay (Dutkiewicz et al., 2015). In particular,  $^{226}\text{Ra}$  diffusion is expected to be higher in these two latter sediment types (Cochran, 1980).

As for Ba, the mean positive anomaly deduced from the OMP analysis is  $7.0 \text{ nmol L}^{-1}$  leading to a  $F_{\text{Input-Ba}}$  of  $69.5 \text{ mol s}^{-1}$ . In the same way as  $^{226}\text{Ra}$ , a Ba sedimentary flux  $F_{\text{Sed-Ba}}$  of  $3.19 \pm 1.4 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  would be required to explain the Ba anomalies observed in the West European Basin. This flux is on the low end of the Ba sedimentary fluxes reported in different ocean basins, which range from 1.0 to  $30 \text{ nmol cm}^2 \text{ yr}^{-1}$  (Chan et al., 1977; Falkner et al., 1993; McManus et al., 1999; Paytan and Kastner, 1996).

Alternatively, the dissolution of settling particles could also contribute to the  $^{226}\text{Ra}$  and Ba anomalies observed in the deepwater of the West European Basin. Assuming a steady state, we may undertake a mass balance calculation for particulate  $^{226}\text{Ra}$  and Ba in the same box as described above (i.e., box defined between  $11^\circ \text{ N}$  and the GA01 section, between stations 1 and 21 – 1475 km – and between 3500 m depth and the seafloor; Fig. S5). Particles enter the



**Figure 10.**  $^{226}\text{Ra}$  and Ba flux estimations:  $F_{\text{Part-}x}$  is the particulate flux entering the box,  $F_{\text{Accumulation-}x}$  is the sediment accumulation flux and  $F_{\text{Dissoolution-}x}$  is the flux of particle dissolution assuming that all the settling particles dissolve.  $x$  is either  $^{226}\text{Ra}$  or Ba. Both maximum and minimum values are shown for  $F_{\text{Part-}x}$  and  $F_{\text{Accumulation-}x}$ .  $\text{Max } F_{\text{Dissoolution-}x}$  represents a maximum value since it is calculated by subtracting the minimum value of  $F_{\text{Accumulation-}x}$  from the maximum value of  $F_{\text{Part-}x}$ .  $F_{\text{Dissoolution-}x}$  is thus between zero (if all  $F_{\text{Part-}x}$  accumulates in the sediment) and this latter value.

box from above as settling particles, but also horizontally, carried within the water masses at  $11^\circ\text{N}$  that travel northward. Particles leave the box by different processes (accumulation in the sediment or northward transport by the water masses) or may dissolve while settling in the box. In the absence of precise information about the particulate  $^{226}\text{Ra}$  and Ba fluxes entering and exiting the box horizontally (i.e., the particulate  $^{226}\text{Ra}$  and Ba concentrations at  $11^\circ\text{N}$  and at the GA01 section), we assume that they are of equal importance and therefore that they cancel each other out in the mass balance calculation.

The vertical particulate flux entering the box from above can be calculated as follows:

$$F_{\text{Part-}x} = C_{\text{p}3500} \times V_s \times S, \quad (3)$$

where  $x$  is either  $^{226}\text{Ra}$  or Ba,  $C_{\text{p}3500}$  is either the particulate  $^{226}\text{Ra}$  activities or the particulate Ba concentrations at 3500 m,  $V_s$  is the settling speed for suspended particles and  $S$  is the horizontal surface area described above ( $6.21 \times 10^6 \text{ km}^2$ ).

We use the value of  $0.007 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$  for the mean  $^{226}\text{Ra}$  particulate activity at 3500 m, which was reported for the Atlantic Ocean, Sargasso Sea (van Beek et al., 2007) and the value of  $0.087 \text{ nmol } \text{L}^{-1}$  for the mean Ba particulate concentration at 3500 m, which was determined along the GA01 section (Lemaitre et al., this issue). We use the settling speeds ( $V_s$ ) reported for suspended particles in the literature and that typically range from  $100$  to  $1000 \text{ m yr}^{-1}$  (Bacon and Anderson, 1982; Krishnaswami et al., 1976; Roy-Barman et al., 2002). The  $F_{\text{Part}}$  thus obtained range from  $1.4 \times 10^6$  to  $13.8 \times 10^6 \text{ dpm s}^{-1}$  for  $^{226}\text{Ra}$ , while the  $F_{\text{Part}}$  range from  $1.7$  and  $17.2 \text{ mol s}^{-1}$  for Ba. Of this total  $F_{\text{Part}}$ , a fraction may dissolve while settling, while the remainder will accumulate in the sediment. This dissolution flux is named  $F_{\text{dissoolution-}x}$ , where  $x$  is either  $^{226}\text{Ra}$  or Ba. We use the sediment Ba ac-

cumulation rates reported by Gingele and Dahmke (1994) in the Atlantic Ocean to calculate the particulate Ba flux that exits the box ( $F_{\text{Accumulation-Ba}}$ :  $2.0$  to  $13.4 \text{ mol s}^{-1}$ ); hence, by difference the  $F_{\text{dissoolution-Ba}}$  is  $0$ – $15.2 \text{ mol s}^{-1}$  (Fig. 10). This value is of the same order of magnitude of the  $F_{\text{Input-Ba}}$  needed to explain the Ba anomalies ( $6.28 \text{ mol s}^{-1}$ ). Therefore, in the case of Ba, the dissolution of settling particles may entirely explain the OMPA-derived anomalies. The sediment  $^{226}\text{Ra}$  accumulation rates can be calculated from the Ba accumulation rates estimated above using the  $^{226}\text{Ra}$  / Ba ratio determined in sinking particles collected in the Sargasso Sea near the seafloor (i.e.,  $1.5 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$ ; van Beek et al., 2007). The sediment  $^{226}\text{Ra}$  accumulation flux thus calculated,  $F_{\text{Accumulation-Ra}}$ , is  $2.9 \times 10^6$ – $19.6 \times 10^6 \text{ dpm s}^{-1}$ , leading to  $F_{\text{dissoolution-Ra}}$  of  $0$ – $10.9 \times 10^6 \text{ dpm s}^{-1}$  (Fig. 10). Therefore,  $F_{\text{dissoolution-Ra}}$  cannot account for more than 37 % of the required  $^{226}\text{Ra}$  flux ( $F_{\text{Input-Ra}}$ ). This implies that even if the settling speed is high ( $1000 \text{ m yr}^{-1}$ ; high turnover of the particles), the particle dissolution cannot account for the entire  $F_{\text{Input-Ra}}$ . The remaining part (minimum of 63 %) therefore has to be sustained by  $^{226}\text{Ra}$  diffusion from the sediments.

While the above calculations have to be taken with caution given the numerous assumptions in the mass balance model, overall they suggest that the  $^{226}\text{Ra}$  positive anomalies observed in the West European Basin may be explained entirely by the  $^{226}\text{Ra}$  that diffuses out of the sediments. However, it cannot be excluded that the dissolution of settling particles also contributes to the  $^{226}\text{Ra}$  enrichment. In contrast, the Ba positive anomalies may be explained either by the diffusion of Ba from sediment, by the dissolution of settling particles or by a combination of these two processes. These conclusions are in line with the current knowledge about  $^{226}\text{Ra}$  and Ba sources in the deep ocean (Broecker et al., 1970; Chan et al., 1976, 1977; Ku et al., 1980).

## 5 Conclusions

We investigated the distribution of dissolved  $^{226}\text{Ra}$  activities and Ba concentrations in the North Atlantic Ocean along the GA01 section. To a first order, the  $^{226}\text{Ra}$  and Ba patterns appear to be correlated with the water masses (e.g., high  $^{226}\text{Ra}$  and Ba in NEADWI in the West European Basin; low  $^{226}\text{Ra}$  and Ba in Central Waters; slight increase of  $^{226}\text{Ra}$  in the MW). Using a mixing model, we show that the measured  $^{226}\text{Ra}$  and Ba concentrations can be explained by conservative mixing for 58 and 65 % of the samples, respectively, notably at intermediate depths (mostly between 1000 and 2000 m) and slightly deeper in the middle of deep basins, away from the ocean interfaces. These locations correspond to the depths at which the waters are away from the main sources of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba.  $^{226}\text{Ra}$  and Ba can thus be considered to be conservative tracers of water mass transport in the ocean interior on the space scales considered here, namely on the order of a few thousand kilometers.

Our study also highlighted several regions in which significant input or loss of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba takes place. In the West European Basin, the deepwater (NEADWI) accumulates both  $^{226}\text{Ra}$  and Ba while flowing from  $11^\circ\text{N}$  to the GA01 section. Mass balance calculations suggest that these enrichments are predominantly explained by sediment diffusion for  $^{226}\text{Ra}$ , with a possible contribution from suspended particle dissolution, while both the sediment and suspended particle dissolution could significantly contribute to the Ba enrichments. This pattern contrasts with that observed in the deepwater collected elsewhere along the section that does not display Ba enrichments associated with the  $^{226}\text{Ra}$  enrichments. Bottom nepheloid layers may also contribute to the release of  $^{226}\text{Ra}$  (and Ba) to the deep water column at several stations. Interestingly, nepheloid layer processes seem to also act as potential removal of  $^{226}\text{Ra}$  (and Ba) at several other stations. Significant input of Ba likely associated with meteoric waters is found in the upper water column near Greenland. Finally,  $^{226}\text{Ra}$  and Ba are removed from the upper water column, likely primarily due to biological mediated processes, such as incorporation of  $^{226}\text{Ra}$  and Ba into barite ( $\text{BaSO}_4$ ), which are presumably formed following the decay of settling organic matter and/or adsorption onto diatom frustules, a mechanism that would explain the  $^{226}\text{Ra}$ –Ba relationship reported here. Similarly, strong correlations were also found between Ba–Si and  $^{226}\text{Ra}$ –Si, although no obvious process links  $^{226}\text{Ra}$  or Ba with Si, except maybe the adsorption of Ba and ( $^{226}\text{Ra}$ ) onto diatom frustules. It cannot be excluded, however, that the observed Ba–Si and  $^{226}\text{Ra}$ –Si relationships may result from the spatial coherence of different carriers overprinted by hydrodynamics.

Our study also provides evidence of significant decoupling between  $^{226}\text{Ra}$  and Ba. In the upper 200 m, the  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios reach low values ( $< 2\text{ dpm}\mu\text{mol}^{-1}$ ), a pattern that has been observed in other regions, and was related to acantharian skeletons that incorporate  $^{226}\text{Ra}$  preferentially to Ba (van

Beek et al., 2007; Bernstein et al., 1998). Finally, deviations from the mean GEOSECS  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios were observed in the shallow coastal waters of Greenland and Newfoundland: the predominant input of Ba due to the input of meteoric water leads to lower  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios, whereas near the seafloor, the input of sedimentary  $^{226}\text{Ra}$  leads to higher  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios.

The absence of a stable isotope for radium led geochemists to consider Ba a stable analog for  $^{226}\text{Ra}$  because  $^{226}\text{Ra}$  and Ba display similar chemical behavior, with the aim of using the  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratio as a chronometer for the thermohaline circulation. This study confirms that  $^{226}\text{Ra}$  and Ba behave similarly in the ocean interior away from external sources, both elements being predominantly conservative in the studied area over distances on the order of a few thousands of kilometers. However, this study also highlights regions in which  $^{226}\text{Ra}$  and Ba deviate from a conservative behavior, an important consideration when considering the balance between the large-scale oceanic circulation and biological activity over long timescales. Decoupling between  $^{226}\text{Ra}$  and Ba has been observed, in most cases at the ocean boundaries as the result of dissolved  $^{226}\text{Ra}$  and Ba external sources. In addition, suspended particle dissolution may differently impact the dissolved  $^{226}\text{Ra}$  and Ba content of intermediate and deepwater (as shown for the NEADWI); such process would therefore potentially modify their  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios and would complicate the use of this ratio as a chronometer. Inclusion of the different sources and sinks and particle–dissolved interactions in global ocean models should help to refine the use of the  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratio as a clock to time the thermohaline circulation, as was proposed several decades ago during the GEOSECS program.

*Data availability.* The data are available at the website: <http://www.geotraces.org/> (Mawji et al., 2015).

**The Supplement related to this article is available online at <https://doi.org/10.5194/bg-15-3027-2018-supplement>.**

*Competing interests.* The authors declare that they have no conflict of interest.

*Special issue statement.* This article is part of the special issue “GEOVIDE, an international GEOTRACES study along the OVIDE section in the North Atlantic and in the Labrador Sea (GA01)”. It is not associated with a conference.

*Acknowledgements.* The present research and Emilie Le Roy’s fellowship are co-funded by the European Union and the Région



Occitanie-Pyrénées-Méditerranée (European Regional Development Fund). We are grateful to the captain and crew of the N/O *Pourquoi Pas?*. The GEOVIDE project is co-funded by the French national program LEFE/INSU (GEOVIDE), ANR Blanc (GEOVIDE, ANR-13-BS06-0014) and RPDO (ANR-12-PDOC-0025-01), LabEX MER (ANR-10-LABX-19) and IFREMER. The GEOVIDE cruise would not have been achieved without the technical skills and commitment of Catherine Kermabon, Olivier Ménage, Stéphane Leizour, Michel Hamon, Philippe Le Bot, Emmanuel de Saint-Léger and Fabien Pérault. We are grateful to Manon Le Goff, Emilie Grosstefan, Morgane Gallinari and Paul Tréguer for Si(OH)<sub>4</sub> sampling and analysis. This work was also co-funded by the French national program LEFE/INSU “REPAP” (PI Stéphanie H. M. Jacquet) and the US National Science Foundation (PI Matthew A. Charette, OCE-1458305; OCE-1232669). For this work Maribel I. García-Ibáñez and Fiz F. Pérez were supported by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness through the BOCATS (CTM2013-41048-P) project co-funded by the Fondo Europeo de Desarrollo Regional 2014–2020 (FEDER). Several figures were constructed using Ocean Data View (Schlitzer, 2003). Therefore, Reiner Schlitzer is warmly thanked. Satellite chlorophyll *a* visualizations used in this study were produced with the Giovanni online data system, developed and maintained by the NASA GES DISC.

Edited by: Gideon Henderson

Reviewed by: two anonymous referees

## References

- Antia, A. N., Bauerfeind, E., von Bodungen, B., and Zeller, U.: Abundance, encystment and sedimentation of acantharia during autumn 1990 in the East Greenland Sea, *J. Plankton Res.*, 15, 99–114, <https://doi.org/10.1093/plankt/15.1.99>, 1993.
- Bacon, M. P. and Anderson, R. F.: Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea, *J. Geophys. Res.-Ocean.*, 87, 2045–2056, <https://doi.org/10.1029/JC087iC03p02045>, 1982.
- Barnard, R. T., Batten, S., Beaugrand, G., Buckland, C., Conway, D. V. P., Edwards, M., Finlayson, J., Gregory, L. W., Halliday, N. C., John, A. W. G., Johns, D. G., Johnson, A. D., Jonas, T. D., Lindley, J. A., Nyman, J., Pritchard, P., Reid, P. C., Richardson, A. J., Saxby, R. E., Sidey, J., Smith, M. A., Stevens, D. P., Taylor, C. M., Tranter, P. R. G., Walne, A. W., Wootton, M., Wotton, C. O. M., and Wright, J. C.: Continuous plankton records: Plankton atlas of the North Atlantic Ocean (1958–1999), II. Biogeographical charts, *Mar. Ecol.-Prog. Ser.*, MEPS supplement, 11–75, 2004.
- Bennett, T., Broecker, W. S., and Hansen, J.: North Atlantic Deep Water Formation, NASA CP-2367, National Aeronautics and Space Administration, 1985.
- Bernstein, R. E., Byrne, R. H., and Schijf, J.: Acantharians: a missing link in the oceanic biogeochemistry of barium, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 45, 491–505, [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(97\)00095-2](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(97)00095-2), 1998.
- Bishop, J. K. B.: The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter, *Nature*, 332, 341–343, <https://doi.org/10.1038/332341a0>, 1988.
- Broecker, W., Kaufman, A., Ku, T.-L., Chung, Y.-C., and Craig, H.: Radium 226 measurements from the 1969 North Pacific Geosecs Station, *J. Geophys. Res.*, 75, 7682–7685, <https://doi.org/10.1029/JC075i036p07682>, 1970.
- Broecker, W. S., Li, Y.-H., and Cromwell, J.: Radium-226 and Radon-222?: Concentration in Atlantic and Pacific Oceans, *Science*, 158, 1307–1310, 1967.
- Broecker, W. S., Goddard, J., and Sarmiento, J. L.: The distribution of <sup>226</sup>Ra in the Atlantic Ocean, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 32, 220–235, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(76\)90063-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90063-7), 1976.
- Chan, L. H., Edmond, J. M., Stallard, R. F., Broecker, W. S., Chung, Y. C., Weiss, R. F., and Ku, T. L.: Radium and barium at GEOSECS stations in the Atlantic and Pacific, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 32, 258–267, 1976.
- Chan, L. H., Drummond, D., Edmond, J. M., and Grant, B.: On the barium data from the Atlantic GEOSECS expedition, *Deep-Sea Res.*, 24, 613–649, [https://doi.org/10.1016/0146-6291\(77\)90505-7](https://doi.org/10.1016/0146-6291(77)90505-7), 1977.
- Charette, M. A., Morris, P. J., Henderson, P. B., and Moore, W. S.: Radium isotope distributions during the US GEOTRACES North Atlantic cruises, *Mar. Chem.*, 177, 184–195, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.01.001>, 2015.
- Chow, T. J. and Goldberg, E. D.: On the marine geochemistry of barium, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 20, 192–198, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(60\)90073-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(60)90073-9), 1960.
- Chung, Y.: Radium-barium-silica correlations and a two-dimensional radium model for the world ocean, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 49, 309–318, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90074-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90074-6), 1980.
- Chung, Y., Craig, H., Ku, T. L., Goddard, J., and Broecker, W. S.: Radium-226 measurements from three Geosecs intercalibration stations, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 23, 116–124, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(74\)90038-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(74)90038-7), 1974.
- Chung, Y.-C.: A deep <sup>226</sup>Ra maximum in the North-east Pacific, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 32, 249–257, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(76\)90065-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90065-0), 1976.
- Chung, Y.-C. and Craig, H.: <sup>226</sup>Ra in the Pacific Ocean, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 49, 267–292, 1980.
- Cochran, J. K.: The flux of <sup>226</sup>Ra from deep-sea sediments, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 49, 381–392, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90080-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90080-1), 1980.
- Cochran, J. K. and Krishnaswami, S.: Radium, thorium, uranium, and <sup>210</sup>Pb in deep-sea sediments and sediment pore waters from the North Equatorial Pacific, *Am. J. Sci.*, 280, 849–889, <https://doi.org/10.2475/ajs.280.9.849>, 1980.
- Daniault, N., Lherminier, P., and Mercier, H.: Circulation and Transport at the Southeast Tip of Greenland, *J. Phys. Oceanogr.*, 41, 437–457, <https://doi.org/10.1175/2010JPO4428.1>, 2011.
- Daniault, N., Mercier, H., Lherminier, P., Sarafanov, A., Falina, A., Zunino, P., Pérez, F. F., Ríos, A. F., Ferron, B., Huck, T., Thierry, V., and Gladyshev, S.: The northern North Atlantic Ocean mean circulation in the early 21st century, *Prog. Oceanogr.*, 146, 142–158, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2016.06.007>, 2016.
- Dehairs, F., Chesselet, R., and Jedwab, J.: Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 49, 528–550, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90094-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90094-1), 1980.
- Deng, F., Thomas, A. L., Rijkenberg, M. J. A. and Henderson, G. M.: Controls on seawater <sup>231</sup>Pa, <sup>230</sup>Th and <sup>232</sup>Th

- concentrations along the flow paths of deep waters in the Southwest Atlantic, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 390, 93–102, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.12.038>, 2014.
- Deng, F., Henderson, G. M., Castrillejo, M., and Perez, F. F.: Evolution of  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{230}\text{Th}$  in overflow waters of the North Atlantic, *Biogeosciences Discuss.*, <https://doi.org/10.5194/bg-2018-191>, in review, 2018.
- Dutkiewicz, A., Müller, R. D., O’Callaghan, S., and Jónasson, H.: Census of seafloor sediments in the world’s ocean, *Geology*, 43, 795–798, <https://doi.org/10.1130/G36883.1>, 2015.
- Edmond, J. M., Measures, C., McDuff, R. E., Chan, L. H., Collier, R., Grant, B., Gordon, L. I., and Corliss, J. B.: Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: The Galapagos data, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 46, 1–18, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(79\)90061-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(79)90061-X), 1979.
- Falina, A., Sarafanov, A., Mercier, H., Lherminier, P., Sokov, A., and Daniault, N.: On the Cascading of Dense Shelf Waters in the Irminger Sea, *J. Phys. Oceanogr.*, 42, 2254–2267, <https://doi.org/10.1175/JPO-D-12-012.1>, 2012.
- Falkner, K. K., Klinkhammer, G. P., Bowers, T. S., Todd, J. F., Lewis, B. L., Landing, W. M., and Edmond, J. M.: The behavior of barium in anoxic marine waters, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 57, 537–554, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90366-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90366-5), 1993.
- Fanning, K. A., Vargo, G. A., Bell-Torres, L., and Young, R. W.: Covariation of reactive solutes in the sea, *Mar. Chem.*, 24, 215–238, 1988.
- Foster, D. A., Staubwasser, M., and Henderson, G. M.:  $^{226}\text{Ra}$  and Ba concentrations in the Ross Sea measured with multicollector ICP mass spectrometry, *Mar. Chem.*, 87, 59–71, 2004.
- Freydier, R., Dupre, B., and Polve, M.: Analyses by inductively coupled plasma mass spectrometry of Ba concentrations in water and rock samples, Comparison between isotope dilution and external calibration with or without internal standard, *Eur. J. Mass Spectrom.*, 1, 283–291, <https://doi.org/10.1255/ejms.140>, 1995.
- Fröb, F., Olsen, A., Våge, K., Moore, G. W. K., Yashayaev, I., Jeansson, E., and Rajasakaren, B.: Irminger Sea deep convection injects oxygen and anthropogenic carbon to the ocean interior, *Nat. Commun.*, 7, 13244, <https://doi.org/10.1038/ncomms13244>, 2016.
- García-Ibáñez, M. I., Pardo, P. C., Carracedo, L. I., Mercier, H., Lherminier, P., Ríos, A. F., and Pérez, F. F.: Structure, transports and transformations of the water masses in the Atlantic Subpolar Gyre, *Prog. Oceanogr.*, 135, 18–36, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2015.03.009>, 2015.
- García-Ibáñez, M. I., Pérez, F. F., Lherminier, P., Zunino, P., Mercier, H., and Tréguer, P.: Water mass distributions and transports for the 2014 GEOVIDE cruise in the North Atlantic, *Biogeosciences*, 15, 2075–2090, <https://doi.org/10.5194/bg-15-2075-2018>, 2018.
- Gingele, F. and Dahmke, A.: Discrete barite particles and barium as tracers of paleoproductivity in south Atlantic sediments, *Paleoceanography*, 9, 151–168, <https://doi.org/10.1029/93PA02559>, 1994.
- Henderson, P., Morris, P., Moore, W., and Charette, M.: Methodological advances for measuring low-level radium isotopes in seawater, *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 296, 357–362, <https://doi.org/10.1007/s10967-012-2047-9>, 2013.
- Jacquet, S. H. M., Dehairs, F., Cardinal, D., Navez, J., and Delille, B.: Barium distribution across the Southern Ocean frontal system in the Crozet–Kerguelen Basin, *Mar. Chem.*, 95, 149–162, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.09.002>, 2005.
- Jacquet, S. H. M., Dehairs, F., Elskens, M., Savoye, N., and Cardinal, D.: Barium cycling along WOCE SR3 line in the Southern Ocean, *Mar. Chem.*, available from: <http://vliz.be/en/imis?module=ref&refid=211233&basketaction=add> (last access: 20 January 2017), 2007.
- Jeandel, C., Dupré, B., Lebaron, G., Monnin, C., and Minster, J.-F.: Longitudinal distributions of dissolved barium, silica and alkalinity in the western and southern Indian Ocean, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 43, 1–31, [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(95\)00098-4](https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)00098-4), 1996.
- Jenkins, W. J., Smethie Jr., W. M., Boyle, E. A., and Cutter, G. A.: Water mass analysis for the U.S. GEOTRACES (GA03) North Atlantic sections, *Deep-Sea Res. Pt. II*, 116, 6–20, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.11.018>, 2015.
- Jullion, L., Jacquet, S. H. M., and Tanhua, T.: Untangling biogeochemical processes from the impact of ocean circulation: First insight on the Mediterranean dissolved barium dynamics, *Glob. Biogeochem. Cy.*, 31, GB005489, <https://doi.org/10.1002/2016GB005489>, 2017.
- Kadko, D.: Radioisotopic studies of submarine hydrothermal vents, *Rev. Geophys.*, 34, 349–366, <https://doi.org/10.1029/96RG01762>, 1996.
- Kadko, D. and Moore, W.: Radiochemical constraints on the crustal residence time of submarine hydrothermal fluids: Endeavour Ridge, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 52, 659–668, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90328-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90328-6), 1988.
- Key, R. M., Guinasso, N. L., and Schink, D. R.: Emanation of radon-222 from marine sediments, *Mar. Chem.*, 7, 221–250, [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(79\)90041-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(79)90041-0), 1979.
- Kipp, L. E., Sanial, V., Henderson, P. B., van Beek, P., Reyss, J.-L., Hammond, D. E., Moore, W. S., and Charette, M. A.: Radium isotopes as tracers of hydrothermal inputs and neutrally buoyant plume dynamics in the deep ocean, *Mar. Chem.*, 201, 51–65, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.06.011>, 2017.
- Klinkhammer, G. P. and Chan, L. H.: Determination of barium in marine waters by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 232, 323–329, [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(00\)81249-0](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(00)81249-0), 1990.
- Koczy, F. F.: Natural radium as a tracer in the ocean, *Proc. 2nd Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy*, 18, 351–357, 1958.
- Krauss, W.: Currents and mixing in the Irminger Sea and in the Iceland Basin, *J. Geophys. Res.-Ocean.*, 100, 10851–10871, <https://doi.org/10.1029/95JC00423>, 1995.
- Krishnaswami, S., Lal, D., Somayajulu, B. L. K., Weiss, R. F., and Craig, H.: Large-volume in-situ filtration of deep Pacific waters: Mineralogical and radioisotope studies, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 32, 420–429, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(76\)90082-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90082-0), 1976.
- Kröll, V.: Vertical Distribution of Radium in Deep-Sea Sediments, *Nature*, 171, 742–742, <https://doi.org/10.1038/171742a0>, 1953.
- Ku, T.-L. and Lin, M.-C.:  $^{226}\text{Ra}$  distribution in the Antarctic Ocean, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 32, 236–248, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(76\)90064-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90064-9), 1976.

- Ku, T.-L. and Luo, S.: New appraisal of radium-226 as a large-scale oceanic mixing tracer, *J. Geophys. Res.-Ocean.*, 99, 10255–10273, <https://doi.org/10.1029/94JC00089>, 1994.
- Ku, T. L., Li, Y. H., Mathieu, G. G., and Wong, H. K.: Radium in the Indian-Antarctic Ocean south of Australia, *J. Geophys. Res.*, 75, 5286–5292, <https://doi.org/10.1029/JC075i027p05286>, 1970.
- Ku, T. L., Huh, C. A., and Chen, P. S.: Meridional distribution of <sup>226</sup>Ra in the eastern Pacific along GEOSECS cruise tracks, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 49, 293–308, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90073-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90073-4), 1980.
- Kumar, D. M. and Li, Y.-H.: Spreading of water masses and regeneration of silica and <sup>226</sup>Ra in the Indian Ocean, *Deep-Sea Res. Pt. II*, 43, 83–110, [https://doi.org/10.1016/0967-0645\(95\)00084-4](https://doi.org/10.1016/0967-0645(95)00084-4), 1996.
- Lacan, F. and Jeandel, C.: Denmark Strait water circulation traced by heterogeneity in neodymium isotopic compositions, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 51, 71–82, 2004.
- Lazier, J. R. N.: The renewal of Labrador sea water, *Deep-Sea Res.-Oceanogr.*, 20, 341–353, [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(73\)90058-2](https://doi.org/10.1016/0011-7471(73)90058-2), 1973.
- Lea, D. and Boyle, E.: Barium content of benthic foraminifera controlled by bottom-water composition, *Nature*, 338, 751–753, <https://doi.org/10.1038/338751a0>, 1989.
- Lea, D. W. and Boyle, E. A.: Foraminiferal reconstruction of barium distributions in water masses of the glacial oceans, *Paleoceanography*, 5, 719–742, <https://doi.org/10.1029/PA005i005p00719>, 1990.
- Legeleux, F. and Reys, J.-L.: <sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra activity ratio in oceanic settling particles: implications regarding the use of barium as a proxy for paleoproductivity reconstruction, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 43, 1857–1863, [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(96\)00086-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(96)00086-6), 1996.
- Lemaître, N., Planquette, H., Planchon, F., Sarthou, G., Jacquet, S., García-Ibáñez, M. I., Gourain, A., Cheize, M., Monin, L., André, L., Laha, P., Terryn, H., and Dehairs, F.: Particulate barium tracing of significant mesopelagic carbon remineralisation in the North Atlantic, *Biogeosciences*, 15, 2289–2307, <https://doi.org/10.5194/bg-15-2289-2018>, 2018a.
- Lemaître, N., Planchon, F., Planquette, H., Dehairs, F., Fonseca-Batista, D., Roukaerts, A., Deman, F., Tang, Y., Mariez, C., and Sarthou, G.: High variability of export fluxes along the North Atlantic GEOTRACES section GA01: Particulate organic carbon export deduced from the <sup>234</sup>Th method, *Biogeosciences Discuss.*, <https://doi.org/10.5194/bg-2018-190>, in review, 2018b.
- Lherminier, P., Mercier, H., Huck, T., Gourcuff, C., Perez, F. F., Morin, P., Sarafanov, A., and Falina, A.: The Atlantic Meridional Overturning Circulation and the subpolar gyre observed at the A25-OVIDE section in June 2002 and 2004, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 57, 1374–1391, <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2010.07.009>, 2010.
- Li, Y. H., Ku, T. L., Mathieu, G. G., and Wolgemuth, K.: Barium in the Antarctic Ocean and implications regarding the marine geochemistry of Ba and <sup>226</sup>Ra, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 19, 352–358, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(73\)90085-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(73)90085-X), 1973.
- Lucas, H. F.: Improved Low-Level Alpha-Scintillation Counter for Radon, *Rev. Sci. Instrum.*, 28, 680–683, <https://doi.org/10.1063/1.1715975>, 1957.
- Martin, J.-M. and Meybeck, M.: Elemental mass-balance of material carried by major world rivers, *Mar. Chem.*, 7, 173–206, [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(79\)90039-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(79)90039-2), 1979.
- Martin, P., Allen, J. T., Cooper, M. J., Johns, D. G., Lampitt, R. S., Sanders, R., and Teagle, D. A. H.: Sedimentation of acantharian cysts in the Iceland Basin: Strontium as a ballast for deep ocean particle flux, and implications for acantharian reproductive strategies, *Limnol. Oceanogr.*, 55, 604–614, <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.2.0604>, 2010.
- Mathieu, G. G. and Wolgemuth, K.: Barium in the Antarctic Ocean and Implication regarding the marine geochemistry of Ba and <sup>226</sup>Ra, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 19, 352–358, 1973.
- Mawji, E., et al.: The GEOTRACES Intermediate Data Product 2014, *Mar. Chem.*, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.04.005>, 2015.
- McCartney, M. S.: Recirculating components to the deep boundary current of the northern North Atlantic, *Prog. Oceanogr.*, 29, 283–383, 1992.
- McCave, I. N.: Local and global aspects of the bottom nepheloid layers in the world ocean, *Neth. J. Sea Res.*, 20, 167–181, [https://doi.org/10.1016/0077-7579\(86\)90040-2](https://doi.org/10.1016/0077-7579(86)90040-2), 1986.
- McManus, J., Berelson, W. M., Hammond, D. E., and Klinkhammer, G. P.: Barium Cycling in the North Pacific: Implications for the Utility of Ba as a Paleoproductivity and Paleoalkalinity Proxy, *Paleoceanography*, 14, 53–61, <https://doi.org/10.1029/1998PA900007>, 1999.
- Menzel Barraqueta, J.-L., Schlosser, C., Planquette, H., Gourain, A., Cheize, M., Boutorh, J., Shelley, R., Pereira Contreira, L., Gledhill, M., Hopwood, M. J., Lherminier, P., Sarthou, G., and Achterberg, E. P.: Aluminium in the North Atlantic Ocean and the Labrador Sea (GEOTRACES GA01 section): roles of continental inputs and biogenic particle removal, *Biogeosciences Discuss.*, <https://doi.org/10.5194/bg-2018-39>, in review, 2018.
- Monnin, C., Jeandel, C., Cattaldo, T., and Dehairs, F.: The marine barite saturation state of the world's oceans, *Mar. Chem.*, 65, 253–261, [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00016-X](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00016-X), 1999.
- Moore, W. S. and Reid, D. F.: Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers, *J. Geophys. Res.*, 78, 8880–8886, <https://doi.org/10.1029/JC078i036p08880>, 1973.
- Nozaki, Y.: Excess <sup>227</sup>Ac in deep ocean water, *Nature*, 310, 486–488, <https://doi.org/10.1038/310486a0>, 1984.
- Okubo, A., Obata, H., Gamo, T., and Yamada, M.: <sup>230</sup>Th and <sup>232</sup>Th distributions in mid-latitudes of the North Pacific Ocean: Effect of bottom scavenging, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 339/340, 139–150, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.05.012>, 2012.
- Östlund, H., Gote, C., Harmon, C., Broecker, W. S., Spencer, D. W., and GEOSECS: GEOSECS Atlantic, Pacific and Indian Ocean Expeditions: Shorebased Data and Graphics, National Science Foundation, US Government Printing Office, Washington, DC, 7, 200 pp., <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.824123>, 1987.
- Paytan, A. and Kastner, M.: Benthic Ba fluxes in the central Equatorial Pacific, implications for the oceanic Ba cycle, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 142, 439–450, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00120-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00120-3), 1996.
- Peterson, R. N., Burnett, W. C., Dimova, N., and Santos, I. R.: Comparison of measurement methods for radium-226 on manganese-fiber, *Limnol. Oceanogr.-Method.*, 7, 196–205, <https://doi.org/10.4319/lom.2009.7.196>, 2009.

- Pickart, R. S. and Spall, M. A.: Impact of Labrador Sea Convection on the North Atlantic Meridional Overturning Circulation, *J. Phys. Oceanogr.*, 37, 2207–2227, <https://doi.org/10.1175/JPO3178.1>, 2007.
- Pickart, R. S., Straneo, F., and Moore, G. W. K.: Is Labrador sea water formed in the Irminger basin?, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 50, 23–52, 2003.
- Read, J. F.: CONVEX-91: water masses and circulation of the Northeast Atlantic subpolar gyre, *Prog. Oceanogr.*, 48, 461–510, [https://doi.org/10.1016/S0079-6611\(01\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6611(01)00011-8), 2000.
- Roy-Barman, M., Coppola, L., and Souhaut, M.: Thorium isotopes in the western Mediterranean Sea: an insight into the marine particle dynamics, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 196, 161–174, [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00606-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00606-9), 2002.
- Rubin, S. I., King, S. L., Jahnke, R. A., and Froelich, P. N.: Benthic barium and alkalinity fluxes: Is Ba an oceanic paleo-alkalinity proxy for glacial atmospheric  $\text{CO}_2$ ?, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1885, <https://doi.org/10.1029/2003GL017339>, 2003.
- Rudels, B., Fahrbach, E., Meincke, J., Budéus, G., and Eriksson, P.: The East Greenland Current and its contribution to the Denmark Strait overflow, *ICES J. Mar. Sci.*, 59, 1133–1154, <https://doi.org/10.1006/jmsc.2002.1284>, 2002.
- Rudnicki, M. D. and Elderfield, H.: Helium, radon and manganese at the TAG and Snakepit hydrothermal vent fields,  $26^\circ$  and  $23^\circ$  N, Mid-Atlantic Ridge, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 113, 307–321, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90136-J](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90136-J), 1992.
- Schmidt, S. and Reyss, J.-L.: Radium as internal tracer of Mediterranean Outflow Water, *J. Geophys. Res.-Ocean.*, 101, 3589–3596, <https://doi.org/10.1029/95JC03308>, 1996.
- Schmitz, W. J. and McCartney, M. S.: On the North Atlantic Circulation, *Rev. Geophys.*, 31, 29–49, <https://doi.org/10.1029/92RG02583>, 1993.
- Seager, R., Battisti, D. S., Yin, J., Gordon, N., Naik, N., Clement, A. C., and Cane, M. A.: Is the Gulf Stream responsible for Europe's mild winters?, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 128, 2563–2586, <https://doi.org/10.1256/qj.01.128>, 2002.
- Shannon, L. V. and Cherry, R. D.: Radium-226 in marine phytoplankton, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 11, 339–343, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(71\)90189-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(71)90189-0), 1971.
- Spencer, D. W.: Geosecs II, the 1970 North Atlantic station: Hydrographic features, oxygen, and nutrients, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 16, 91–102, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(72\)90241-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(72)90241-5), 1972.
- Szabo, B. J.: Radium content in plankton and sea water in the Bahamas, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 31, 1321–1331, [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(67\)80018-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(67)80018-8), 1967.
- Tonnard, M., Planquette, H., Bowie, A. R., van der Merwe, P., Gallinari, M., Desprez de Gésincourt, F., Germain, Y., Gourain, A., Benetti, M., Reverdin, G., Tréguer, P., Boutorh, J., Cheize, M., Menzel Barraqueta, J.-L., Pereira-Contreira, L., Shelley, R., Lherminier, P., and Sarthou, G.: Dissolved iron in the North Atlantic Ocean and Labrador Sea along the GEOVIDE section (GEOTRACES section GA01), *Biogeosciences Discuss.*, <https://doi.org/10.5194/bg-2018-147>, in review, 2018.
- van Aken, H. M.: The hydrography of the mid-latitude northeast Atlantic Ocean, I: The deep water masses, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 47, 757–788, [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(99\)00092-8](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(99)00092-8), 2000.
- van Aken, H. M. and Becker, G.: Hydrography and through-flow in the north-eastern North Atlantic Ocean: the NANSEN project, *Prog. Oceanogr.*, 38, 297–346, [https://doi.org/10.1016/S0079-6611\(97\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6611(97)00005-0), 1996.
- van Beek, P., François, R., Conte, M., Reyss, J.-L., Souhaut, M., and Charette, M.:  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios to track barite formation and transport in the water column, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 71, 71–86, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.07.041>, 2007.
- van Beek, P., Sternberg, E., Reyss, J. L., Souhaut, M., Robin, E., and Jeandel, C.:  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios in the Western Mediterranean Sea?: barite formation and transport in the water column, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 73, 4720–4737, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.05.063>, 2009.
- van Beek, P., Souhaut, M., and Reyss, J.-L.: Measuring the radium quartet ( $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ) in seawater samples using gamma spectrometry, *J. Environ. Radioact.*, 101, 521–529, <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.12.002>, 2010.
- Wolgemuth, K. and Broecker, W. S.: Barium in sea water, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 8, 372–378, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(70\)90110-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(70)90110-X), 1970.
- Yashayaev, I. and Dickson, B.: Transformation and Fate of Overflows in the Northern North Atlantic, in: *Arctic–Subarctic Ocean Fluxes*, edited by: Dickson, R. R., Meincke, J., and Rhines, P., Springer Netherlands, 505–526, available from: [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4020-6774-7\\_22](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4020-6774-7_22) (last access: 11 April 2016), 2008.
- Yashayaev, I. and Loder, J. W.: Recurrent replenishment of Labrador Sea Water and associated decadal-scale variability, *J. Geophys. Res.-Ocean.*, 121, 8095–8114, <https://doi.org/10.1002/2016JC012046>, 2016.
- Yashayaev, I., Bersch, M., and van Aken, H. M.: Spreading of the Labrador Sea Water to the Irminger and Iceland basins, *Geophys. Res. Lett.*, 34, 1–8, <https://doi.org/10.1029/2006GL028999>, 2007.

Supplement of Biogeosciences, 15, 3027–3048, 2018  
<https://doi.org/10.5194/bg-15-3027-2018-supplement>  
© Author(s) 2018. This work is distributed under  
the Creative Commons Attribution 4.0 License.



*Supplement of*

## **The $^{226}\text{Ra}$ –Ba relationship in the North Atlantic during GEOTRACES-GA01**

**Emilie Le Roy et al.**

*Correspondence to:* Emilie Le Roy ([emilie.le.roy@legos.obs-mip.fr](mailto:emilie.le.roy@legos.obs-mip.fr))

The copyright of individual parts of the supplement might differ from the CC BY 4.0 License.

1 **Figure S1:** Comparison of the vertical profiles of dissolved  $^{226}\text{Ra}$  at stations 1 and 13 of the GA01 section (black and red dots,  
2 respectively) and station 1 of the GA03 section (U.S.-GEOTRACES; blue dots) off Portugal.

3 **Figure S2:** Vertical profiles of dissolved  $^{226}\text{Ra}$  activities and dissolved Ba concentrations with the conservative  $^{226}\text{Ra}$  and Ba vertical  
4 profiles derived from the OMP analysis,  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios,  $\text{Si}(\text{OH})_4$  concentrations, salinity (black line) and potential temperature (red line)  
5 for (a) the Iberian margin and the West European Basin, (b) the Iceland Basin and the Irminger Sea, (c) the Greenland margin, and (d) the  
6 Labrador Sea and the Newfoundland margin. Note that the scale may be different from one station to the other and the vertical axis was cut  
7 to 1000 m. The bottom is represented by the bottom axis.

8 **Figure S3:** Location of each endmember source water types (SWTs) used for the OMP analysis (black circles). The surface of the basin,  
9  $S$ , used to calculate the fluxes is represented by the grey hatched area.

10

11 **Figure S4:** Satellite Chlorophyll-a concentrations (MODIS Aqua from <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov>), in  $\text{mg m}^{-3}$  during the GA01 cruise  
12 in (a) May 2014 and (b) June 2014. The dashed line indicates the location of the GA01 section. Stations investigated in this work are  
13 indicated by dots. White dots indicate the stations investigated during the corresponding month.

14 **Figure S5:** Schematic box model used to calculate the input fluxes in the West European Basin:  $F_{\text{Sed-}x}$  is the flux diffusing out of bottom  
15 sediments,  $F_{\text{part-}x}$  is the vertical flux of particles entering the box from above,  $F_{\text{Accumulation-}x}$  is the flux of particles accumulating in the  
16 sediment and  $F_{\text{H-In-}x}$  and  $F_{\text{H-Out-}x}$  represent horizontal fluxes of dissolved species or particles coming in and out of the box due to transport,  
17 respectively.  $x$  is either  $^{226}\text{Ra}$  or Ba.

18 **Table S1:** Characteristics and location of each endmember source water types (SWTs).

19 **Table S2:**  $^{226}\text{Ra}$  activities, Ba concentrations,  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  ratios, potential temperature and salinity at the different stations of the GA01  
20 section.

21

Figure S1

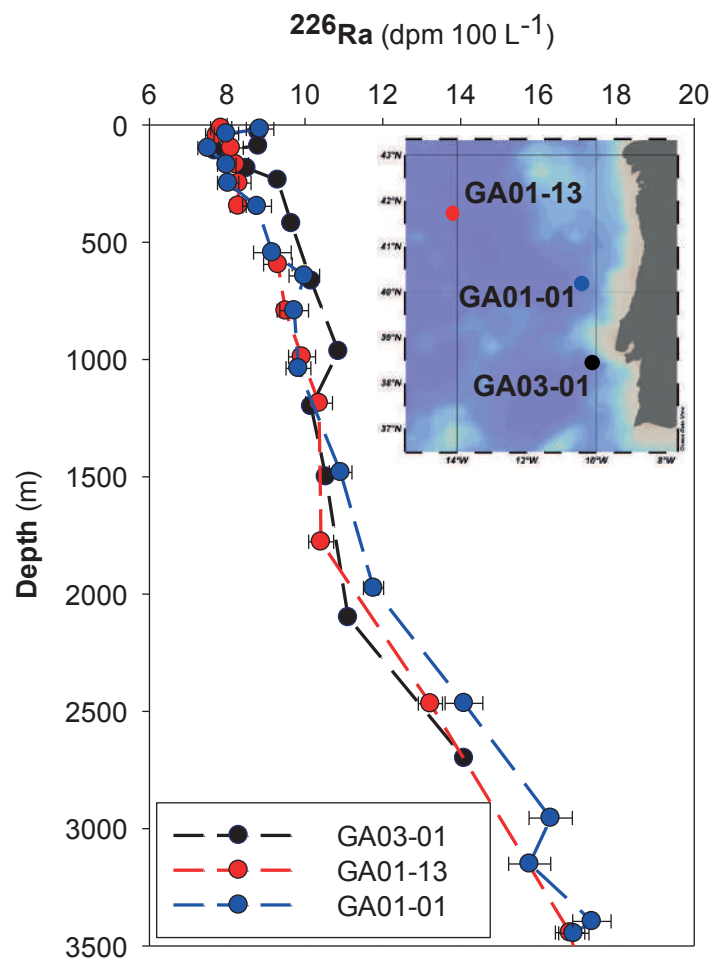


Figure S2

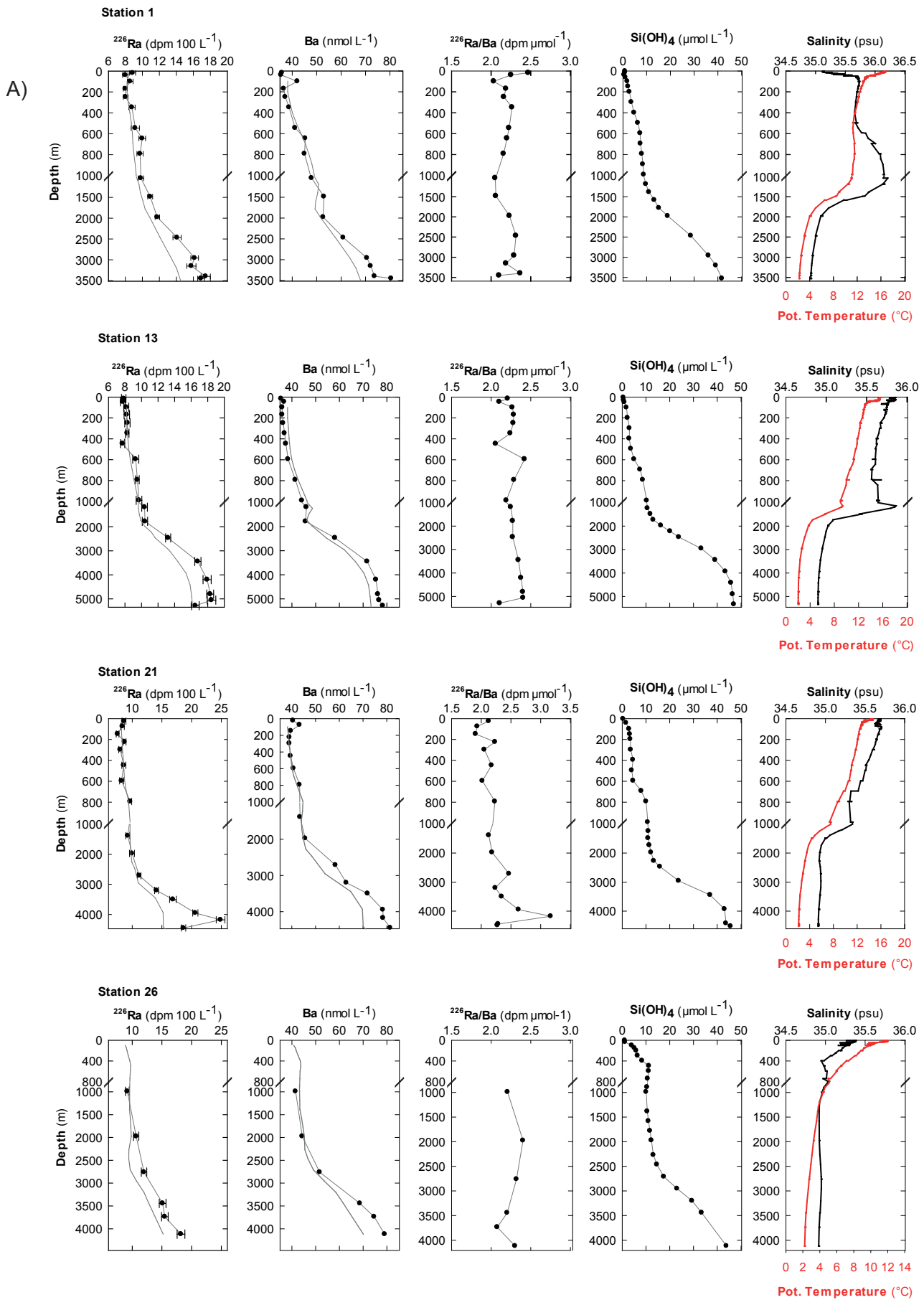




Figure S2

B)

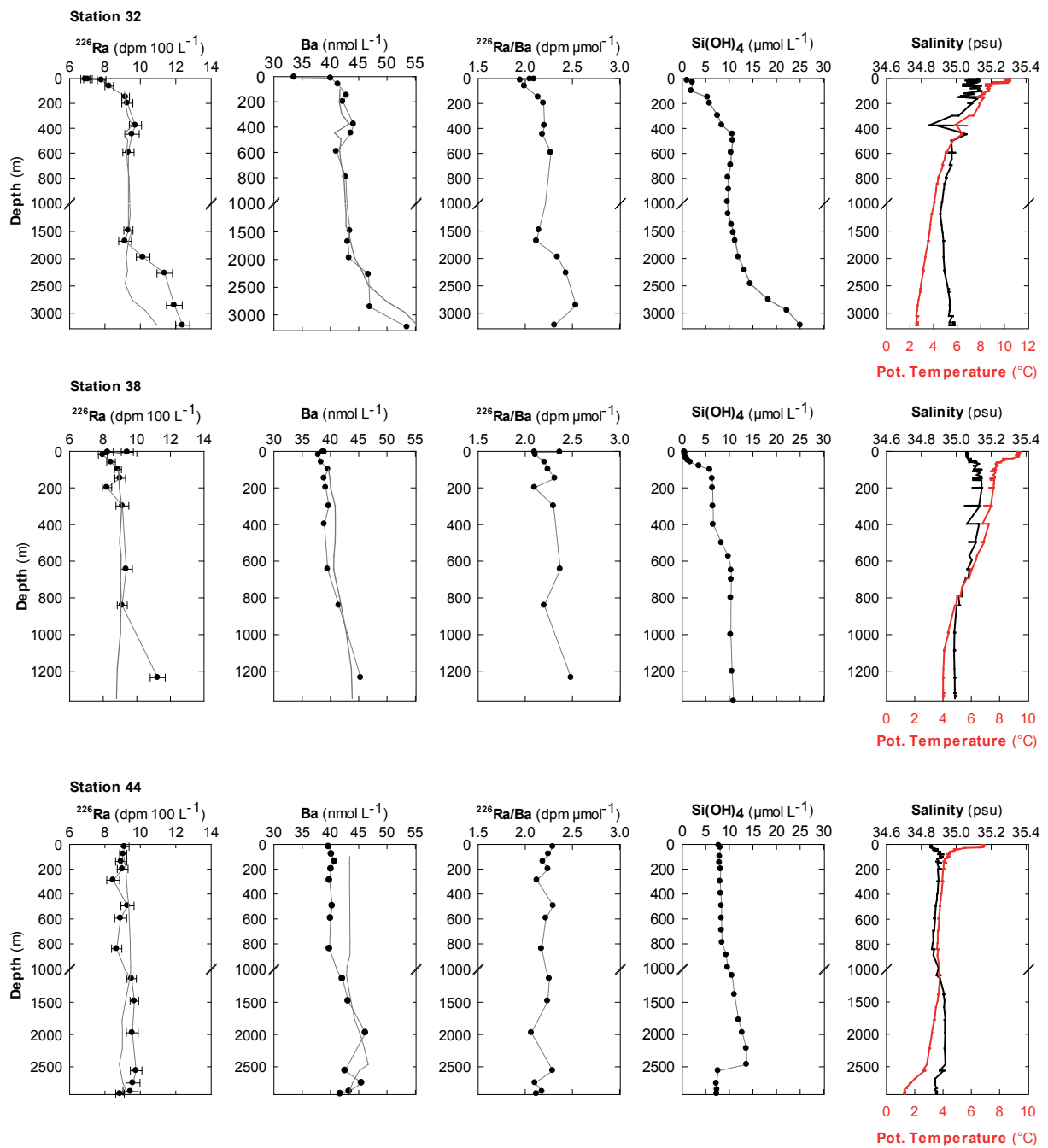


Figure S2

C)

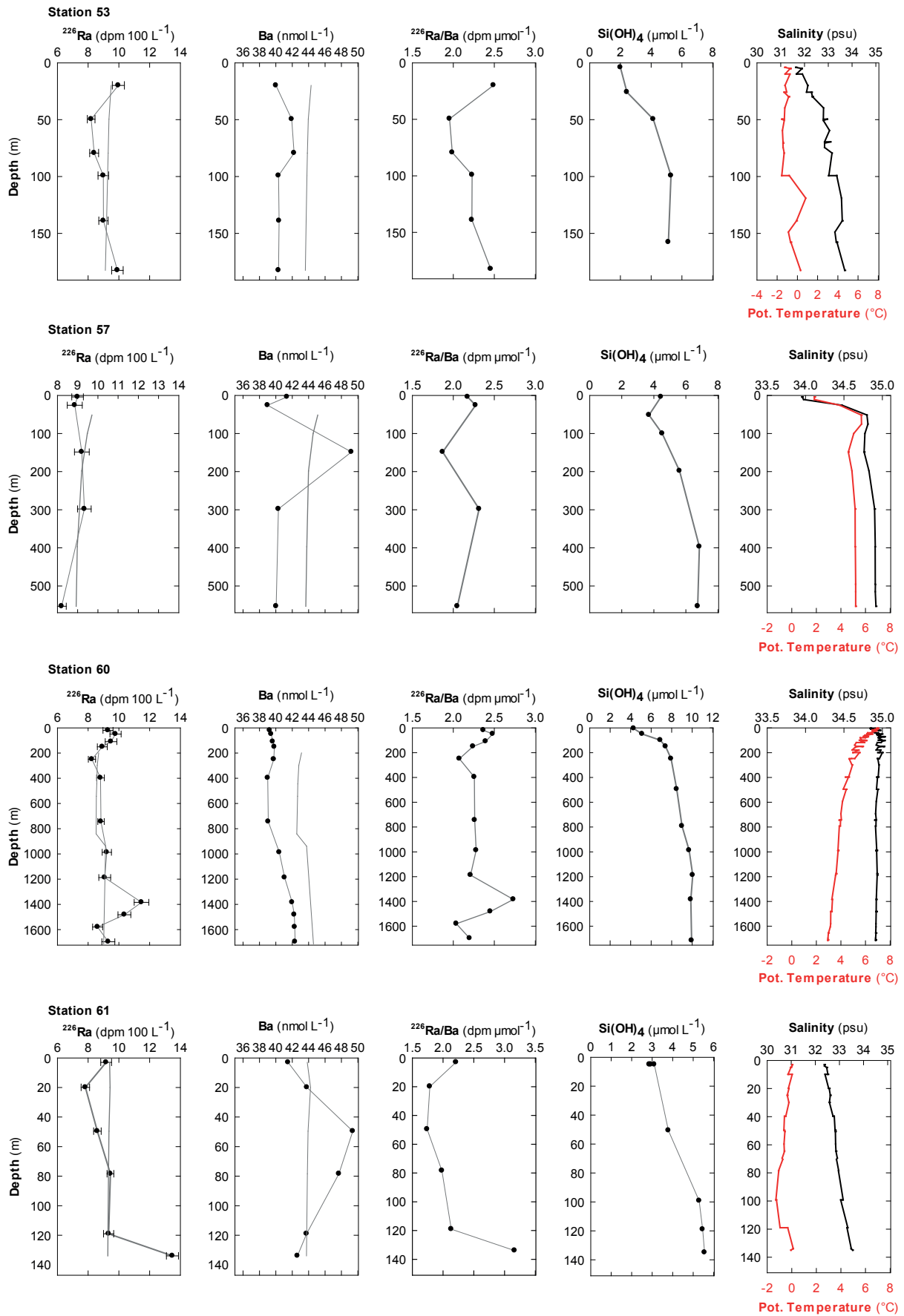


Figure S2

D)

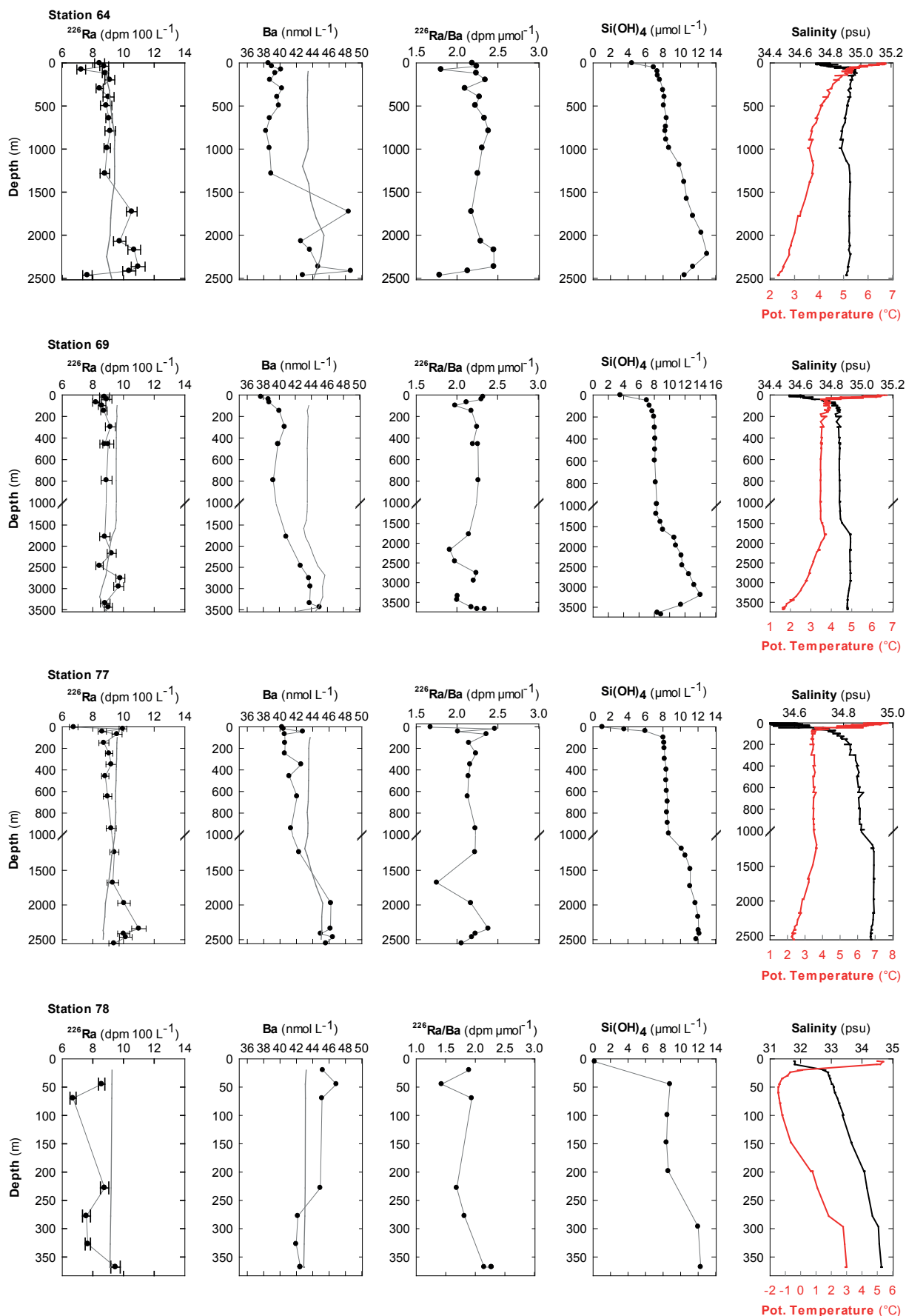


Figure S3

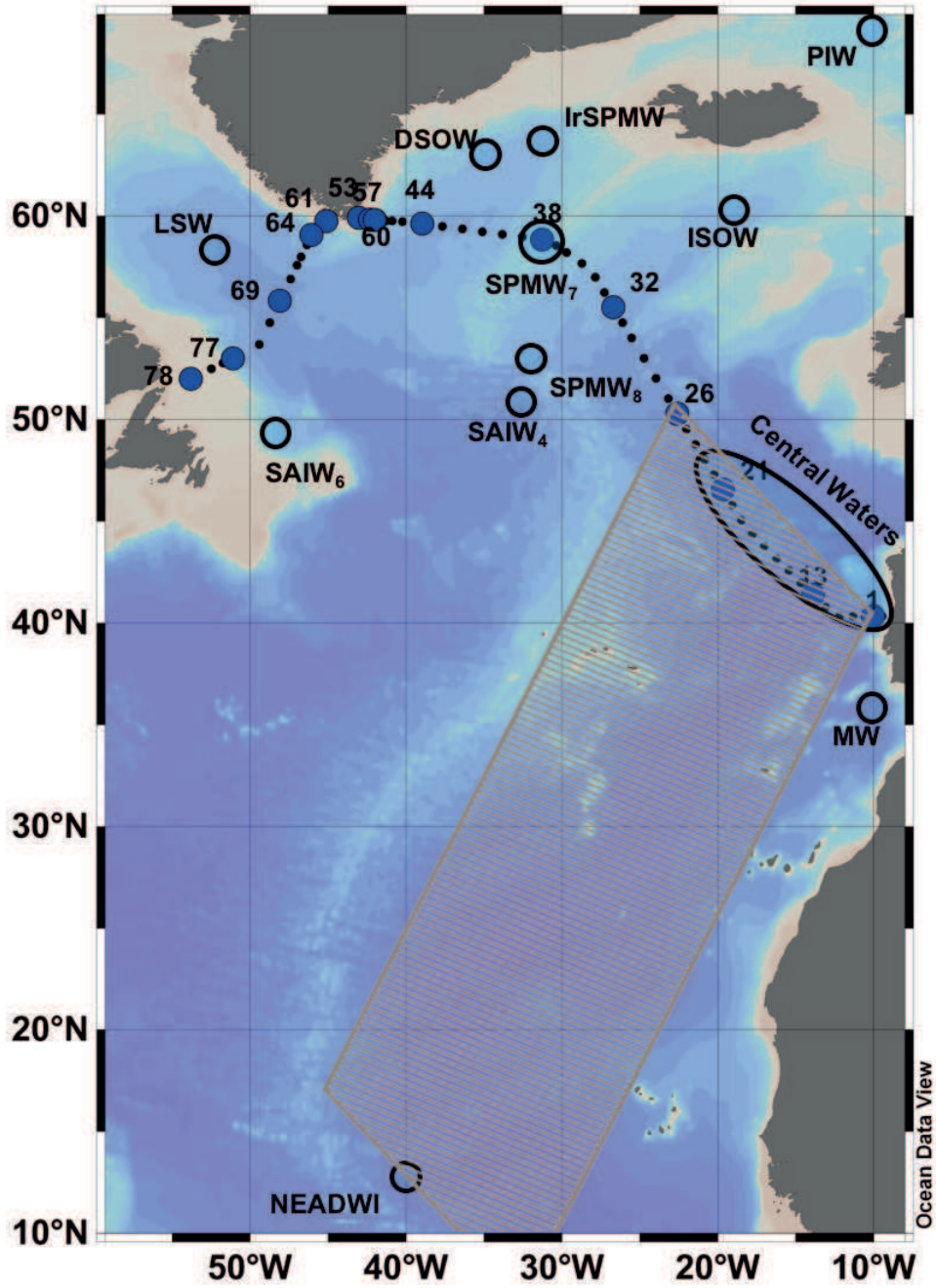


Figure S4

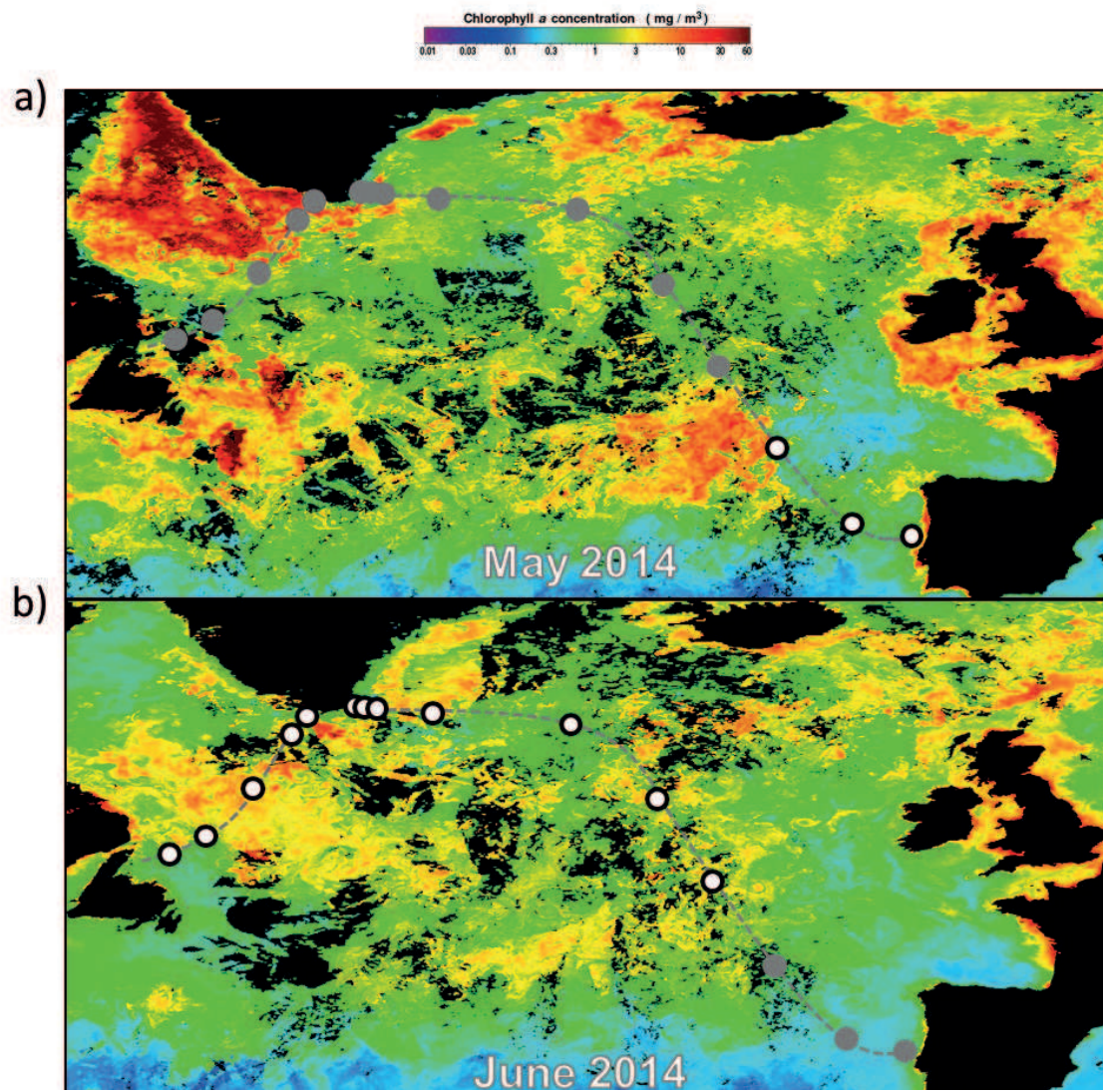


Figure S5

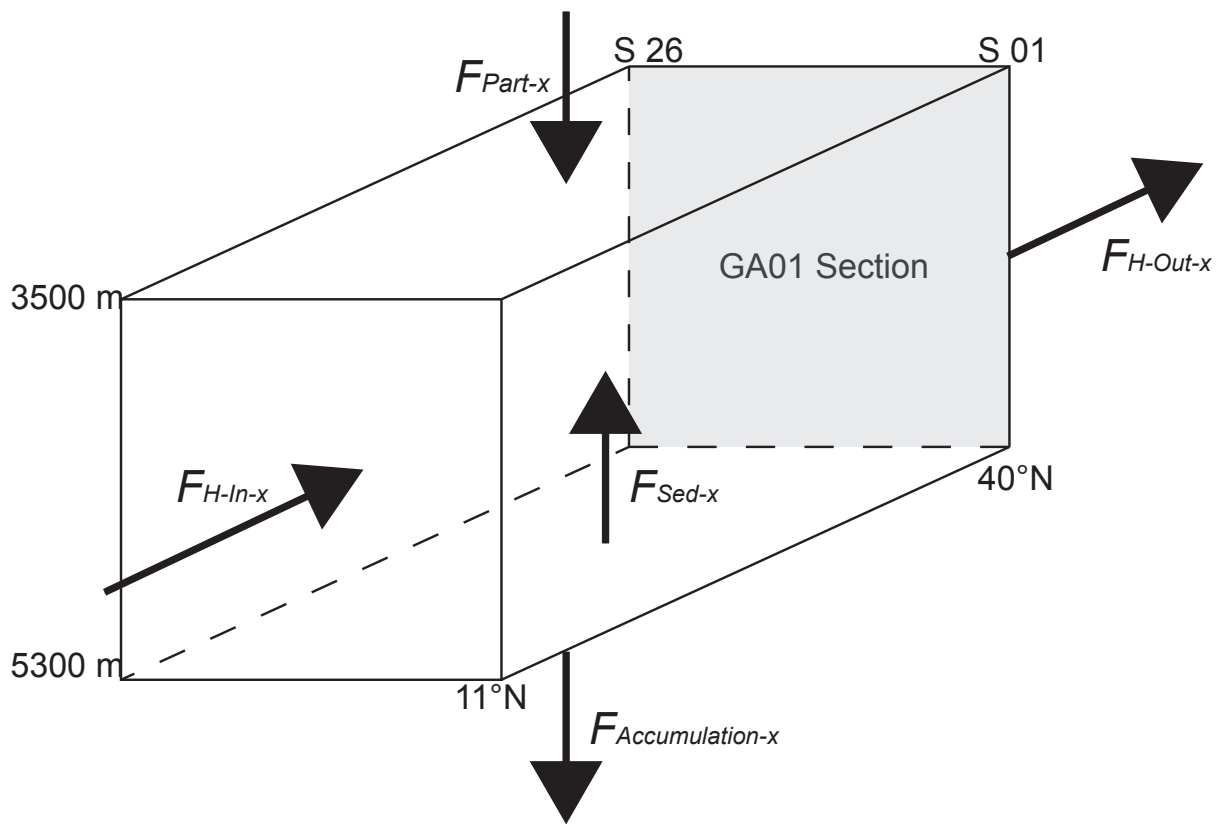




Table S1

	OMP analysis characteristics		Used endmembers characteristics and location						
	Tpot (°C)	S	<sup>226</sup> Ra (dpm 100 L <sup>-1</sup> )	Ba (nmol L <sup>-1</sup> )	Longitude (°W)	Latitude (°N)	Depth (m)	Tpot (°C)	S
Central Waters	14.15	35.93	8.19	38.17	GA01 Stations 1.1 and 21	100-600	14.15	35.93	GA01 (Stations 1-13-21)
SAIW6	6.00	34.70	9.85	44.99	33.66	52.69	5.73	34.89	TTO
SAIW4	4.50	34.80	9.77	45.86	43.07	16.94	3.39	34.82	TTO
SPMW7	7.07	35.16	8.88	39.57	GA01 Station 38	100	7.07	35.16	GA01 (Station 38)
SPMW8	8.00	35.23	9.70	43.09	33.62	53.76	8.23	35.05	GEOSECS
IrSPMW	5.00	35.01	8.52	40.03	33.31	64.09	5.20	34.99	TTO
LSW	3.40	34.87	9.51	43.30	52.74	58.65	3.26	34.91	TTO
MW	11.74	36.50	9.34	52.56	10.35	36.27	11.9	36.3	(Schmidt and Reyss. 1996)
ISOW	2.70	34.98	8.18	46.98	18.62	60.41	3.28	34.99	GEOSECS
DSOW	1.30	34.91	9.31	43.91	35.22	63.52	1.56	34.89	GEOSECS
PIW	0.00	34.65	8.31	40.80	10.56	68.73	-0.28	34.88	TTO
NEADWL	1.98	34.90	16.76	75.74	39.30	12.00	1.77	34.87	TTO

Table S2

Sample Depth (m)	<sup>226</sup> Ra (dpm 100L <sup>-1</sup> )	<sup>226</sup> Ra error (dpm 100L <sup>-1</sup> )	Ba (nmol L <sup>-1</sup> )	Ra/Ba (dpm μmol <sup>-1</sup> )	T (°C)	S (psu)
<i>Station 1</i>						
3449.8	16.91	0.391	80.48	2.10	2.56	34.92
3398.0	17.46	0.54	73.71	2.37	2.58	34.92
3153.6	15.77	0.541	72.10	2.19	2.71	34.94
2957.9	16.16	0.45	70.57	2.29	2.84	34.95
2467.9	14.09	0.483	60.89	2.31	3.36	35.01
1976.8	11.76	0.259	52.68	2.23	4.35	35.11
1483.5	10.92	0.291	52.97	2.06	8.70	35.83
1039.4	9.83	0.319	47.92	2.05	11.12	36.14
792.2	9.72	0.369	45.05	2.16	11.69	36.07
644.7	9.98	0.393	45.37	2.20	11.51	35.89
545.7	9.16	0.486	41.16	2.23	11.34	35.72
347.5	8.77	0.369	38.71	2.26	11.92	35.67
248.3	8.03	0.275	37.14	2.16	12.30	35.69
169.9	7.99	0.239	36.52	2.19	12.65	35.71
99.4	8.56	0.328	42.11	2.03	13.16	35.74
37.8	7.98	0.316	35.44	2.25	15.06	35.50
17.9	8.84	0.352	35.82	2.47	15.85	35.24
<i>Station 13</i>						
5283.8	16.51	0.45	78.30	2.11	2.56	34.90
5053.2	18.46	0.51	76.73	2.41	2.54	34.90
4802.8	18.30	0.42	76.22	2.40	2.52	34.90
4202.1	17.93	0.49	75.40	2.38	2.50	34.91
3446.5	16.81	0.38	71.69	2.34	2.64	34.93
2468.6	13.22	0.31	58.15	2.27	3.31	34.98
1779.8	10.41	0.32	45.81	2.27	4.44	35.08
1187.4	10.36	0.34	46.09	2.25	9.36	35.85
989.9	9.70	0.34	44.22	2.19	9.22	35.62
793.1	9.50	0.22	41.49	2.29	10.28	35.60
595.1	9.31	0.37	38.43	2.42	11.39	35.61
446.5	7.71	0.26	37.48	2.06	11.82	35.62
346.4	8.28	0.20	36.94	2.24	12.11	35.65
248.2	8.29	0.32	36.37	2.28	12.38	35.68
168.8	8.22	0.33	35.94	2.29	12.73	35.73
98.3	8.15	0.30	35.94	2.27	12.99	35.75
45.7	7.74	0.29	36.78	2.10	13.56	35.77
14.9	7.85	0.27	35.50	2.21	15.48	35.85
<i>Station 21</i>						
4486.9	18.28	0.62	80.41	2.27	2.57	34.91
4447.1	18.63	0.38	81.50	2.29	2.57	34.91
4175.8	24.87	0.74	78.47	3.17	2.56	34.91
3948.0	20.62	0.45	78.43	2.63	2.56	34.91
3502.4	16.86	0.57	71.93	2.34	2.69	34.93
3199.7	14.10	0.34	62.98	2.24	2.83	34.94
2712.4	11.17	0.30	58.38	2.47	3.09	34.94
1975.6	9.96	0.41	45.65	2.18	3.70	34.93
1386.0	9.25	0.33	43.46	2.13	5.00	35.06
793.7	9.66	0.26	43.29	2.23	0.12	32.74
595.8	8.22	0.34	40.68	2.02	10.60	35.44
447.3	8.58	0.34	39.47	2.17	11.13	35.52
297.6	8.00	0.27	38.97	2.05	11.76	35.60
223.3	8.71	0.25	39.03	2.23	12.02	35.63
147.9	7.55	0.23	39.59	1.91	12.34	35.68
74.5	8.36	0.29	43.25	1.93	12.70	35.66
24.8	8.61	0.33	40.48	2.13	13.76	35.68



<i>Station 26</i>							
	4118.5	18.21	0.66	79.07	2.30	2.58	34.91
	3735.9	15.50	0.56	74.63	2.08	2.67	34.93
	3444.3	15.13	0.57	68.67	2.20	2.97	34.95
	2760.1	11.99	0.46	51.69	2.32	3.42	34.92
	1974.6	10.66	0.44	44.37	2.40	4.40	34.95
	989.7	9.18	0.31	41.58	2.21	2.60	34.92
<i>Station 32</i>							
	3222.0	12.39	0.40	53.56	2.31	2.80	34.96
	2855.6	11.92	0.44	46.96	2.54	2.90	34.96
	2268.0	11.38	0.44	46.74	2.43	3.28	34.93
	1973.6	10.15	0.38	43.33	2.34	3.48	34.93
	1679.7	9.14	0.36	43.10	2.12	3.69	34.93
	1482.0	9.32	0.25	43.45	2.15	3.80	34.92
	793.7	6.74	0.29	42.72	1.58	4.49	34.95
	594.1	9.32	0.31	41.05	2.27	5.06	34.98
	447.8	9.53	0.40	43.63	2.18	6.46	35.06
	376.5	9.72	0.34	44.11	2.20	6.40	34.96
	198.3	9.26	0.31	42.21	2.19	7.94	35.08
	148.7	9.17	0.22	42.86	2.14	8.23	35.12
	60.5	8.24	0.24	41.34	1.99	8.64	35.06
	12.9	7.81	0.24	40.07	1.95	10.32	35.13
	6.0	6.89	0.25	33.60	2.05	10.33	35.13
	6.0	7.04	0.24	33.60	2.09	10.33	35.13
<i>Station 38</i>							
	1235.3	11.87	0.52	43.91	2.70	4.00	34.99
	1235.3	10.62	0.37	46.81	2.27	4.00	34.99
	840.9	9.13	0.30	41.48	2.20	4.84	35.00
	643.4	9.37	0.36	39.51	2.37	5.94	35.07
	298.2	9.14	0.38	39.73	2.30	7.44	35.14
	198.2	8.23	0.28	39.19	2.10	7.57	35.14
	147.7	9.01	0.32	38.90	2.32	7.66	35.15
	99.1	8.88	0.21	39.57	2.24	7.66	35.13
	59.5	8.47	0.25	38.39	2.21	7.93	35.11
	19.8	7.98	0.27	37.86	2.11	9.23	35.06
	5.0	9.44	0.36	38.95	2.10	9.30	35.06
	5.0	8.27	0.33	38.67	2.37	9.29	35.06
<i>Station 44</i>							
	2917.9	8.85	0.24	41.75	2.19	1.26	34.88
	2883.7	9.44	0.42	43.31	2.29	1.27	34.88
	2748.7	9.58	0.40	45.53	2.31	1.74	34.88
	2560.9	9.76	0.33	42.58	2.23	2.57	34.90
	1973.7	9.54	0.34	46.20	2.05	3.23	34.93
	1481.2	9.66	0.24	43.15	2.16	3.63	34.93
	1136.6	9.51	0.26	42.13	2.20	3.77	34.90
	839.7	8.66	0.29	39.83	2.23	3.57	34.86
	593.8	8.89	0.34	40.03	2.26	3.66	34.87
	494.9	9.27	0.37	40.33	2.16	3.76	34.88
	288.2	8.47	0.36	39.83	2.19	3.96	34.90
	199.1	9.00	0.30	40.11	2.03	4.10	34.91
	137.7	8.92	0.32	40.75	2.25	4.10	34.90
	78.3	9.03	0.20	40.19	2.47	4.47	34.90
	18.8	9.11	0.26	39.69	2.29	6.70	34.85
<i>Station 53</i>							
	182.4	9.91	0.37	40.32	2.46	0.32	33.69
	138.9	9.00	0.30	40.40	2.23	0.13	32.74
	99.2	8.99	0.35	40.32	2.23	-0.79	33.36
	79.4	8.39	0.29	42.23	1.99	-1.30	33.16
	49.6	8.20	0.25	41.93	1.95	-1.52	32.96

	19.9	9.97	0.39	40.02	2.49	-1.21	32.14
<i>Station 57</i>							
	553.3	8.21	0.23	40.04	2.05	5.20	34.92
	298.1	9.33	0.34	40.31	2.32	5.16	34.90
	148.6	9.21	0.37	49.23	1.87	4.60	34.76
	25.8	8.86	0.37	38.99	2.27	3.91	34.48
	4.0	9.00	0.29	41.36	2.18	1.85	33.96
<i>Station 60</i>							
	1696.6	9.31	0.42	42.35	2.20	3.07	34.91
	1579.6	8.62	0.33	42.31	2.04	3.29	34.91
	1482.2	10.36	0.42	42.25	2.45	3.37	34.92
	1383.8	11.47	0.48	41.99	2.73	3.41	34.92
	1187.8	9.08	0.38	41.07	2.21	3.66	34.93
	987.7	9.21	0.30	40.43	2.28	3.83	34.92
	743.9	8.84	0.21	39.08	2.26	3.92	34.90
	397.0	8.80	0.25	39.01	2.26	4.39	34.92
	249.6	8.25	0.24	39.75	2.07	4.69	34.94
	150.6	8.92	0.32	39.83	2.24	5.32	34.97
	109.0	9.49	0.38	39.62	2.39	5.63	34.99
	49.6	9.78	0.36	39.43	2.48	6.12	34.96
	19.8	9.29	0.33	39.26	2.37	6.69	34.89
	133.9	13.49	0.39	42.63	3.16	0.11	33.48
	119.0	9.33	0.33	43.75	2.13	-0.32	33.31
	78.4	9.45	0.22	47.70	1.98	-1.06	32.96
	49.6	8.60	0.24	49.38	1.74	-0.63	32.81
	19.9	7.82	0.27	43.80	1.79	-0.23	32.57
	3.0	9.17	0.35	41.50	2.21	0.03	32.37
<i>Station 64</i>							
	2464.0	7.65	0.31	42.79	1.79	2.33	34.90
	2414.1	10.37	0.42	48.65	2.13	2.49	34.91
	2365.1	10.96	0.45	44.68	2.45	2.54	34.91
	2169.0	10.70	0.42	43.65	2.45	2.78	34.92
	2069.9	9.75	0.41	42.56	2.29	2.89	34.92
	1727.2	10.54	0.35	48.42	2.18	3.26	34.92
	1284.4	8.79	0.31	38.93	2.26	3.75	34.92
	988.7	8.94	0.20	38.71	2.31	3.55	34.86
	790.4	9.14	0.35	38.29	2.39	3.68	34.87
	643.2	9.06	0.21	38.74	2.34	3.85	34.89
	495.0	8.87	0.37	39.87	2.23	4.09	34.91
	396.1	9.02	0.36	39.65	2.28	4.30	34.93
	297.1	8.44	0.24	40.24	2.10	4.49	34.93
	198.1	9.10	0.32	38.77	2.35	4.76	34.94
	118.9	8.82	0.21	39.42	2.24	5.06	34.95
	77.3	7.24	0.29	40.12	1.81	5.40	34.96
	39.7	8.74	0.29	39.01	2.24	5.79	34.77
	4.0	8.44	0.33	38.58	2.19	6.37	34.73

<i>Station 69</i>							
	3672.3	9.46	0.36	40.40	2.34	1.64	34.90
	3672.3	9.09	0.32	40.40	2.25	1.64	34.90
	3624.6	8.62	0.20	39.58	2.18	1.67	34.90
	3440.4	9.02	0.26	45.02	2.00	2.07	34.90
	3343.8	8.81	0.31	43.79	2.01	2.29	34.91
	2952.1	9.69	0.33	43.87	2.21	2.76	34.92
	2756.5	9.80	0.29	43.70	2.24	2.92	34.92
	2464.8	8.44	0.24	42.67	1.98	3.13	34.92
	2169.6	9.23	0.30	48.25	1.91	3.37	34.92
	1776.8	8.78	0.34	40.88	2.15	3.69	34.92
	791.6	8.89	0.35	39.25	2.27	3.47	34.85
	456.5	9.01	0.36	39.85	2.26	3.52	34.85
	456.5	8.77	0.31	39.90	2.20	3.52	34.85
	296.2	9.15	0.33	40.66	2.25	3.63	34.86
	148.7	8.72	0.21	40.01	2.18	3.77	34.85
	99.1	8.60	0.25	43.46	1.98	3.65	34.81
	69.4	8.21	0.23	38.76	2.12	3.70	34.80
	40.7	8.90	0.34	38.66	2.30	3.97	34.74
	19.8	8.76	0.33	37.72	2.32	5.41	34.61
<i>Station 77</i>							
	2553.4	9.38	0.33	45.62	2.06	2.34	34.91
	2464.3	10.15	0.41	46.48	2.18	2.41	34.91
	2414.3	10.02	0.40	44.99	2.23	2.43	34.91
	2340.8	11.00	0.47	46.17	2.38	2.53	34.92
	1973.8	10.03	0.41	46.22	2.17	2.85	34.92
	1677.9	9.30	0.38	53.04	1.75	3.16	34.92
	1238.7	9.41	0.30	42.33	2.22	3.64	34.92
	941.8	9.20	0.32	41.34	2.23	3.50	34.87
	645.5	8.97	0.28	42.09	2.13	3.63	34.88
	458.6	8.81	0.24	41.14	2.14	3.57	34.86
	348.8	9.20	0.34	42.59	2.16	3.52	34.85
	247.8	9.06	0.24	40.59	2.23	3.45	34.83
	149.7	8.72	0.33	40.62	2.15	3.48	34.81
	69.4	9.58	0.33	40.57	2.36	3.40	34.75
	44.6	8.61	0.27	42.81	2.01	3.58	34.72
	18.8	9.96	0.25	40.44	2.46	5.74	34.58
	4.0	6.75	0.28	40.26	1.68	6.36	34.53
<i>Station 78</i>							
	367.8	9.68	0.36	42.48	2.28	2.94	34.62
	367.8	9.65	0.37	42.48	2.27	2.94	34.62
	367.8	9.14	0.31	42.48	2.15	2.94	34.62
	277.7	7.67	0.26	42.19	1.82	1.83	34.34
	228.1	7.58	0.27	44.93	1.69	1.09	34.16
	69.5	8.77	0.20	45.14	1.94	-1.40	33.20
	44.7	6.71	0.21	46.91	1.43	-1.37	33.04
	19.9	8.58	0.19	45.23	1.90	0.11	32.73

## Chapitre 6

# Mesure et distribution de l' $^{227}\text{Ac}$ le long de la section GEOVIDE

### Sommaire

---

<b>6.1 Insight on the measurement of dissolved <math>^{227}\text{Ac}</math> in seawater using Radium Delayed Coincidence Counter (in revision)</b> . . . . .	<b>106</b>
6.1.1 Résumé en français . . . . .	106
6.1.2 Article in press . . . . .	106
<b>6.2 Distribution de l' <math>^{227}\text{Ac}</math> le long de la section GEOVIDE</b> . . . . .	<b>117</b>
6.2.1 Résumé en français . . . . .	117
6.2.2 Article en préparation . . . . .	117

---

## 6.1 Insight on the measurement of dissolved $^{227}\text{Ac}$ in seawater using Radium Delayed Coincidence Counter (in revision)

### 6.1.1 Résumé en français

En raison de la faible quantité d'  $^{227}\text{Ac}$  dans l'eau de mer, l'analyse de ce radionucléide nécessite l'utilisation d'instruments sensibles présentant de faibles bruits de fond, ainsi que la collecte d'échantillons de grand volume d'eau de mer. Nous avons testé une technique prometteuse qui repose sur la préconcentration de l'  $^{227}\text{Ac}$  dans l'eau de mer à l'aide de cartouches imprégnées d'oxyde de manganèse (cartouches Mn) montées sur des pompes in situ. Ces cartouches sont ensuite analysées au moyen d'un système Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC), principalement utilisé pour analyser les isotopes du radium de courtes périodes radioactives ( $^{223}\text{Ra}$  et  $^{224}\text{Ra}$ ). Dans ce travail, nous présentons une évaluation de cette technique, qui comprend 1) l'étude des performances de l'analyse des cartouches réalisées avec le RaDeCC (bruits de fond, efficacité des détecteurs, répétabilité) et 2) la détermination de l'efficacité d'extraction de l'  $^{227}\text{Ac}$  de l'eau de mer sur des cartouches Mn et l'étude de sa reproductibilité, ceci étant déjà réalisé en utilisant des cartouches Mn placées en série. Les efficacités d'extraction des cartouches Mn sont de  $45 \pm 14 \%$  (1SD) pour l'  $^{227}\text{Ac}$ . Les expériences de répétabilité nous ont permis d'estimer les incertitudes sur les activités de  $^{227}\text{Ac}$  déterminées dans les échantillons (19 %; 1SD). Enfin, les activités d'  $^{227}\text{Ac}$  ainsi obtenues sont comparées 1) aux activités d'  $^{227}\text{Ac}$  déterminées dans des échantillons sur lesquels la pré-concentration a été réalisée au moyen de fibres Mn (cette méthode présentant un rendement de 100 % d'extraction d'  $^{227}\text{Ac}$ ) et 2) aux activités  $^{231}\text{Pa}$  déterminées aux mêmes stations lors de la campagne GEOVIDE (GEOTRACES GA01), le  $^{231}\text{Pa}$  étant le père de l'  $^{227}\text{Ac}$  (Deng et al., 2018). Tout d'abord, les activités de  $^{227}\text{Ac}$  déterminées à l'aide de cartouches Mn sont en bon accord avec les activités d'  $^{227}\text{Ac}$  déterminées à l'aide de fibres Mn. Deuxièmement, à des profondeurs où l'  $^{227}\text{Ac}$  est à l'équilibre séculaire avec le  $^{231}\text{Pa}$  (0-2000 m), nous avons trouvé un bon accord entre les activités d'  $^{227}\text{Ac}$  et le  $^{231}\text{Pa}$ , ce qui valide la méthode utilisée pour déterminer les activités d'  $^{227}\text{Ac}$ .

### 6.1.2 Article in press



Contents lists available at ScienceDirect

Marine Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/marchem](http://www.elsevier.com/locate/marchem)

## Insight into the measurement of dissolved $^{227}\text{Ac}$ in seawater using radium delayed coincidence counter

Emilie Le Roy<sup>a,\*</sup>, Virginie Sanial<sup>b</sup>, Francois Lacan<sup>a</sup>, Pieter van Beek<sup>a</sup>, Marc Souhaut<sup>a</sup>,  
Matthew A. Charette<sup>c</sup>, Paul B. Henderson<sup>c</sup>

<sup>a</sup> LEGOS, Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (Université de Toulouse, CNRS/CNES/IRD/UPS), Observatoire Midi Pyrénées, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

<sup>b</sup> Division of Marine Science, University of Southern Mississippi, Stennis Space Center, MS 39529, USA

<sup>c</sup> Department of Marine Chemistry and Geochemistry, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA 02543, USA

### ABSTRACT

Due to the low abundance of  $^{227}\text{Ac}$  in seawater, the analysis of this radionuclide requires the use of high-sensitivity, low-background instruments and the collection of large volume samples. A promising technique relies on the pre-concentration of  $^{227}\text{Ac}$  in seawater using cartridges impregnated with manganese oxide (Mn-cartridges) that are mounted on in situ pumps, and its measurement on a Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC), usually used to analyze short-lived radium isotopes. In this work, we present an evaluation of this technique, including 1) the study of the performance of the RaDeCC measurements for  $^{227}\text{Ac}$  fixed on Mn-cartridges (backgrounds, detector efficiency, repeatability), and 2) the determination of the efficiency of seawater  $^{227}\text{Ac}$  extraction of the Mn-cartridges and its reproducibility for the first time, by using Mn-cartridges placed in series. Overall, we found a Mn-cartridge extraction efficiency of  $47 \pm 12\%$  (1 SD). Repeatability experiments allowed us to estimate the uncertainties of the entire measurement of 19% (1 SD). Finally, in the aim to validate the method, the  $^{227}\text{Ac}$  activities thus obtained are compared 1) to the  $^{227}\text{Ac}$  activities determined in several samples using Mn-fibers (assuming 100% yield of  $^{227}\text{Ac}$  extraction) and 2) to the  $^{231}\text{Pa}$  activities determined at the same stations during the GEOVIDE cruise (GEOTRACES GA01),  $^{231}\text{Pa}$  being the parent nuclide of  $^{227}\text{Ac}$  (Deng et al., 2018). Only few studies  $^{227}\text{Ac}$  and  $^{231}\text{Pa}$  have been published so far due to the difficulty to analyze these two nuclides. First, the  $^{227}\text{Ac}$  activities determined using Mn-cartridges agree well with the  $^{227}\text{Ac}$  activities determined using Mn-fibers. Second, at depths where  $^{227}\text{Ac}$  is usually found to be in secular equilibrium with  $^{231}\text{Pa}$  (0–2000 m), we found good agreement between  $^{227}\text{Ac}$  and  $^{231}\text{Pa}$ , which validates the method used to determine  $^{227}\text{Ac}$  activities, including the estimate of the Mn-cartridge extraction efficiency.

### 1. Introduction

Actinium-227 ( $^{227}\text{Ac}$ ;  $T_{1/2} = 21.8$  y) is produced by the radioactive decay of its parent isotope protactinium-231 ( $^{231}\text{Pa}$ ;  $T_{1/2} = 32,760$  y), itself produced by the decay of uranium-235 ( $^{235}\text{U}$ ;  $T_{1/2} = 7.04 \cdot 10^8$  y). Oceanic  $^{235}\text{U}$  concentrations are mostly constant through space and time due to a long residence time ( $\sim 0.5$  Ma; Ku et al., 1977), which leads to a uniform production rate of  $^{231}\text{Pa}$ . Once produced,  $^{231}\text{Pa}$  is adsorbed onto particles, and is transported to the seafloor, where it accumulates in deep-sea sediments (Anderson et al., 1983). The decay of  $^{231}\text{Pa}$  to  $^{227}\text{Ac}$  in the sediments is followed by partial release of  $^{227}\text{Ac}$  due to its higher solubility (Anderson et al., 1983; Nozaki, 1993, 1984) thus leading to an  $^{227}\text{Ac}$  flux to the overlying water column (Nozaki, 1993, 1984; Nozaki et al., 1990). Being mostly soluble,  $^{227}\text{Ac}$  is redistributed in the ocean through water mass transport and mixing. Assuming steady state,  $^{227}\text{Ac}$  produced in the water column is expected to be in secular equilibrium with  $^{231}\text{Pa}$ .  $^{227}\text{Ac}$  that diffuses out of deep-sea sediments leads to the observation of excess  $^{227}\text{Ac}$  activities ( $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$ ) in

deep waters, usually below 2000 m (Geibert et al., 2002; Nozaki, 1984; Nozaki et al., 1990). Hydrothermal vents have also been identified as an additional source of  $^{227}\text{Ac}$  to the deep ocean (Kipp et al., 2015). Due to its deep-sea source,  $^{227}\text{Ac}$  has been used to quantify vertical mixing and as a tracer of deep ocean circulation at basin scales and/or timescales of ca. 100 y (Geibert et al., 2002; Koch-Larrouy et al., 2015; Nozaki, 1984). Because vertical advection can also bring  $^{227}\text{Ac}$  towards the sea surface,  $^{227}\text{Ac}$  has also been used to estimate upwelling rates (Geibert et al., 2002).

$^{227}\text{Ac}$  concentrations are especially low within the ocean, the total oceanic inventory being only 37 mol or 8.4 kg (Geibert et al., 2008). As a result, relatively few studies have been reported to date (Dulaiova et al., 2012; Geibert et al., 2008, 2002; Geibert and Vöge, 2008; Kipp et al., 2015; Koch-Larrouy et al., 2015; Nozaki, 1993, 1984; Nozaki et al., 1998, 1990; Shaw and Moore, 2002). The analysis of  $^{227}\text{Ac}$  thus requires handling large volumes (typically  $> 200$  L), from which  $^{227}\text{Ac}$  is extracted, either through Fe or Mn hydroxide coprecipitation (Geibert and Vöge, 2008) or through sorption onto media impregnated with

\* Corresponding author.

E-mail address: [emilie.le.roy@legos.obs-mip.fr](mailto:emilie.le.roy@legos.obs-mip.fr) (E. Le Roy).

<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.04.002>

Received 4 October 2018; Received in revised form 2 April 2019; Accepted 4 April 2019

0304-4203/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

MnO<sub>2</sub> (Shaw and Moore, 2002). Shaw and Moore (2002) reported a method for the analysis of <sup>227</sup>Ac in seawater based on the extraction of <sup>227</sup>Ac from seawater using acrylic fibers impregnated with manganese oxide (Mn-fibers), followed by its analysis using a Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC; Moore and Arnold, 1996). However, passing hundreds of liters of seawater through Mn-fibers is not easy is time consuming and prevents from building vertical profiles of <sup>227</sup>Ac with a high resolution. To reduce the sample volume requirement, <sup>227</sup>Ac can be determined using alpha spectrometry that requires only 20–80 L of seawater at typical ocean activities (Geibert and Vöge, 2008). However, this approach requires lengthy steps of chemical purification and separation of <sup>227</sup>Ac prior to analysis.

Alternatively, <sup>227</sup>Ac can be extracted from large volumes of seawater using Mn-cartridges mounted on in situ pumping systems (Henderson et al., 2013). This allows for extraction of <sup>227</sup>Ac from seawater at depth without having to bring the water onboard for extraction onto Mn fibers. In this work, we evaluate the performance of this extraction method that is followed by the use of RaDeCC to quantify <sup>227</sup>Ac activities. Samples used herein were collected along the GEOVIDE section in the North Atlantic (GEOTRACES GA01). We discuss the limit of quantification and the uncertainties associated with the <sup>227</sup>Ac activities determined using RaDeCC. The repeatability (see Joint Committee for Guides in Metrology (2008) for metrology vocabulary definitions) is assessed by repeated analysis. We quantify the yield of <sup>227</sup>Ac extraction onto the Mn-cartridges using two Mn-cartridges mounted in series. The <sup>227</sup>Ac activities thus obtained can be compared with the <sup>227</sup>Ac activities determined in several samples using Mn-fibers (following Shaw and Moore, 2002). Finally, in the aim to further validate the method, we report two seawater <sup>227</sup>Ac vertical profiles in the North Atlantic Ocean and compare them to the vertical profiles of <sup>231</sup>Pa activity from the same stations and with historical data. Above 2000 m, where <sup>227</sup>Ac is expected to be in secular equilibrium with <sup>231</sup>Pa, such a comparison provides independent validation and assesses the trueness (see Joint Committee for Guides in Metrology, 2008 for metrology vocabulary definitions) of the procedure as a whole.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Sample collection

The samples were collected in the framework of the GEOVIDE section (GEOTRACES GA01; PIs: Géraldine Sarthou, LEMAR, France and Pascale Lherminier, LOPS, France) that was conducted in the North Atlantic Ocean between Lisbon, Portugal and St John's, Canada (15 May - 30 June 2014). Along the section, nine stations were sampled for <sup>227</sup>Ac. <sup>227</sup>Ac was extracted from seawater using two Mn-cartridges placed in series on in situ pumps. As a comparison, several discrete, large volume samples were also collected using Niskin bottles, and passed by gravity through Mn-fibers. Here, we report on the validation of the method used to determine dissolved <sup>227</sup>Ac activities. The <sup>227</sup>Ac activities determined for the entire GEOVIDE section will be shown in a separate paper.

#### 2.1.1. Sample preparation and extraction of <sup>227</sup>Ac using Mn-cartridges

Several cartridges designed to be mounted on in situ pumps were prepared using a protocol slightly modified from Henderson et al. (2013). Acrylic fiber cartridges of 25.4 cm (10 in.) long with 5 μm porosity were cut to obtain a final size of 77 mm ± 0.4 mm, which is slightly smaller than the cartridges prepared by Henderson et al. (2013). The cartridges were soaked in a milli-Q water bath for 48 h. The cartridges were then impregnated with MnO<sub>2</sub> by soaking in a saturated KMnO<sub>4</sub> bath at room temperature for 48 h. In addition, circulation of a saturated KMnO<sub>4</sub> solution through the cartridges served to improve the MnO<sub>2</sub> impregnation within the cartridge itself with the aim of increasing the cartridge extraction efficiencies for <sup>227</sup>Ac (and other radionuclides). Mn-cartridges were rinsed after the final step with

radium-free milli-Q water and then vacuum packed in a sachet.

At each station, large volume in situ pumps (ISP) (Challenger and McLane) were deployed at 6 to 13 depths for 3 to 4 h, which resulted in filtration volumes of 418 to 1565 L at flow rates of 3–6 L min<sup>-1</sup>. Seawater first passed through Supor (Pall, 0.8 μm pore size) or QMA (Sartorius, 1 μm pore size) membranes (to collect suspended particles), then through the Mn-cartridges to preconcentrate <sup>227</sup>Ac. For the deep samples, two Mn-cartridges (A Mn-cartridge and B Mn-cartridge) were placed in series in order to provide information on the yield of <sup>227</sup>Ac fixation (see section 3.2.). For shallow samples, single cartridges were mounted on the in-situ pumps. Following collection, each Mn-cartridge was rinsed with Ra-free milli-Q water and slightly dried using compressed air. Similar to Mn-fibers (Sun and Torgersen, 1998), the moisture of the Mn-cartridges may affect the emanation efficiency of radon that is actually the radionuclide quantified using the RaDeCC systems (see 2.2). According to Sun and Torgersen (1998), the optimal range for the <sup>220</sup>Rn emanation from Mn-fibers is 0.3–1.0 g<sub>water</sub>/g<sub>fiber</sub>. Therefore, the Mn-cartridges were weighted to control their water content and were kept to a moisture range similar to that of the Mn-fibers. The water content of the Mn-cartridges mostly ranged from 0.3 to 0.7 g<sub>water</sub>/g<sub>cartridge</sub>.

#### 2.1.2. Extraction of <sup>227</sup>Ac using Mn-fibers

At two stations (stations 32 and 38), six discrete seawater samples were collected using Niskin bottles at the same depth as the ISPs in order to validate the <sup>227</sup>Ac activities determined using Mn-cartridges. Seawater samples, which ranged from 120 to 541 L, were weighted using a Chatillon KPB-052-T Portable Bench Platform Scale. The samples were then stored in large plastic barrels and were passed by gravity through 20 g of acrylic fibers impregnated with MnO<sub>2</sub> (Mn-fiber) that quantitatively adsorb radium isotopes but also <sup>227</sup>Ac when the flow rate is below 1 L min<sup>-1</sup>; in such conditions, Mn-fibers have been shown to extract 99 ± 1% of both Ra and Ac (Moore and Reid, 1973). <sup>227</sup>Ac analysis using RaDeCC.

Following Shaw and Moore (2002), we used Radium Delayed Coincidence Counters (RaDeCC, Scientific Computer Instruments, USA), which were primarily designed to determine <sup>223</sup>Ra and <sup>224</sup>Ra in seawater samples (Giffin et al., 1963; Moore, 2008; Moore and Arnold, 1996). Dissolved <sup>227</sup>Ac activities were determined by measuring the <sup>219</sup>Rn activities that are in secular equilibrium with <sup>223</sup>Ra and <sup>227</sup>Ac. Mn-cartridges (and Mn-fibers) were analyzed at least three months after sampling to allow <sup>219</sup>Rn, <sup>223</sup>Ra, and <sup>227</sup>Ac to equilibrate. The partially dried Mn-cartridges (and Mn-fibers) were placed in plastic cartridge (or fiber) holders in a closed helium circulation loop. Cartridges holders used for the analysis are smaller than the ones used for sampling. These small cartridges holders are designed for 4" cartridges but we use 3" cartridges raise with PVC pieces and are 169 mm high with a diameter of 133 mm. Helium was allowed to circulate over the Mn-cartridges (and Mn-fibers) and carried the <sup>219</sup>Rn to the scintillation cell coated with ZnS, where alpha particles produced by the <sup>219</sup>Rn decay into <sup>215</sup>Po are detected. A delayed coincidence system developed by Giffin et al. (1963) and then adapted by Moore and Arnold (1996) allowed us to discriminate the signal associated with <sup>219</sup>Rn from that of other Rn isotopes (<sup>220</sup>Rn and <sup>222</sup>Rn) that are not associated with <sup>227</sup>Ac. Correction for chance coincidence counts was performed (Garcia-Solsona et al., 2008; Moore and Arnold, 1996).

The measurement of the Mn-cartridges using RaDeCC was carried out for at least 13 h and up to 24 h with the aim of increasing counting statistics. This could be achieved because of the very low background levels of the RaDeCC system (see below). Note that the background may increase due to decay products (accumulation of Rn and its daughter) remaining in the counting cells. In addition, Mn-cartridges lost up to 4.36 g of water during long counting sessions with a mean of 34 mg of water per hour (this study), which may also result in the accumulation of moisture within the detector. No effect of the moisture (between 30% and 70%) has been observed along counting or between repeated



measurements with different moisture content. In order to avert these latter issues, the scintillation cells were flushed for at least 4 h between samples to flush the system of these residual isotopes and to eventually dry the cell. We chose to conduct the analyses on only two RaDeCC systems in order to reduce the variability that may result from the use of multiple counting systems. Mn cartridges are known to extract radium isotopes, thorium isotopes but also  $^{231}\text{Pa}$ . Therefore, a simple decay correction for  $^{227}\text{Ac}$  activities (as usually done) is not appropriate since  $^{227}\text{Ac}$  will also grow into equilibrium with its parent  $^{231}\text{Pa}$  (due to the 3 to 4 year lag between sampling and analysis). Despite the fact that  $^{231}\text{Pa}$  activities have been measured on separate samples along the section (Deng et al., 2018), the extraction efficiency of  $^{231}\text{Pa}$  on Mn-cartridges is not known. Therefore, the amount of  $^{231}\text{Pa}$  on Mn-cartridges are not known, which prevent from precisely quantifying the ingrowth of  $^{227}\text{Ac}$ . Assuming a  $^{231}\text{Pa}$  extraction efficiency of 80% on Mn-cartridges, the  $^{227}\text{Ac}$  activities would need to be lowered by 10% ( $\pm 13\%$ , 1 SD). If no  $^{231}\text{Pa}$  was extracted by the Mn-cartridges,  $^{227}\text{Ac}$  activities would need to be increased by up to 7%. Therefore, in the absence of precise information on the  $^{231}\text{Pa}$  activity on the Mn cartridges and because the correction is small, the  $^{227}\text{Ac}$  activities were not corrected for decay/ingrowth that occurred between sampling and analysis.  $^{227}\text{Ac}$  activities were then corrected for Mn-cartridge extraction efficiency and normalized to the seawater volume.  $^{227}\text{Ac}$  activities are reported in  $\text{dpm m}^{-3}$ . Despite the 100% extraction efficiency of the Mn-fibers, the  $^{227}\text{Ac}$  activities on the Mn-fiber samples were very low, due to the reduce amount of water that was collected using Niskin bottles. Each sample was counting several times, and the counts were summed up to decrease the uncertainties. The system was flushed for 5 min in between each counting and water was added if necessary to the Mn-fiber to maintain constant moisture.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. RaDeCC performances

##### 3.1.1. Background measurements

The RaDeCC system displays very low backgrounds. We conducted several long background counts (up to 73 h; Table 1) using two sets of Mn-coated acrylic cartridges similar to those used during the GEOVIDE cruise. These long background analyses provided a precise estimation of the background for the two detectors used in this study (Table 1). For both Mn-cartridges and Mn-fibers, the chance coincidence corrected backgrounds on channel 219 ( $^{219}\text{Rn}$ ) were 0.004 and 0.002 cpm (counts per minute) for detectors #1 and #2 respectively. The backgrounds reported here were of the same order of magnitude as those previously reported in the literature for Mn-fibers (Garcia-Solsona et al., 2008; Giffin et al., 1963; Moore and Arnold, 1996). The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were calculated as 3 and 10 times the standard deviation of these backgrounds, respectively. As far as Mn-cartridges are concerned, LOD were 0.007 and 0.006 cpm for detectors #1 and #2, respectively, while LOQ were 0.014 cpm for both detectors (Table 1).

##### 3.1.2. Detector efficiency

The two RaDeCC systems used in this study were calibrated using Mn-cartridge standards, i.e. Mn-cartridges containing a known amount of  $^{227}\text{Ac}$ . Mn-cartridges were prepared using radium free seawater spiked with an  $^{227}\text{Ac}$  solution and passed through the Mn-cartridges via gravity flow. When preparing the standard Mn-cartridge, the effluent was passed several times onto the Mn-cartridge to ensure quantitative adsorption of the  $^{227}\text{Ac}$  spike. Mn-cartridge standards were measured using small cartridge holders in a similar manner as for samples. This standard was measured by multiple laboratories over 13 months and it has proven to be stable over time (no decrease in activity as observed by Scholten et al. (2010)). The RaDeCC systems were also calibrated for Mn-fibers using a fiber standard. A decline with time has been observed

**Table 1**

Backgrounds for  $^{219}\text{Rn}$  of detectors #1 and #2 for both Mn-cartridges and Mn-fibers. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were calculated as 3 and 10 times the standard deviation of these backgrounds, respectively.

	Run time (min)	Detector #1	Detector #2
		$^{219}\text{Rn}$ (cpm)	$^{219}\text{Rn}$ (cpm)
Mn-cartridges	959	0.004	0.003
	1027	0.002	0.002
	1220	0.005	0.007
	1346	0.004	0.001
	2743	0.002	0.001
	3852	0.003	0.002
	3864	0.005	0.001
	3938	0.003	0.000
	4061	0.004	0.001
	4393	0.006	0.001
	Mean	0.004	0.002
	SD ( $1\sigma$ )	0.001	0.001
	LD	0.007	0.006
LQ	0.014	0.014	
Mn-fibers	377	0.003	0.003
	422	0.002	0.002
	464	0.000	0.000
	876	0.000	0.001
	924	0.001	0.000
	Mean	0.001	0.001
	SD ( $1\sigma$ )	0.001	0.001
	LD	0.004	0.004
	LQ	0.011	0.011

on the old Mn-fiber standard previously used to calibrated for  $^{219}\text{Rn}$  (i.e., Mn fiber impregnated with a standard solution of  $^{227}\text{Ac}$  and prepared at Alfred Wegener Institute (AWI, Germany) and described in van Beek et al. (2010)). Therefore, the efficiency of the systems for fibers was determined from the efficiency of the  $^{220}\text{Rn}$  channel using a Mn-fiber impregnated with a known amount of  $^{228}\text{Th}$  following Scholten et al. (2010). The efficiency for  $^{227}\text{Ac}$  was then determined following Moore and Cai (2013). The standards were measured under controlled conditions (room temperature and humidity) over a 9-month period.

The detector efficiencies are reported in Table 2 for both Mn-cartridges and Mn-fibers. For Mn-cartridges, the detector efficiencies for the 219 channel were  $35\% \pm 2\%$  and  $34\% \pm 2\%$ , for detectors #1 and #2 respectively. For Mn-fiber, the efficiencies show good agreement with those for Mn-cartridges (i.e.,  $36\% \pm 3\%$  and  $34\% \pm 4\%$  for

**Table 2**

Detector efficiencies for  $^{227}\text{Ac}$  (for both Mn-cartridges and Mn-fibers).

	Detection efficiency		Detection efficiency	
	(Mn-cartridge)		(Mn-fiber)	
	Detector #1	Detector #2	Detector #1	Detector #2
	38%	37%	37%	28%
	36%	34%	37%	37%
	33%	34%	36%	35%
	34%	34%	37%	32%
	38%	35%	35%	29%
	34%	33%	40%	32%
	35%	32%	37%	37%
	35%	31%	37%	38%
	34%	33%	29%	38%
	35%	33%	37%	34%
Mean	35%	34%	36%	34%
SD ( $1\sigma$ )	2%	2%	3%	4%
n	10	10	10	10



**Table 3**

$^{227}\text{Ac}$  activities determined on Mn-cartridges A for each analysis of several repeated samples are reported together with the average of  $^{227}\text{Ac}$  activities from these repeated analyses. The internal precision corresponds to the propagated standard error (SE) and relative standard error (RSE) determined following Garcia-Solsona et al. (2008). The external precision represents the calculated standard deviation (SD) and relative standard deviation (RSD) determined from repeated measurement of the same samples are reported.

Station	Longitude (°E)	Latitude (°N)	Depth (m)	Volume (L)	Runtime (min)	$^{219}\text{Rn}$ (counts)	$^{219}\text{Rn}$ (cpm)	$^{227}\text{Ac}$ on Mn-cartridges (dpm)	Mean (dpm)	Internal precision		External precision					
										SE* (1 $\sigma$ ) (dpm)	RSE* (1 $\sigma$ ) %	SD (1 $\sigma$ ) (dpm)	RSD (1 $\sigma$ ) %				
1	−10.036	40.333	2500	1565	1432	115	0.080	0.09	0.15	0.02	23	0.07	48				
					1025	147	0.143	0.22	0.04	15							
					1002	80	0.080	0.12	0.02	20							
13	−13.888	41.383	1500	1341.5	1013	38	0.038	0.05	0.04	0.02	34	0.01	18				
					1055	40	0.038	0.04						0.02	44		
			4000	1482	998	71	0.071	0.12	0.10	0.02	20	0.03	31	0.03	31		
					1015	42	0.041	0.06								0.02	52
			5280	647	1216	125	0.103	0.16	0.19	0.03	18	0.04	15	0.04	19		
					949	114	0.120	0.23								0.03	48
1017	99	0.097			0.18	0.09	37										
21	−19.672	46.544	2700	1417	1222	66	0.054	0.06	0.05	0.02	34	0.00	8				
					903	37	0.041	0.06						0.02	31		
					1228	49	0.040	0.05						0.01	20		
3500	1482	911	74	0.081	0.14	0.14	0.03	20	0.00	19	0.00	1					
		1007	84	0.083	0.14								0.03	26			
		1070	50	0.047	0.06								0.02	29			
26	−22.603	50.278	2023	1423	962	37	0.038	0.06	0.06	0.02	25	0.00	8				
					1070	50	0.047	0.06						0.02	34		
					1281	40	0.031	0.06						0.02	25		
3563	1351	886	31	0.035	0.05	0.09	0.02	24	0.01	25	0.01	7					
		1143	43	0.038	0.06								0.02	54			
		1053	58	0.055	0.08								0.05	23			
		955	51	0.053	0.09								0.03	18			
		989	53	0.054	0.09								0.01	49			
		1130	62	0.055	0.09								0.02	56			
3868	581	1027	93	0.091	0.14	0.12	0.03	23	0.04	18	0.04	32					
		1086	43	0.040	0.02								0.03	68			
		1035	29	0.028	0.03								0.01	49			
32	−26.710	55.506	800	1378	976	27	0.028	0.03	0.03	0.02	36	0.01	28				
					967	24	0.025	0.04						0.01	31		
					2854	1265	1041	40						0.038	0.07	0.05	0.02
1038	35	1038	35	0.034	0.05	0.05	0.02	31	0.01	38	0.01	28					
		967	18	0.019	0.04								0.02	42			
		1089	34	0.031	0.04								0.02	35			
		1002	47	0.047	0.03								0.02	46			
		1003	51	0.051	0.04								0.02	35			
		1179	34	0.029	0.04								0.03	20			
44	−38.954	59.623	2560	149	1036	71	0.069	0.10	0.11	0.03	24	0.01	11				
					1292	101	0.078	0.12						0.03	31		
					1014	68	0.067	0.07						0.02	44		
64	−46.083	59.068	400	1068	962	55	0.057	0.05	0.06	0.02	33	0.02	26				
					1027	34	0.033	0.05						0.02	39		
					990	40	0.040	0.05						0.02	53		
69	−48.093	55.841	460	952	1032	44	0.043	0.06	0.05	0.02	53	0.02	40				
					1074	49	0.046	0.03						0.02	54		
					1147	58	0.051	0.07						0.02	24		
			2463	418	962	45	0.047	0.08	0.08	0.02	26	0.01	26	0.01	8		
					1393	48	0.034	0.05								0.02	30
					1038	23	0.022	0.03								0.01	40
3616	738	995	30	0.030	0.04	0.04	0.02	35	0.01	35	0.01	19					
		Weighted average											34%	0.02	19%		
		Standard Deviation											13%		13%		

detectors #1 and #2, respectively). These efficiencies for the Mn-cartridges and Mn-fibers are in good agreement with those reported by Henderson et al., (2013) (30% to 38% and 28% to 47%, respectively).

### 3.1.3. Precision

The internal precision associated with the RaDeCC measurement is usually estimated through uncertainty propagation calculations as reported by (Garcia-Solsona et al., 2008). Here, the repeatability (i.e. external precision) was assessed by measuring a total of twenty (out of seventy-three) individual Mn-cartridge samples (A Mn-cartridges only) two, three, or four times (eleven duplicates, eight triplicates and one quadruplicate, yielding to a total of fifty measurements; Table 3).

Standard deviations of these replicates are < 0.09 dpm (1 SD) while the relative standard deviations (1 RSD) range between 1% and 48% (Table 3), with a weighted mean value of 19% (weight of 2 for duplicates, 3 for triplicates and 4 for quadruplicates). The Fig. 1 shows that there is no clear relationship between the RSD and the  $^{227}\text{Ac}$  activities of the Mn-cartridges notably that the repeatability does not improve with increasing  $^{227}\text{Ac}$  activity. As a comparison, the uncertainty calculated following Garcia-Solsona et al., (2008) is  $34 \pm 13\%$  (1 SD;  $n = 50$ ; Table 3, for A Mn-cartridges). Forty-one measurements out of the fifty ones constituting this repeatability study have an internal precision estimated by the counting statistic propagation method reported by Garcia-Solsona et al. (2008) larger than the mean

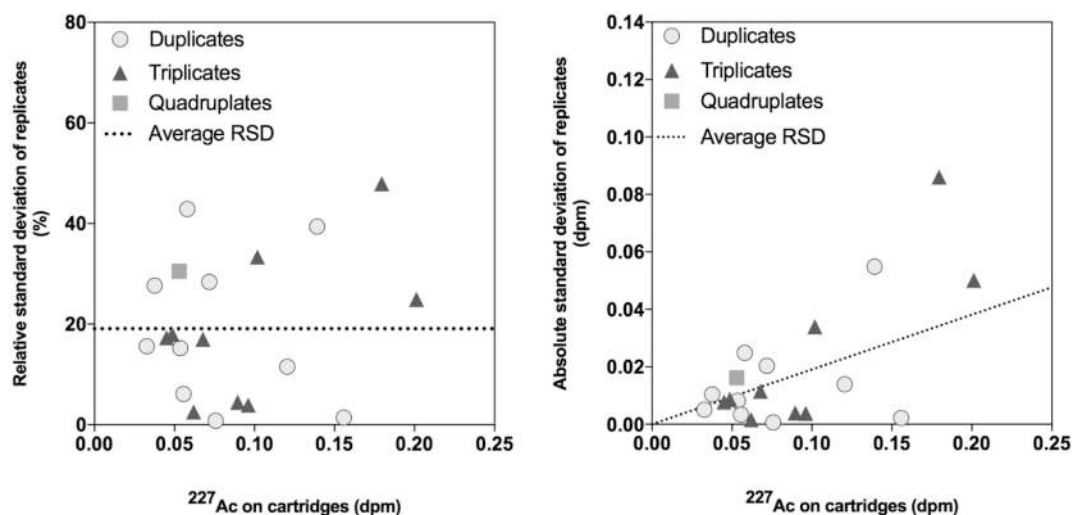


Fig. 1. Repeatability determined from replicate analyses of GEOVIDE Mn-cartridge samples expressed as the relative (left) and absolute (right) standard deviation of each replicate, versus the  $^{227}\text{Ac}$  activities on Mn-cartridges. The weighted average (weight of 2 for duplicates, 3 for triplicates and 4 for quadruplicates) value of relative standard deviations calculated for each individual replicate is shown as dotted lines on both plots.

repeatability of  $19 \pm 13\%$ . The RSD is lower (11%) for activities on Mn-cartridges from 0.06 to 0.08 cpm while for activities from 0.02 to 0.06 cpm and from 0.08 to 0.20 cpm, the RSD are 20% and 21%, respectively. The internal precision estimated by the counting statistic propagation decrease with increasing activities on the Mn-cartridges. This suggests that these uncertainty propagation calculations (Garcia-Solsona et al., 2008) may overestimate the real measurement uncertainties. This may be caused by the fact that these propagation calculations assume several hypotheses like the independence of the different variables that may not be verified. In any case, precision estimation from replicate analyses is always preferable to the error propagation calculations. Therefore, the average external precision reported above (19%, 1 SD,  $n = 20$ ) is considered as the best choice for the measurement uncertainty for all the  $^{227}\text{Ac}$  activities reported in this study.

### 3.2. Mn-cartridge extraction efficiencies

#### 3.2.1. Mn-cartridges in series

The extraction efficiency for dissolved  $^{227}\text{Ac}$  onto the Mn-cartridges was determined for each sample by measuring the  $^{227}\text{Ac}$  activity on two Mn-cartridges mounted in series on the in situ pumps as was done in the past for other radionuclides extracted from seawater samples in a similar manner (Baskaran et al., 1993; Livingston and Cochran, 1987; Mann and Casso, 1984; van der Loeff and Moore, 1999). The extraction efficiency is determined as follows:

$$E = 1 - \frac{{}^{227}\text{Ac}_{\text{Cart B}}}{{}^{227}\text{Ac}_{\text{Cart A}}} \quad (1)$$

Where  $E$  is the dissolved  $^{227}\text{Ac}$  extraction efficiency of the Mn-cartridges,  ${}^{227}\text{Ac}_{\text{Cart A}}$  and  ${}^{227}\text{Ac}_{\text{Cart B}}$  are the  $^{227}\text{Ac}$  activities on the first and second Mn-cartridges placed in series, respectively. With this approach,  $E$  is assumed to be equal for both Mn-cartridges.

Among the thirty-six paired cartridges analyzed in this study, the  $^{227}\text{Ac}$  activities on B Mn-cartridges were found to be below the limit of quantification for fifteen samples, which prevented us from estimating the extraction efficiencies for these samples (Fig. 2). One could argue that this could be due to higher than average extraction efficiencies on A cartridges combined with average or below average extraction efficiencies on B cartridges. In such a case, excluding these samples would bias our mean extraction efficiency estimation. However, the activities measured on A Mn-cartridge of most of these fifteen samples (13 out of 15) were also low. Therefore, this rules out the above mention caveat,

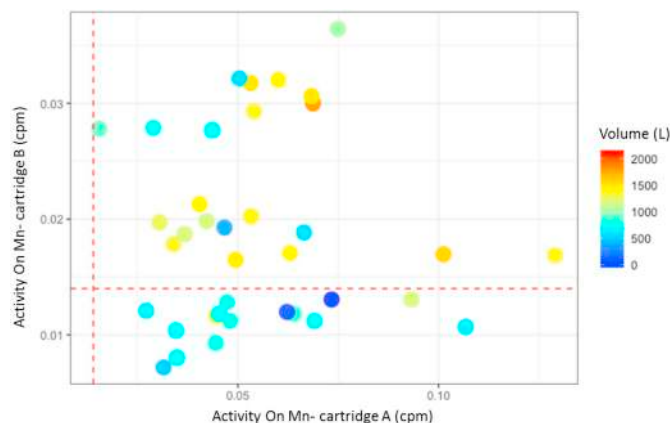


Fig. 2.  $^{227}\text{Ac}$  activities on Mn-cartridges A vs B in. The colour scale represents the volume ( $V$ ) in L. The red dashed line represents the limit of quantification (LOQ). Below this line the samples were not used to estimate the extraction efficiency. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

and shows that these low activities on cartridges B rather reflect the combination of relatively small seawater volumes (shown in Fig. 2) and low seawater  $^{227}\text{Ac}$  activities. Only two samples display large  $^{227}\text{Ac}$  activities on A Mn-cartridges, suggesting that the  $^{227}\text{Ac}$  extraction efficiency onto the Mn-cartridges is higher on the A Mn-cartridges compared with the B Mn-cartridges. Excluding these data from the mean extraction efficiency estimation does introduce a negative bias. Unfortunately we have no choice but to exclude them as B cartridge measurement is unreliable because below detection limit. However, this involves only 2 data points compared to 21 used for our estimation, thus, the negative bias is likely negligible.

Among the remaining twenty-one samples, nine samples were chosen arbitrarily for repeatability estimation (Mn-cartridge B count rates above LOQ; Table 4). Repeated analyses were thus conducted in these samples, by analyzing both Mn-cartridges A and B, in order to better constrain the extraction efficiency. The obtained extraction efficiency for all Mn-cartridges ranged from 31% to 78%, with a mean value of  $47 \pm 12\%$  (1 SD,  $n = 21$ ). This mean value was obtained calculating a weighted average by multiplying by one samples analyzed once, by two samples analyzed twice, by three samples analyzed three times and by four samples analyzed four times. Other estimations done

**Table 4**  
Extraction efficiencies calculated with Mn-cartridges A and B.

Station	Replicates				Cartridge A				Cartridge B							
	Longitude	Latitude	Depth	Volume	Runtime	<sup>210</sup> Rn	<sup>219</sup> Rn	<sup>227</sup> Ac on Mn-cartridge A	Runtime	<sup>210</sup> Rn	<sup>219</sup> Rn	<sup>227</sup> Ac on Mn-cartridge B	Extraction efficiency	Replicates Mean	Replicates SD (1σ)	Replicates RSD (1σ)
	(°E)	(°N)	(m)	(L)	(min)	(counts)	(cpm)	(dpm)	(min)	(counts)	(cpm)	(dpm)	%	%	%	%
1	-10.036	40.333	2000	1781	800	55	0.07	0.114	800	24	0.030	0.069	40			
1	-10.036	40.333	2500	1565	1432	115	0.08	0.089	1432	22	0.015	0.024	73	78	7	9
					1025	147	0.14	0.224	1025	18	0.018	0.031	86			
					1002	80	0.08	0.123	1002	18	0.018	0.032	74			
1	-10.036	40.333	3450	1353	1008	130	0.13	0.086	1008	17	0.017	0.052	40			
13	-13.888	41.383	3000	1396	999	60	0.06	0.122	999	32	0.032	0.071	42			
13	-13.888	41.383	4000	1482	998	71	0.07	0.123	998	34	0.034	0.070	43	35	8	23
					1015	42	0.04	0.063	1015	30	0.030	0.046	27			
					916	43	0.05	0.102	916	29	0.032	0.067	34			
13	-13.888	41.383	4850	694	939	41	0.04	0.094	939	26	0.028	0.048	49			
13	-13.888	41.383	5280	647	1216	125	0.10	0.164	1216	12	BDL	BDL	n.d.			
					949	114	0.12	0.233	949	9	BDL	BDL	n.d.			
					1017	99	0.10	0.181	1017	13	BDL	BDL	n.d.			
21	-19.672	46.544	2700	1417	1222	66	0.05	0.056	1222	25	0.020	0.030	46	35	15	44
					903	37	0.04	0.058	903	20	0.022	0.044	24			
					1228	49	0.04	0.050	1228	15	BDL	BDL	n.d.			
21	-19.672	46.544	3500	1482	911	74	0.08	0.142	911	29	0.032	0.071	50	42	12	28
					1007	84	0.08	0.139	1007	39	0.039	0.092	34			
21	-19.672	46.544	3944	717	1016	46	0.05	0.056	1016	12	BDL	BDL	n.d.			
21	-19.672	46.544	4444	719	1071	74	0.07	0.102	1071	12	BDL	BDL	n.d.			
26	-22.603	50.278	2843	680	1281	40	0.03	0.059	1281	12	BDL	BDL	n.d.			
					1143	43	0.04	0.062	1143	21	0.018	0.026	58			
26	-22.603	50.278	3563	1351	1053	58	0.06	0.080	1053	35	0.033	0.055	31	38	2	6
					955	51	0.05	0.088	955	31	0.032	0.059	34			
					989	53	0.05	0.092	989	22	0.022	0.046	50			
26	-22.603	50.278	3868	581	1130	62	0.05	0.091	1130	16	0.014	0.030	67			
					1027	93	0.09	0.144	1027	15	BDL	BDL	n.d.			
26	-22.603	50.278	4126	1031.5	961	72	0.07	0.136	961	35	0.036	0.078	43			
32	-26.710	55.506	1481	1442.5	971	48	0.05	0.069	971	16	0.016	0.021	70			
32	-26.710	55.506	2267	1333.5	976	27	0.03	0.027	976	14	0.014	0.020	26	31	8	24
					967	24	0.02	0.041	967	29	0.023	0.026	37			
32	-26.710	55.506	2854	1265	1041	40	0.04	0.067	1041	17	0.016	0.023	65	38	39	101
					1038	35	0.03	0.053	1038	24	0.023	0.047	11			
					1089	34	0.03	0.041	1089	12	BDL	BDL	n.d.			
32	-26.710	55.506	3050	89	995	73	0.07	0.009	995	13	BDL	BDL	n.d.			
32	-26.710	55.506	3170	771	894	43	0.05	0.062	892	10	BDL	BDL	n.d.			
38	-31.267	58.843	643	770	1015	48	0.05	0.042	1015	13	BDL	BDL	n.d.			
38	-31.267	58.843	840	1389	937	59	0.06	0.050	937	16	0.017	0.021	59			
38	-31.267	58.843	1087	697	1120	39	0.03	0.025	1120	9	BDL	BDL	n.d.			
38	-31.267	58.843	1235	656	993	27	0.03	0.045	993	12	BDL	BDL	n.d.			
38	-31.267	58.843	1316	1166	1002	47	0.05	0.034	1002	14	BDL	BDL	n.d.			
					1003	51	0.05	0.042	1004	21	0.021	0.031	26			
					1179	34	0.03	0.043	1179	29	0.025	0.027	37			
44	-38.954	59.623	1136	901	971	15	0.02	0.023	971	27	0.028	0.005	79			
44	-38.954	59.623	2746	1374	938	50	0.05	0.038	938	19	0.020	0.018	54			
44	-38.954	59.623	2880	838	1016	65	0.06	0.064	1016	12	BDL	BDL	n.d.			
64	-46.083	59.068	1716	1169	1027	34	0.03	0.052	1027	27	0.026	0.034	34			
					990	40	0.04	0.050	990	11	BDL	BDL	n.d.			
64	-46.083	59.068	2060	523	1112	35	0.03	0.051	1112	8	BDL	BDL	n.d.			

(continued on next page)

Table 4 (continued)

Station	Longitude	Latitude	Depth	Volume	Replicates			Cartridge A			Cartridge B			Extraction efficiency	Replicates Mean	Replicates SD (1σ)	Replicates RSD (1σ)
					(E)	(N)	(m)	(L)	Runtime	<sup>210</sup> Rn	<sup>219</sup> Rn	<sup>227</sup> Ac on Mn-cartridge A	Runtime				
64	-46.083	59.068	2313	1365		46	0.04	0.053	1032	12	BDL	BDL	BDL	n.d.			
64	-46.083	59.068	2443	576		47	0.05	0.076	933	30	0.032	0.033	0.033	57			
69	-48.093	55.841	2463	418	a	58	0.05	0.073	1147	18	0.016	0.018	0.018	75	64	17	26
					b	45	0.05	0.081	962	22	0.023	0.039	0.039	52			
69	-48.093	55.841	2953	776		43	0.04	0.050	967	9	BDL	BDL	BDL	n.d.			
69	-48.093	55.841	3440	1169		107	0.09	0.123	1148	15	BDL	BDL	BDL	n.d.			
69	-48.093	55.841	3616	738	a	48	0.03	0.050	1393	36	0.026	0.034	0.034	31	35	10	29
					b	23	0.02	0.034	1038	36	0.035	0.028	0.028	17			
					c	30	0.03	0.042	995	23	0.023	0.018	0.018	56			
															47		12

Weighted average

by excluding either samples displaying relatively small seawater volumes (i.e. below 1000 L), or samples displaying low <sup>227</sup>Ac activities yield to the same values within errors. This extraction efficiency (E) of 47% was applied to all samples (including samples collected using single Mn-cartridges and samples collected using Mn-cartridges in series). Finally, the <sup>227</sup>Ac activities of the seawater samples,  $A_{227Ac}$ , were estimated as follows:

$$A_{227Ac} = \frac{{}^{227}\text{Ac}_{\text{Cart A}}}{E} \quad (2)$$

The extraction efficiency of  $47 \pm 12\%$  is lower than those reported by previous studies. In a study conducted in the Pacific Ocean, Kipp et al. (2015) assumed an <sup>227</sup>Ac extraction efficiency for Mn-cartridges of 70%. However, this value was not determined by analyzing <sup>227</sup>Ac directly in the Mn-cartridges. In this latter study, the extraction efficiencies have been determined for Ra and Th isotopes. A mean value was thus determined from these Ra and Th extraction efficiencies (i.e. 70%) and was actually considered to be representative of <sup>227</sup>Ac Mn-cartridge extraction efficiency. Geibert and Vöge (2008) and Geibert et al. (2002) reported extraction efficiencies for <sup>227</sup>Ac of  $77 \pm 13\%$  ( $n = 14$ ) and  $69 \pm 11\%$  ( $n = 31$ ), while Kemnitz (2018) and Hammond et al., (pers. comm.) reported mean extraction efficiencies for <sup>227</sup>Ac of 54% and 65%, respectively (Table 5). A significant variability in the <sup>227</sup>Ac extraction efficiencies is thus observed. Such variability may be due to the composition of the Mn-cartridges (acrylic vs polypropylene) or to the size of the Mn-cartridges used in the different studies or to a combination of the two (Table 5). Leaks may also reduce the extraction efficiency, in case the sealing between the cartridge holder and the Mn-cartridge is not optimal; such a problem cannot be completely excluded in the present study, since the relatively small Mn-cartridges that we used were placed into large cartridge holders. Geibert and Vöge (2008) used the largest Mn-cartridges (25 cm long polypropylene cartridges) and obtained relatively high extraction efficiencies. (Kemnitz, 2018) used smaller Mn-cartridges (12.7 cm long acrylic Mn-cartridges) and the extraction efficiency was significantly reduced compared to Hammond et al., (pers. comm.) who used the same length of Mn-cartridges but used cellulose instead of acrylic. The Mn-cartridges used in the present studies were even shorter (7.7 cm long acrylic cartridges) and the extraction efficiency is further reduced. Both the size and the formulation of the Mn-cartridge may thus impact the yield of <sup>227</sup>Ac extraction. Note that we impregnated the Mn-cartridges using a continuous flow of KMnO<sub>4</sub> through the cartridge (see section 2.1.1.). This step does not seem to improve significantly the extraction efficiency.

In a parallel study, <sup>226</sup>Ra activities were measured in seawater samples collected during the GEOVIDE cruise at the same depth, using Mn-fibers and radon emanation technique (Le Roy et al., 2018). Several Mn-cartridges were also analyzed for <sup>226</sup>Ra by gamma spectrometry (same samples as for <sup>227</sup>Ac, unpublished data). These data allowed us to estimate the Mn-cartridge extraction efficiencies for <sup>226</sup>Ra in a similar manner as described above. The extraction efficiencies for <sup>226</sup>Ra were found on average to be  $60 \pm 16\%$  (1 SD,  $n = 15$ ). The <sup>226</sup>Ra extraction efficiency thus obtained is in good agreement with the extraction efficiency of <sup>226</sup>Ra on acrylic Mn-cartridges of 54% reported by (Henderson et al., 2013).

The <sup>226</sup>Ra extraction efficiency of the Mn-cartridges is thus significantly higher than the <sup>227</sup>Ac extraction efficiency estimated in the same Mn-cartridges. This result shows that assuming the same extraction efficiency between Ra and Ac could lead to significant biases. The systematic determination of the <sup>227</sup>Ac extraction efficiency seems therefore required. Finally, note that there were no significant correlations between efficiency and other parameters such as volume, flow rate, station, water depth, activity on the A Mn-cartridge or the final activity. The extraction efficiency determined in this study will thus be applied to all the samples collected along the GEOVIDE section to provide an entire section of dissolved <sup>227</sup>Ac activities.

**Table 5**

Comparison of the extraction efficiencies for  $^{227}\text{Ac}$  on Mn-cartridges determined by different studies. The analytical method used, the composition and the size of the Mn-cartridges are also reported.

Reference	Mean	SD	Range	n	Analytical method	Formulation	size	Method
This study	47%	12%	31% – 78%	9	Delayed coincidence counting	Acrylic	7.7	2 Mn-cartridges in serie
Kemnitz (2018)	54%	6%			Delayed coincidence counting	Acrylic	12.7	2 Mn-cartridges in serie
Hammond et al. (Pers. Comm.)	65%				Delayed coincidence counting	Cellulose	12.7	2 Mn-cartridges in serie
Geibert et al. (2002)	69%	11%	45% – 90%	31	Alpha spectrometry	Polypropylene	25	2 Mn-cartridges in serie
Geibert and Vöge (2008)	77%	13%	41% – 95%	14	Alpha spectrometry	Polypropylene	25	2 Mn-cartridges in serie
Kipp et al. (2015)	70%				Delayed coincidence counting	Cellulose	12.7	Mean between Ra and Th extraction efficiency

### 3.2.2. $^{227}\text{Ac}$ determined from Mn-cartridges vs $^{227}\text{Ac}$ determined from Mn-fibers

Six discrete seawater samples were collected and were passed by gravity through Mn-fibers on board. Because Mn-fibers quantitatively adsorb  $^{227}\text{Ac}$  (Reid et al., 1979), this allowed us to validate the  $^{227}\text{Ac}$  activities determined from the Mn-cartridges. Note, however, that although Mn-fibers have the advantage of adsorbing 100% of  $^{227}\text{Ac}$ , the collection of reduced volumes of seawater (120 to 541 L) with Niskin bottles yields to low activities on the Mn-fibers, and the associated uncertainties, therefore, are relatively high. Consequently, in the present paper, we did not estimate the extraction efficiency of the Mn-cartridges by comparing the  $^{227}\text{Ac}$  activities on the Mn-Fibers and those on the Mn-cartridges. Here, we use the  $^{227}\text{Ac}$  activities determined using Mn-fiber as a comparison.

Results are shown in Table 6. Fig. 3 shows the seawater  $^{227}\text{Ac}$  activities determined from Mn-cartridges (corrected for the extraction efficiency) versus the seawater  $^{227}\text{Ac}$  activities measured from the Mn-fibers. The 1:1 line is also plotted on Fig. 3. Although the two deepest samples (station 32–3051 m and 3171 m depth) are slightly outside of the 1:1 line, possibly due to lower volume (only 89 L on Mn-cartridge) at 3051 m. The  $^{227}\text{Ac}$  activities determined with the two methods are in relatively good agreement with each other. Overall, this Mn-cartridge vs Mn-fiber comparison gives confidence to the extraction efficiency determined here ( $47 \pm 12\%$ ).

### 3.3. Comparison with historical data

There are a limited number of studies that have reported  $^{227}\text{Ac}$  activities in the open ocean to date (Geibert et al., 2008, 2002; Kipp et al., 2015; Koch-Larrouy et al., 2015; Nozaki, 1984). Fig. 4 includes these  $^{227}\text{Ac}$  profiles determined in the open ocean in different oceanic basins together with station 32 and 38 from GEOVIDE cruise (this study). Above 2000 m,  $^{227}\text{Ac}$  activities from the GEOVIDE cruise in the North Atlantic are within the same range of those determined in the Arctic Ocean and the Pacific Ocean. Below 2000 m,  $^{227}\text{Ac}$  activities from the GEOVIDE cruise are lower than in other basins except for the

**Table 6**

Comparison between  $^{227}\text{Ac}$  activities determined from Mn-fibers and from Mn-cartridges A (uncorrected for extraction efficiency). The dissolved  $^{227}\text{Ac}$  activities in seawater estimated using Mn-cartridges (corrected for extraction efficiency) are also reported. The standard deviation (SD) is determined from repeated measurement of the same samples as described in section 3.1.3.

Station	Depth (m)	Mn-fiber					Mn-cartridges					
		Runtime (min)	$^{219}\text{Rn}$ (counts)	$^{219}\text{Rn}$ (cpm)	$^{227}\text{Ac}$ ( $\text{dpm m}^{-3}$ )	SD ( $1\sigma$ )	Runtime (min)	$^{219}\text{Rn}$ (counts)	$^{219}\text{Rn}$ (cpm)	$^{227}\text{Ac}$ on Mn-cartridge A ( $\text{dpm m}^{-3}$ )	$^{227}\text{Ac}$ in SW ( $\text{dpm m}^{-3}$ )	SD ( $1\sigma$ )
32	2267					972	33	0.034	0.03	0.072	0.013	
32	2561	4153	29	0.007	0.058	0.028				0.078	0.014	
32	2854					1089	34	0.031	0.04	0.084	0.015	
32	3051	4153	47	0.011	0.118	0.037	995	73	0.073	0.10	0.212	0.039
32	3171	4153	37	0.009	0.108	0.037	894	43	0.048	0.08	0.175	0.032
32	3217	4153	61	0.015	0.184	0.049						
38	1087	4090	79	0.019	0.126	0.031	1120	39	0.035	0.04	0.078	0.014
38	1320	4060	142	0.035	0.067	0.017	1061	44	0.042	0.03	0.074	0.014

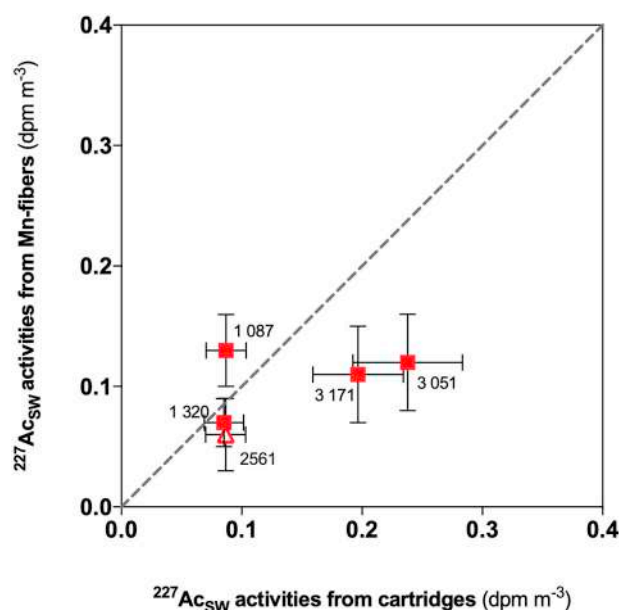


Fig. 3. Comparison of the seawater  $^{227}\text{Ac}$  activities determined from the measurement of Mn-fibers (water sampled using Niskin bottles) and of Mn-cartridges (deployed on in situ pumps). Labels indicate the depths of the samples. One of these Mn-fibers (triangle) has no matching depth Mn-cartridge. For this sample, a mean of the  $^{227}\text{Ac}$  activities from Mn-cartridges located below and under the Mn-fiber sample is used here. The grey line represents the 1:1 line.

Arctic Ocean. The  $^{227}\text{Ac}$  activities from North Atlantic (GA03; Kipp et al., 2015) were measured in samples collected in a hydrothermal plume over the mid-Atlantic ridge in the Atlantic Ocean, which explain the higher  $^{227}\text{Ac}$  compare to our study (GEOVIDE). The low  $^{231}\text{Pa}$  activities along the GEOVIDE section, compare to other basins, are due to ventilated overflow waters in the North Atlantic, particularly in the Labrador and Irminger Seas (Deng et al., 2018). The low  $^{231}\text{Pa}$  activities



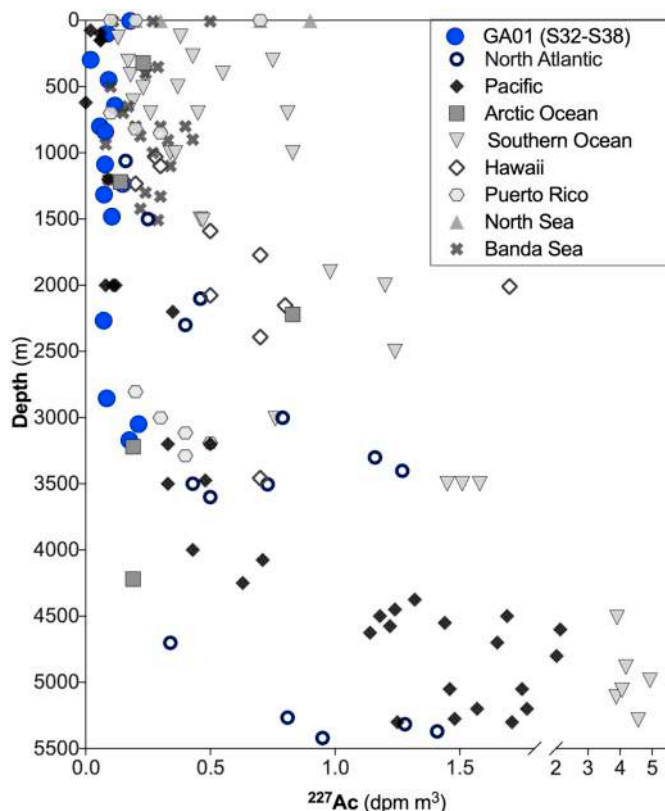


Fig. 4.  $^{227}\text{Ac}$  activities versus depth published to date in the water columns of different oceanic basins (Geibert et al., 2008, 2002; Kipp et al., 2015; Koch-Larrouy et al., 2015; Nozaki, 1984), together with the  $^{227}\text{Ac}$  activities determined at station 32 and 38 along the GEOVIDE section.

in the North Atlantic lead to a small production of  $^{227}\text{Ac}$  which explain the relatively low  $^{227}\text{Ac}$  activities compare to the Southern Ocean or in deep water of the Pacific Ocean.

### 3.4. Seawater $^{227}\text{Ac}$ vertical profiles and comparison with $^{231}\text{Pa}$

In the aim of further validating the protocol, vertical profiles of  $^{227}\text{Ac}$ —determined from Mn-cartridges and from Mn-fibers—are compared to the vertical profiles of  $^{231}\text{Pa}$  at stations 32 and 38 (Fig. 5;  $^{231}\text{Pa}$

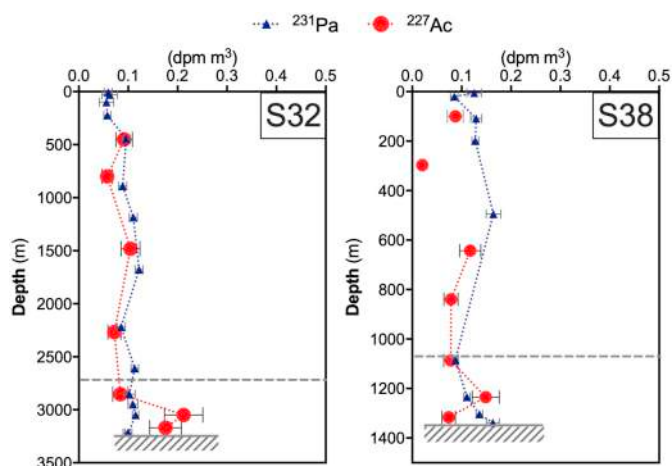


Fig. 5. Vertical profiles of dissolved  $^{227}\text{Ac}$  (from Mn-cartridges and Mn-fibers) determined at stations 32 and 38 along the GEOVIDE section (GEO TRACES GA01) in the Iceland Basin. For comparison, the dissolved  $^{231}\text{Pa}$  activities vertical profiles are also reported (black dots, data from Deng et al., 2018).

data from Deng et al., 2018).  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{227}\text{Ac}$  have different chemical behavior in the water column.  $^{231}\text{Pa}$  adsorbs onto particle surfaces and is thus scavenged by settling particles. In contrast,  $^{227}\text{Ac}$  is less reactive and is supposed to remain in the dissolved phase. In the first 2000 m,  $^{227}\text{Ac}$  is produced by the decay of the remaining  $^{231}\text{Pa}$  in the water column. Therefore,  $^{227}\text{Ac}$  and  $^{231}\text{Pa}$  activities are expected to be at secular equilibrium in the upper  $\sim 2000$  m, away from external sources of  $^{227}\text{Ac}$ .  $^{227}\text{Ac}$  and  $^{231}\text{Pa}$  activities show a good agreement within error bars above 2000 m where  $^{227}\text{Ac}$  and  $^{231}\text{Pa}$  are expected to be in secular equilibrium because  $^{227}\text{Ac}$  is produced in the water column from the  $^{231}\text{Pa}$  decay (Nozaki et al., 1990). This is an additional validation of the overall protocol described here. The error bars reported here for the dissolved  $^{227}\text{Ac}$  activities (repeatability experiment, 19% 1 SD) suggest the validation of the overall protocol and its accuracy, including its trueness (absence of bias, cf. good agreement with  $^{231}\text{Pa}$ ) and its precision (the internal precision of 19%, cf. error bars on the plot).

At station 38, the  $^{231}\text{Pa}$  activities increase close to the bottom. The  $^{227}\text{Ac}$  activities do not seem to follow such a pattern. The  $^{227}\text{Ac}$  activities are thus significantly below  $^{231}\text{Pa}$  activities close to bottom at 1300 m. This is an unexpected feature, as one may expect that  $^{227}\text{Ac}$  and  $^{231}\text{Pa}$  are at secular equilibrium over such water columns, or in excess close to bottom. This pattern could be associated to the presence of nepheloid layers (Gourain et al., 2018). Presence of  $\text{MnO}_2$  re-suspended from the sediments may adsorb  $^{227}\text{Ac}$ , while  $^{231}\text{Pa}$  may be released from resuspended particles. At station 32, below 2000 m, the  $^{227}\text{Ac}$  activities are significantly higher than the  $^{231}\text{Pa}$  activities. These excess  $^{227}\text{Ac}$  activities likely reflect input of unsupported  $^{227}\text{Ac}$  from the deep-sea sediments as previously observed in other ocean basins (Geibert et al., 2002; Nozaki, 1984; Nozaki et al., 1990). The entire section of dissolved  $^{227}\text{Ac}$  activities will be reported in a separate paper (Le Roy et al., in prep.), where it will be compared to the section of dissolved  $^{231}\text{Pa}$  activities (Deng et al., 2018), and also to several other trace elements.

## 4. Conclusion

This study shows that  $^{227}\text{Ac}$  can be measured accurately in the open ocean using Mn-cartridges mounted on in situ pumps and using the RaDeCC system. This study is the second one using Mn-cartridges to extract  $^{227}\text{Ac}$  from seawater followed by their analysis using RaDeCC and is the first one that aims to quantify the extraction efficiencies of  $^{227}\text{Ac}$  on Mn-cartridges using Mn-cartridges placed in series. The low background of the RaDeCC systems leads to a limit of quantification of 0.014 cpm (10 times the SD). Extraction efficiencies of  $^{227}\text{Ac}$  from seawater using Mn-cartridges were measured to be  $47 \pm 12\%$  (1 SD,  $n = 9$ ) for sample sizes from 418 to 1565 L. For seawater with low  $^{227}\text{Ac}$  activities such as in the North Atlantic, a minimum of 800 L per samples would be recommended so that significant activities on the Mn-cartridge B can be quantified, which in turn allows us to estimate the extraction efficiency. For future studies, Mn-cartridges in series should also be placed at all water depths so that the  $^{227}\text{Ac}$  extraction efficiency can be determined for each sample.

Replicate analyses of several samples collected during the GEOVIDE cruise allowed us to estimate that the Mn-cartridge  $^{227}\text{Ac}$  activity measurement uncertainty is  $19 \pm 14\%$  (1 SD,  $n = 20$ ), that is significantly more precise than what would have been calculated through error propagation following Garcia-Solsona et al., 2008; i.e., 33%). This precision is sufficient to clearly detect and quantify  $^{227}\text{Ac}$  variations in the North Atlantic Ocean, thus opening new perspectives to better exploit  $^{227}\text{Ac}/^{231}\text{Pa}$  ratios (or excess  $^{227}\text{Ac}$  activities) as oceanic tracers, notably for studying deep water mixing.

The advantages of this method are the low backgrounds of the RaDeCC detectors and reduced chemical procedures compared to other techniques (Geibert and Vöge, 2008; Shaw and Moore, 2002). An additional advantage of the delay coincidence counting method is that it is possible to analyze radium and thorium isotopes at the same time.

However, extraction efficiency for radium and thorium would be different from  $^{227}\text{Ac}$  extraction efficiency.

In the aim of further validating the protocol, two vertical profiles from the GEOVIDE cruise were reported. Above 2000 m  $^{227}\text{Ac}$  is in equilibrium with its parent  $^{231}\text{Pa}$ , which do validate the protocol. Below 2000 m,  $^{227}\text{Ac}$  excesses compared to  $^{231}\text{Pa}$  may be used to estimate sedimentary fluxes of  $^{227}\text{Ac}$  or—as was suggested by previous studies—to study vertical mixing in the deep ocean on time scales of years to decades, especially in association with other radionuclides such as  $^{228}\text{Ra}$ . The low  $^{227}\text{Ac}$  activities reported along the GEOVIDE section, compare to other basins, suggest recently ventilated overflow waters in the North Atlantic. Overall, the technique is validated and offers significant advantages over previous techniques. This opens up opportunities for large sections in the future, particularly in the context of the GEOTRACES programme.

## Acknowledgment

Emilie Le Roy's fellowship is co-funded by the European Union and the Région Occitanie-Pyrénées-Méditerranée (SELECT Project, European Regional Development Fund). This work was supported by the French National Research Agency (ANR-13-BS06-0014, ANR-12-PDOC-0025-01), the French National Centre for Scientific Research (CNRS-LEFE-CYBER), the LabexMER (ANR-10-LABX-19), and Ifremer. It was supported for the logistic by DT-INSU and GENAVIR. We are greatly thankful to the captain, Gilles Ferrand, and crew of the N/O Pourquoi Pas? for their help during the GEOVIDE mission, as well as to the chief scientists Géraldine Sarthou and Pascale Lherminier. We would like to give a special thanks to Pierre Branellec, Floriane Desprez de Gésincourt, Michel Hamon, Catherine Kermabon, Philippe Le Bot, Stéphane Leizour, Olivier Ménage, Fabien Pérault and Emmanuel de Saint Léger for their technical expertise and to Catherine Schmechtig for the GEOVIDE database management. We acknowledge Frédéric Planchon, Hélène Planquette, Yi Tang, Maxi Castrillejo, Nolwenn Lemaître and Catherine Jeandel for their help during ISP deployment and sampling.

## References

- Anderson, R.F., Bacon, M.P., Brewer, P.G., 1983. Removal of  $^{230}\text{Th}$  and  $^{231}\text{Pa}$  from the open ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 62, 7–23. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90067-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90067-5).
- Baskaran, M., Murphy, D.J., Santschi, P.H., Orr, J.C., Schink, D.R., 1993. A method for rapid in situ extraction and laboratory determination of Th, Pb, and Ra isotopes from large volumes of seawater. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 40, 849–865. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90075-E](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90075-E).
- Deng, F., Henderson, G.M., Castrillejo, M., Perez, F.F., 2018. Evolution of  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{230}\text{Th}$  in overflow waters of the North Atlantic. *Biogeosci. Discuss.* 2018, 1–24. <https://doi.org/10.5194/bg-2018-191>.
- Dulaiova, H., Sims, K.W.W., Charette, M.A., Prytulak, J., Blusztajn, J.S., 2012. A new method for the determination of low-level actinium-227 in geological samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 296, 279–283. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-2140-0>.
- García-Solsona, E., García-Orellana, J., Masqué, P., Dulaiova, H., 2008. Uncertainties associated with  $^{223}\text{Ra}$  and  $^{224}\text{Ra}$  measurements in water via a delayed coincidence counter (RaDeCC). *Mar. Chem., Meas. Radium Actinium Isot. Mar. Environ.* 109, 198–219. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.11.006>.
- Geibert, W., Vöge, I., 2008. Progress in the determination of  $^{227}\text{Ac}$  in sea water. *Mar. Chem., Meas. Radium Actinium Isot. Mar. Environ.* 109, 238–249. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.07.012>.
- Geibert, W., Rutgers van der Loeff, M.M., Hanfland, C., Dauelsberg, H.-J., 2002. Actinium-227 as a deep-sea tracer: sources, distribution and applications. *Earth Planet. Sci. Lett.* 198, 147–165. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00512-5](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00512-5).
- Geibert, W., Charette, M., Kim, G., Moore, W.S., Street, J., Young, M., Paytan, A., 2008. The release of dissolved actinium to the ocean: a global comparison of different end-members. *Mar. Chem., Meas. Radium Actinium Isot. Mar. Environ.* 109, 409–420. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.07.005>.
- Giffin, C., Kaufman, A., Broecker, W., 1963. Delayed coincidence counter for the assay of actinon and thoron. *J. Geophys. Res.* 68, 1749–1757. <https://doi.org/10.1029/JZ068i006p01749>.
- Gourain, A., Planquette, H., Cheize, M., Lemaitre, N., Menzel Barraqueta, J.-L., Shelley, R., Lherminier, P., Sarthou, G., 2018. Inputs and processes affecting the distribution of particulate iron in the North Atlantic along the GEOVIDE (GEOTRACES GA01) section. *Biogeosci. Discuss.* 2018, 1–42. <https://doi.org/10.5194/bg-2018-234>.
- Henderson, P., Morris, P., Moore, W., Charette, M., 2013. Methodological advances for measuring low-level radium isotopes in seawater. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 296, 357–362. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-2047-9>.
- Joint Committee for Guides in Metrology, 2008. JCGM 200: 2012 International Vocabulary of Metrology - Basic and General Concepts and Associated Terms. (VIM) - JCGM\_200\_2012.pdf.
- Kemnitz, N.J., 2018. Actinium-227 as Tracer for Mixing in the Deep Northeast Pacific. University of Southern California.
- Kipp, L.E., Charette, M.A., Hammond, D.E., Moore, W.S., 2015. Hydrothermal vents: a previously unrecognized source of actinium-227 to the deep ocean. *Mar. Chem.* 177, 583–590. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.09.002>.
- Koch-Larrouy, A., Atmadipoera, A., van Beek, P., Madec, G., Aucan, J., Lyard, F., Grelet, J., Souhaut, M., 2015. Estimates of tidal mixing in the Indonesian archipelago from multidisciplinary INDOMIX in-situ data. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 106, 136–153. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2015.09.007>.
- Ku, T.-L., Knauss, K.G., Mathieu, G.G., 1977. Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition. *Deep Sea Res.* 24, 1005–1017. [https://doi.org/10.1016/0146-6291\(77\)90571-9](https://doi.org/10.1016/0146-6291(77)90571-9).
- Le Roy, E., Sanial, V., Charette, M.A., van Beek, P., Lacan, F., Jacquet, S.H.M., Henderson, P.B., Souhaut, M., García-Ibáñez, M.I., Jeandel, C., Pérez, F.F., Sarthou, G., 2018. The  $^{226}\text{Ra}$ –Ba relationship in the North Atlantic during GEOTRACES-GA01. *Biogeosciences* 15, 3027–3048. <https://doi.org/10.5194/bg-15-3027-2018>.
- Livingston, H.D., Cochran, J.K., 1987. Determination of transuranic and thorium isotopes in ocean water: in solution and in filterable particles. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 115, 299–308. <https://doi.org/10.1007/BF02037445>.
- Mann, D.R., Casso, S.A., 1984. In situ chemisorption of radiocesium from seawater. *Mar. Chem.* 14, 307–318. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(84\)90027-6](https://doi.org/10.1016/0304-4203(84)90027-6).
- Moore, W.S., 2008. Fifteen years experience in measuring  $^{224}\text{Ra}$  and  $^{223}\text{Ra}$  by delayed-coincidence counting. *Mar. Chem.* 109, 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.06.015>. Measurement of Radium and Actinium Isotopes in the marine environment.
- Moore, W.S., Arnold, R., 1996. Measurement of  $^{223}\text{Ra}$  and  $^{224}\text{Ra}$  in coastal waters using a delayed coincidence counter. *J. Geophys. Res. Oceans* 101, 1321–1329. <https://doi.org/10.1029/95JC03139>.
- Moore, W.S., Cai, P., 2013. Calibration of RaDeCC systems for  $^{223}\text{Ra}$  measurements. *Mar. Chem.* 156, 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.03.002>. Radium and Radon Tracers in Aquatic Systems.
- Moore, W.S., Reid, D.F., 1973. Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers. *J. Geophys. Res.* 78, 8880–8886. <https://doi.org/10.1029/JC078i036p08880>.
- Nozaki, Y., 1984. Excess  $^{227}\text{Ac}$  in deep ocean water. *Nature* 310, 486–488. <https://doi.org/10.1038/310486a0>.
- Nozaki, Y., 1993. Actinium-227: A steady state tracer for the Deep-Sea Basin-wide circulation and mixing studies. In: Teramoto, T. (Ed.), Elsevier Oceanography Series, Deep Ocean Circulation. Elsevier, pp. 139–156. [https://doi.org/10.1016/S0422-9894\(08\)71323-0](https://doi.org/10.1016/S0422-9894(08)71323-0).
- Nozaki, Y., Yamada, M., Nikaido, H., 1990. The marine geochemistry of actinium-227: evidence for its migration through sediment pore water. *Geophys. Res. Lett.* 17, 1933–1936. <https://doi.org/10.1029/GL017i011p01933>.
- Nozaki, Y., Yamada, M., Nakanishi, T., Nagaya, Y., Nakamura, K., Shitashima, K., Tsubota, H., 1998. The distribution of radionuclides and some trace metals in the water columns of the Japan and Bonin trenches. *Oceanol. Acta* 21, 469–484. [https://doi.org/10.1016/S0399-1784\(98\)80031-5](https://doi.org/10.1016/S0399-1784(98)80031-5).
- Reid, D.F., Key, R.M., Schink, D.R., 1979. Radium, thorium, and actinium extraction from seawater using an improved manganese-oxide-coated fiber. *Earth Planet. Sci. Lett.* 43, 223–226. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(79\)90205-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(79)90205-X).
- Scholten, J.C., Pham, M.K., Blinova, O., Charette, M.A., Dulaiova, H., Eriksson, M., 2010. Preparation of Mn-fiber standards for the efficiency calibration of the delayed coincidence counting system (RaDeCC). *Mar. Chem.* 121, 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.04.009>.
- Shaw, T.J., Moore, W.S., 2002. Analysis of  $^{227}\text{Ac}$  in seawater by delayed coincidence counting. *Mar. Chem.* 78, 197–203. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(02\)00022-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00022-1).
- Sun, Y., Torgersen, T., 1998. The effects of water content and Mn-fiber surface conditions on  $^{224}\text{Ra}$  measurement by  $^{220}\text{Rn}$  emanation. *Mar. Chem.* 62, 299–306. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(98\)00019-X](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00019-X).
- van Beek, P., Souhaut, M., Reyss, J.-L., 2010. Measuring the radium quartet ( $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ) in seawater samples using gamma spectrometry. *J. Environ. Radioact.* 101, 521–529. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.12.002>.
- van der Loeff, M.M.R., Moore, W.S., 1999. Determination of natural radioactive tracers. In: Grasshoff, K., Kremling, K., Ehrhardt, H. (Eds.), *Methods of Seawater Analysis*. Wiley-VCH Verlag Gmb H, pp. 365–397. <https://doi.org/10.1002/9783527613984.ch13>.

## 6.2 Distribution de l' $^{227}\text{Ac}$ le long de la section GEOVIDE

### 6.2.1 Résumé en français

Nous présentons une des premières sections de  $^{227}\text{Ac}$  dissous dans l'océan qui a été déterminée dans l'Atlantique Nord (Portugal-Groenland-Canada) dans le cadre du programme international GEOTRACES (section GA01-GEOVIDE, mai-juillet 2014). L'  $^{227}\text{Ac}$  s'est révélé être un outil puissant pour étudier le mélange vertical dans l'océan ou pour tracer les panaches hydrothermaux. Cependant, comme les activités du  $^{227}\text{Ac}$  sont particulièrement basses dans l'océan, très peu d'études ont été menées jusqu'à présent à l'aide de ce traceur et presque aucune étude n'a été réalisée à une échelle aussi grande que celle qui est mentionnée dans la présente étude. Puisque les activités  $^{231}\text{Pa}$  ont été déterminées le long de la même section et  $^{231}\text{Pa}$  étant le nucléide père du  $^{227}\text{Ac}$ , l'excès d'activités  $^{227}\text{Ac}$  ( $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$ ) a pu être déterminé, ce qui est assez unique à une si grande échelle.  $^{227}\text{Ac}$  sont particulièrement faibles dans l'Atlantique Nord ( $< 1.25$  dpm/100 kg). Dans la plupart des cas, les activités  $^{227}\text{Ac}$  sont en équilibre séculaire avec  $^{231}\text{Pa}$  au-dessus de 2000 m, ce qui suggère que  $^{227}\text{Ac}$  à ces profondeurs provient de la désintégration du  $^{231}\text{Pa}$  dans la colonne d'eau (aucun apport externe plus récent que 100 ans). En dessous de 2000 m, des valeurs plus élevées de  $^{227}\text{Ac}$  sont observées près du fond marin, ce qui reflète un apport externe (par exemple,  $^{227}\text{Ac}$  qui se diffuse hors des sédiments). Les coefficients de diffusivité verticale des tourbillons peuvent être calculés à partir des profils verticaux de  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  près du fond marin. Cependant, dans certains cas, des pics de  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  sont observés dans la colonne d'eau et remettent en question la seule source verticale (1D) du  $^{227}\text{Ac}$ . Ces activités plus élevées de  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  s'accompagnent parfois de concentrations plus élevées de Fe et suggèrent une advection latérale et/ou une libération des couches néphéloïdes inférieures qui se trouvent dans cette zone. L'observation des couches néphéloïdes de fond nous ont poussés à étudier plus avant l'impact potentiel des particules remises en suspension (dont le  $\text{MnO}_2$ ) sur la distribution des radionucléides tels que le  $^{227}\text{Ac}$  et le  $^{226}\text{Ra}$ , car ces particules peuvent agir comme source ou puits pour les radionucléides dans la colonne d'eau profonde.

### 6.2.2 Article en préparation



# The distribution of $^{227}\text{Ac}$ along the GA01 section

Emilie Le Roy<sup>1</sup>, Virginie Sanial<sup>2</sup>, Pieter van Beek<sup>1</sup>, François Lacan<sup>1</sup>, Marc Souhaut<sup>1</sup>, Matthew A. Charette<sup>2</sup>, Paul B. Henderson<sup>2</sup>, FeiFei Deng<sup>3</sup>, Gideon Henderson<sup>3</sup>

<sup>1</sup>LEGOS, Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (Université de Toulouse, CNRS/CNES/IRD/UPS), Observatoire Midi Pyrénées, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France [emilie.le.roy@legos.obs-mip.fr]

<sup>2</sup>Department of Marine Chemistry and Geochemistry, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA 02543, USA

<sup>3</sup>Department of Earth Sciences, University of Oxford, South Parks Road, Oxford, OX13AN, UK

Correspondence to: Emilie Le Roy ([emilie.le.roy@legos.obs-mip.fr](mailto:emilie.le.roy@legos.obs-mip.fr))

## Abstract.

We report one of the first sections of dissolved  $^{227}\text{Ac}$  in the ocean that was determined in the North Atlantic (Portugal-Greenland-Canada) in the framework of the international GEOTRACES program (GA01 section—GEOVIDE project, May-July 2014).  $^{227}\text{Ac}$  was shown to be a powerful tool to study vertical mixing in the ocean or to trace hydrothermal plumes. However, because  $^{227}\text{Ac}$  activities are especially low in the ocean, very few studies have been conducted so far using this tracer and hardly any study has been done at such a large scale as is reported in the present study. Since  $^{231}\text{Pa}$  activities have been determined along the same section ( $^{231}\text{Pa}$  being the mother nuclide of  $^{227}\text{Ac}$ ), excess  $^{227}\text{Ac}$  activities ( $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$ ) could be determined, which is again quite unique at such a large scale.

$^{227}\text{Ac}$  activities are especially low in the North Atlantic (<1.25 dpm/100 kg). In most cases,  $^{227}\text{Ac}$  activities are in secular equilibrium with  $^{231}\text{Pa}$  above 2000 m, which suggests that  $^{227}\text{Ac}$  at these depths originates from the decay of the  $^{231}\text{Pa}$  in the water column (no external input more recent than ~100 years). Below 2000 m, higher values of  $^{227}\text{Ac}$  are observed near the seafloor, which reflect external input (e.g.  $^{227}\text{Ac}$  diffusing out of the sediment). Vertical eddy diffusivity coefficients can be calculated from the  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  vertical profiles near the seafloor. However, in some cases, spikes of  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  are observed in the water column and question the sole vertical (1D) origin of  $^{227}\text{Ac}$ . These higher  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities are sometimes accompanied by higher Fe concentrations and suggest lateral advection and/or release from bottom nepheloid layers that are found in this area. The observation of bottom nepheloid layers pushed us to further investigate the potential impact of resuspended particles (including  $\text{MnO}_2$ ) on the distribution of  $^{227}\text{Ac}$ , since these particles may act as a source or a sink for radionuclides in the deep water column.

## 1. Introduction

Actinium- $^{227}$  ( $^{227}\text{Ac}$ ;  $T_{1/2}=21.8$  y) is produced by the decay of its parent nuclide protactinium-231 ( $^{231}\text{Pa}$ ;  $T_{1/2}=32\,760$  y),  $^{231}\text{Pa}$  being itself produced following the decay of uranium-235 ( $^{235}\text{U}$ ;

$T_{1/2}=7.04 \cdot 10^8$  y).  $^{235}\text{U}$  activities in the ocean are mostly constant through space and time due to a long residence time ( $\sim 0.5$  Ma; Ku et al., 1977), which leads to a uniform production rate of  $^{231}\text{Pa}$ . Once produced,  $^{231}\text{Pa}$  is adsorbed onto particles due to its reactivity to particles. It is then transported to the seafloor by scavenging and then accumulates slowly in the sediments (Anderson et al., 1983). In the sediment,  $^{231}\text{Pa}$  decays to  $^{227}\text{Ac}$  that is thus released to the overlying water column due to its solubility (Anderson et al., 1983; Nozaki, 1984, 1993; Nozaki et al., 1990).  $^{227}\text{Ac}$  that diffuses out of the sediments thus adds to the  $^{227}\text{Ac}$  produced in the water column and that can be considered to be at secular equilibrium with  $^{231}\text{Pa}$ , assuming steady state conditions. Excess  $^{227}\text{Ac}$  activities ( $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$ ) are thus observed in deep waters (Nozaki et al., 1984; Geibert).  $^{227}\text{Ac}$  is redistributed in the ocean by transport (advection and upwelling) and mixing. From the vertical profiles of  $^{227}\text{Ac}$ , vertical eddy diffusivity coefficients ( $K_z$ ) can thus be estimated (Nozaki, 1984; Geibert, van Beek).  $^{227}\text{Ac}$  is thus a useful mixing tracer in the deep-sea and can also be used to estimate upwelling rates (Haskell et al., 2015). Finally, hydrothermal vents were also found to be a source of  $^{227}\text{Ac}$  to the deep ocean, which makes of  $^{227}\text{Ac}$  a tracer for hydrothermal input (Kipp et al., 2015).

$^{227}\text{Ac}$  concentration in the ocean is, however, especially low. The total amount is only 37 mol, or 8.4 kg (Geibert et al., 2008). As a result, although  $^{227}\text{Ac}$  provides unique information, very few studies based on the use of this tracer have been reported until now (Geibert et al., 2002, 2008; Geibert and Vöge, 2008; Kipp et al., 2015; Nozaki, 1984, 1993; Nozaki et al., 1990, 1998).

In the present study, we present dissolved  $^{227}\text{Ac}$  activities determined along the GA01 section that was conducted in the North Atlantic Ocean and the Labrador Sea (GEOVIDE project). The North Atlantic is a region that hosts a variety of globally significant water masses with complex circulation patterns (García-Ibáñez et al., 2015; Lherminier et al., 2010). This area is crucial for the global thermohaline circulation and thus for global climate, since this region plays an important role in the ventilation of the deep layer of the global ocean (Seager et al., 2002). As part of this process, the Meridional Overturning Circulation (MOC) includes the northward transport of warm subtropical waters. These surface waters are then cooled and transformed into subpolar waters and may reach the Labrador and Irminger Seas where deep-water formation and deep convection take place (Bennett et al., 1985; Pickart and Spall, 2007; Yashayaev et al., 2007). In the absence of recent ( $<100$  years) external input,  $^{227}\text{Ac}$  and  $^{231}\text{Pa}$  in the North Atlantic are expected to be in secular equilibrium and their distributions related to water mass mixing. Below 2000 m,  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  could be used to estimate vertical eddy diffusivity coefficients.

## 2. Materiel and Method

### 2.1. GEOVIDE Cruise

The GEOTRACES GA01 section (GEOVIDE project; PIs: Géraldine Sarthou, LEMAR, France and Pascale Lherminier, LOPS, France) was conducted in the North Atlantic Ocean between Lisbon, Portugal and St John's, Canada on board the R/V *Pourquoi Pas?* (15 May 2014-30 June 2014; Fig.1). The section crossed different topographic features and regions displaying contrasted biogeochemical patterns. It complements sections GA03 and GA02 also conducted in the Atlantic Ocean in the framework of the GEOTRACES program. Ten vertical profiles of  $^{227}\text{Ac}$  were built to compute a large scale section (Fig.1). The  $^{227}\text{Ac}$  section thus obtained is then compared to the  $^{231}\text{Pa}$  section.

### 2.2. Hydrodynamic context

An OMP analysis was used to estimate the contribution of the different water masses found along the GEOVIDE section (García-Ibáñez et al., 2018). First, Central Waters, carried by the North Atlantic Current (NAC; Fig.1), occupy the upper eastern part of the GEOVIDE section from the Iberian Peninsula to the Rockall Through (stations 1 to 26; Fig.2). Part of the Central Waters flows toward the Iceland Basin and the Irminger Sea and forms the Iceland Subpolar Mode Water (IcSPMW) in the Iceland Basin over the Reykjanes Ridges and follows the Irminger Current (Stations 32 and 38; Fig.2; Lacan and Jeandel, 2004; McCartney, 1992). Then, the Irminger Subpolar Mode Water (IrSPMW) results from the transformation of the Central Waters and the IcSPMW, northwest of the Irminger Sea (Krauss, 1995). The IrSPMW is located near Greenland (Fig.2) (García-Ibáñez et al., 2015; Lacan and Jeandel, 2004; Read, 2000). The Mediterranean Water (MW) enters the North Atlantic through the Gibraltar Strait and flows northwestward (García-Ibáñez et al., 2015). The Labrador Sea Water (LSW) is formed by progressive cooling and freshening in winter by the deep convection in the Labrador Sea (station 69) (Lazier, 1973). It is observed at multiple locations along the GEOVIDE section. It flows northward into the Irminger Sea (station 44), then eastward across the MAR, through the Charlie-Gibbs fracture zone, then split northward into the Iceland Basin (station 32) and eastward into the West European Basin (stations 21 and 26), and equatorward which constitutes the lower limb of the AMOC. The Iceland-Scotland Overflow Water (ISOW) originates at the Iceland-Scotland sill, and entrains the overlying warm saline atlantic waters (SPMW) and LSW (van Aken and Becker, 1996). ISOW was found at stations located on the Eastern flank of the Reykjanes Ridge (stations 32 and 38) and near Greenland (stations 60 and 64) at great depth (2000–3500 m) (Fig.2). Overflow waters coming from the Denmark Strait form the Denmark Strait Overflow Water (DSOW) while flowing into the Irminger Sea. (Fig.1) (Read, 2000; Yashayaev and Dickson, 2008). The DSOW occupies the northern end of the Irminger Sea (station 44) and the deepest part of the Greenland continental slope (stations 69 and 77) (Fig.2). The NEADWl is a water mass with a southern origin laying at the bottom of the West European

Basin (stations 1 to 26 in Fig.2). It recirculates into the Rockall Trough and meets ISOW in the Iceland Basin (van Aken, 2000; McCartney, 1992; Schmitz and McCartney, 1993).

### 1.3 Sample collection

Due to the low  $^{227}\text{Ac}$  activities in seawater ( $<5 \text{ dpm m}^{-3}$ ; Geibert et al., 2002), the analysis of  $^{227}\text{Ac}$  requires a pre-concentration step. We used Mn cartridges mounted on large volume *in-situ* pumps, a method that is largely used to preconcentrate radionuclides from seawater such as Ra isotopes, and  $^{227}\text{Ac}$  (Henderson et al., 2013; Swarzenski and Baskaran, 2004). Pumps were deployed at 6 to 13 depths at each of the investigated station. Pumping was carried out during 3 to 4 hours in the aim to collect large seawater volumes (418 to 1565 L). The resulting flow rate was mostly lying between 3 and 6  $\text{L min}^{-1}$ . Seawater first flew through Supor (Pall, 0.8  $\mu\text{m}$  pore size) or QMA (Sartorius, 1  $\mu\text{m}$  pore size,  $\text{Ø}$  142 mm) membranes to collect suspended particles, and then through cartridges impregnated with  $\text{MnO}_2$  (Mn-cartridges) to collect dissolved  $^{227}\text{Ac}$  (as well as Ra isotopes). Mn cartridges designed to be mounted on *in situ* pumps were prepared using a protocol slightly modified from Henderson et al. (2013). For the deep samples, two Mn-cartridges (cartridge A and cartridge B) were placed in line in order to provide information on the yield of  $^{227}\text{Ac}$  fixation onto the Mn-cartridges. Following collection, each Mn-cartridge was rinsed with Ra-free milli-Q water and slightly dried using compressed air.

### 2.3. Analysis of $^{227}\text{Ac}$

Following Shaw and Moore (2002), we used Radium Delayed Coincidence Counters (RaDeCC, Scientific Computer Instruments, USA; Moore and Arnold, 1996) to quantify the  $^{223}\text{Ra}$  activities in equilibrium with  $^{227}\text{Ac}$  on the Mn-cartridges. The  $^{223}\text{Ra}$  activities in equilibrium with  $^{227}\text{Ac}$  were determined by measuring the  $^{219}\text{Rn}$  activities that are in secular equilibrium with  $^{223}\text{Ra}$  and  $^{227}\text{Ac}$ . Mn-cartridges were analyzed at least three months after sampling, to allow  $^{219}\text{Rn}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ , and  $^{227}\text{Ac}$  to equilibrate. The partially dried Mn-cartridges were placed in plastic cartridge holders in a closed helium circulation loop. Helium was allowed to circulate over the Mn-cartridges and carried the  $^{219}\text{Rn}$  to the scintillation cell coated with ZnS, where alpha particles produced by the  $^{219}\text{Rn}$  decaying into  $^{215}\text{Po}$  are detected. A delayed coincidence system (developed by Giffin et al. (1963) and then adapt by Moore and Arnold [1996]) allows to discriminate the signal associated with  $^{219}\text{Rn}$  from that of other Rn isotopes ( $^{220}\text{Rn}$  and  $^{222}\text{Rn}$ ) that are not associated with  $^{227}\text{Ac}$ . The two RaDeCC systems used in this study were calibrated using a Mn-cartridge standard, i.e. a Mn-cartridge containing a known amount of  $^{227}\text{Ac}$ . Correction for chance coincidence counts was performed (Garcia-Solsona et al., 2008; Moore and Arnold, 1996). The  $^{227}\text{Ac}$  activities were finally corrected for the radioactive decay that occurred between sampling and analysis.  $^{227}\text{Ac}$  activities were then corrected for Mn-cartridge extraction efficiency and normalized to the seawater volume.  $^{227}\text{Ac}$  activities are reported in  $\text{dpm m}^{-3}$ . The mean extraction efficiency is  $45\% \pm 14\%$  (1 SD,  $n=9$ ). This extraction efficiency is applied to all samples

(including single Mn-cartridges and in line Mn-cartridges; Le Roy et al., in prep). Repeatability experiments allowed us to estimate the uncertainties of the entire measurement (19%; 1SD).

### 3. Results

#### 3.1. $^{227}\text{Ac}$ distribution along the GA01 section

The distribution of  $^{227}\text{Ac}$  activities along the GA01 section (GEOVIDE cruise) is shown in Fig. 3. As a comparison, the  $^{231}\text{Pa}$  activities are also reported (isolines).  $^{227}\text{Ac}$  activities are relatively low along the entire section, 95% of the samples displaying activities ranging between 0.02 and 0.4 dpm m<sup>-3</sup>. Higher  $^{227}\text{Ac}$  activities are observed in deep waters near the seafloor: deep waters at the bottom of the West European Basin and in the Irminger basin at 2500 m display  $^{227}\text{Ac}$  activities of 0.7 and 1.2 dpm m<sup>-3</sup>, respectively. In upper waters, slightly higher activities can be found near the margins (e.g. station 1 located on the Iberian margin or station 64 located near Greenland).

$^{227}\text{Ac}$  activities determined along the section (if we exclude the enrichments observed in deep waters) are in the lower range of the  $^{227}\text{Ac}$  activities reported by Nozaki et al. (1998) in the northeast Pacific which range from 0.05 dpm m<sup>-3</sup> in the upper water column to 2.68 dpm m<sup>-3</sup> near the seafloor. The  $^{227}\text{Ac}$  activities reported along the GA01 section are in the same order of magnitude as the activities reported by Geibert et al., (2002) in the central Arctic ( $^{227}\text{Ac}$  activities ranging from 0.08 dpm m<sup>-3</sup> at 1220 m and 0.28 dpm m<sup>-3</sup> at 4220 m). In the Atlantic Ocean, Kipp et al., (2015) reported  $^{227}\text{Ac}$  activities low activities of 0.05 dpm m<sup>-3</sup>, but also activities up to 1.44 dpm m<sup>-3</sup>, within a hydrothermal vent plume, which allowed these authors to conclude that such hydrothermal plumes were enriched in  $^{227}\text{Ac}$ .

As a comparison,  $^{231}\text{Pa}$  activities range between 0.04 and 0.28 dpm m<sup>-3</sup> along the GEOVIDE section (Deng et al., 2018).  $^{231}\text{Pa}$  activities are especially low in surface waters of the West European basin and at the bottom in the Labrador basin where the Central Waters and the DSOW are lying (Deng et al., 2018). Highest  $^{231}\text{Pa}$  activities (higher than 0.2 dpm m<sup>-3</sup>) are observed below 3000 m in the West European basin, associate to the NEADWL.

#### 3.2. Vertical profiles of $^{227}\text{Ac}$

$^{227}\text{Ac}$  activities gradually increase with increasing depth at stations located in the West European basin (stations 1, 13, 21, 26; Fig. 4). Station 69 also exhibits such a trend. In contrast, stations 32, 38, 44 and 64 display vertical profiles that are more constant with depth, although several spikes of higher activities may be observed with the profiles themselves. The comparison of the vertical profiles of  $^{227}\text{Ac}$  and  $^{231}\text{Pa}$  allows us to distinguish the  $^{227}\text{Ac}$  activities that are in secular equilibrium with  $^{231}\text{Pa}$  from the excess  $^{227}\text{Ac}$  activities (when  $^{227}\text{Ac}$  activities are significantly higher than  $^{231}\text{Pa}$  activities). As was the case for  $^{227}\text{Ac}$ , the  $^{231}\text{Pa}$  activities at stations located in the West European basin (stations 1, 13, 21, 26; Fig. 4) increase with increasing depth, whereas at the other stations (32, 38, 44, 64, 69) the vertical

profiles of  $^{231}\text{Pa}$  are relatively constant with depth. At intermediate depths (below 500 m under the surface and above 500 m above seafloor)  $^{227}\text{Ac}$  and  $^{231}\text{Pa}$  are in equilibrium for most of the stations, suggesting that at these depths  $^{227}\text{Ac}$  originates from the decay of  $^{231}\text{Pa}$  in the water column only.

Below 2000 m, significant excess  $^{227}\text{Ac}$  ( $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$ ) can be found at several stations (13, 26, 32, 44, 64 and 69), with excess activities ranging from 0.04 to 1.10 dpm  $\text{m}^{-3}$  (Fig.5).  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities are in most cases relatively low, when compared to other oceanic regions (Nozaki et al., 1984; Geibert). The highest excess  $^{227}\text{Ac}$  inventory (obtained when integrating the  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities over the entire water column) can be found at station 69 and to a lesser degree at station 26. Spikes with higher  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities may be found in deep waters (station 44; 2500 m) but also in upper waters (stations 1 and 21; 500 m). Surprisingly, surface and subsurface waters sometimes also exhibit significant  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities (stations 1, 13, 64).

No clear relationship between water masses and  $^{227}\text{Ac}$  (and  $^{231}\text{Pa}$ ) distribution, with maybe the exception of the Lower North East Deep Atlantic Water (NEADW) has been observed. NEADW is located east of the section and has a southern component (Fig.1, García-Ibáñez et al., 2018). This old water mass is characterized by high  $^{231}\text{Pa}$  activities, which may partially explain the  $^{227}\text{Ac}$  activities found in in the West European basin below 2000 m where NEADW is the main water mass (Fig.2, García-Ibáñez et al., 2018). On the western part of the section,  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{227}\text{Ac}$  are mostly in equilibrium and show a smaller range of activities.

## 4. Discussion

### 4.1. Equilibrium between $^{231}\text{Pa}$ and $^{227}\text{Ac}$

$^{227}\text{Ac}$  and  $^{231}\text{Pa}$  are at secular equilibrium at intermediate depths for most of the stations, suggesting that at these depths  $^{227}\text{Ac}$  originates only from the decay of  $^{231}\text{Pa}$  in the water column. This pattern is especially obvious at station 32, and—if we exclude  $^{227}\text{Ac}$  punctual higher  $^{227}\text{Ac}$  values that can sometimes be observed in the water column—also at stations 1, 13, 38 and 64.  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{227}\text{Ac}$  have different chemical behavior in the water column.  $^{231}\text{Pa}$  adsorbs onto particle surfaces and is thus scavenged by settling particles. In contrast,  $^{227}\text{Ac}$  is often considered to be less reactive and is supposed to remain in the dissolved phase. Scavenging of  $^{231}\text{Pa}$  would thus remove  $^{231}\text{Pa}$  from the dissolved phase, which would impact the dissolved  $^{231}\text{Pa}$  activities, but not the secular equilibrium with  $^{227}\text{Ac}$ . Alternatively, no process is expected to remove  $^{227}\text{Ac}$  without removing  $^{231}\text{Pa}$  from the dissolved phase. Secular equilibrium between  $^{227}\text{Ac}$  and  $^{231}\text{Pa}$  suggests that there is no recent ( $< 100$  y) external input of excess  $^{227}\text{Ac}$ .

## 4.2. Excess $^{227}\text{Ac}$ close to the bottom

Below 2000 m, significant excess  $^{227}\text{Ac}$  activities ( $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$ ) are observed at several stations (13, 26, 32, 44, 64 and 69) ranging from 0.04 to 1.10 dpm  $\text{m}^{-3}$ . The  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activity near the sediment is highest at station 13, which is the deepest station investigated along the GA01 section (5500 m). These significant  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  observed near the seafloor are usually attributed to the release of  $^{227}\text{Ac}$  from deep-sea sediments, where  $^{227}\text{Ac}$  is produced by the decay of  $^{231}\text{Pa}$  (Nozaki, 1984). Because  $^{231}\text{Pa}$ , once produced in the water column, is scavenged by settling particles and accumulates in the sediment, the  $^{231}\text{Pa}$  flux accumulating in the sediment is thus highest in deep water columns. The  $^{231}\text{Pa}$  activity in deep-sea sediments is thus higher than in shallow sediments and consequently, the diffusive flux of  $^{227}\text{Ac}$  out of deep-sea sediments is also expected to be higher (Geibert et al., 2002). This is actually the pattern that is observed at station 13.

## 4.3. Estimate of vertical eddy diffusivity coefficients

Assuming the  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  is only due to diffusion out of the sediment followed by vertical mixing, the vertical profiles of  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  can be used to estimate vertical eddy diffusivity coefficients using a simplified vertical one dimension model (Nozaki, 1984):

$$K_z \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial A}{\partial z} \right) - \lambda A = 0 \quad \text{Equation 1}$$

Where  $K_z$  is the vertical eddy diffusivity coefficient;  $A$  is the  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities;  $z$  is the depth above the bottom;  $\lambda$  is the  $^{227}\text{Ac}$  decay constant. The solution of this equation is given by:

$$A = A_0 e^{\left( -\sqrt{\frac{\lambda}{K_z}} z \right)} \quad \text{Equation 2}$$

Where  $A = A_0$  at  $Z=0$  and  $A = 0$  at  $Z \rightarrow \infty$ .

Two stations exhibit significant  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  between the bottom and up to 3000 m above the seafloor (that is, stations 26 and 69). This contrasts with the other stations where  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  is restricted to greater depths (near the seafloor). The eddy diffusivity model is thus applied to these two stations. The significant  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities observed in the water column at these two stations may be related to their geographical location: these two stations are likely less impacted by advection and strong currents than the other stations because they are located in the center of West European and Labrador basins, respectively, away from boundary currents. For the other stations,  $K_z$  estimates cannot be given either because no significant  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  gradient is observed or because the sampling resolution at depths where  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities are significant does not provide sufficient data points to fit the 1D eddy diffusivity model.



$K_z$  estimates derived from the vertical profiles of  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  are  $2.39 \pm 0.86$  and  $0.55 \pm 0.31 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at stations 26 and 69, respectively (Fig.5). These values are within the order of magnitude of  $K_z$  values usually reported for the deep ocean, although we note that the values reported here seem to be in the lower range of  $K_z$  values ( $1\text{--}50 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) reported by previous studies (Huh and Ku, 1998; Koch-Larrouy et al., 2015; Nozaki, 1984; Nozaki et al., 1990).

#### 4.3.1. Punctual higher $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$ activity in the water column

Isolated higher  $^{227}\text{Ac}$  enrichments are observed at stations 1 and 21 in subsurface waters at around 500 m. These  $^{227}\text{Ac}$  enrichments are not associated with  $^{231}\text{Pa}$  enrichments. These punctual excess  $^{227}\text{Ac}$  activities may be due to sediment-water interaction and transport along isopycnal surfaces. Because station 1 is located over the Iberian margin, this suggests that the high  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activity found at relatively shallow depth could result from a lateral input of  $^{227}\text{Ac}$  released by the shallow sediments deposited onto the margin. Although it is situated in the center of the West European basin, station 21 is located in the core of the north Atlantic drift which could have transported external inputs from American margins. According to the OMPA (García-Ibáñez et al., 2018), the main water mass at station 21 (500 m depth) is the Central Waters. Therefore, these  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities may come from the contact of the Central Waters driven by NAC with margins and/or sediments on the west part of the North Atlantic within the last  $\sim 100$  years.

At stations 44 and 64, punctual higher  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities are also observed, but these are found in deep waters. At station 44, high  $^{227}\text{Ac}$  activities ( $1.23 \text{ dpm m}^{-3}$ ) are observed at 2500 m. We note that this  $^{227}\text{Ac}$  pattern is associated with high dissolved iron (DFe) concentrations between 2000 m and 2800 m (Fig.6, Tonnard et al., 2018). At Station 64, a similar pattern is observed with  $^{227}\text{Ac}$  activities that reach  $0.24 \text{ dpm m}^{-3}$  and DFe concentrations that peak at  $2.2 \text{ nmol L}^{-1}$ . These high  $^{227}\text{Ac}$  activities associated with high DFe concentrations in deep waters could be explained by i) sedimentary input from distant margins or ii) hydrothermal input. Since here is no indication of any hydrothermal signature in this area, the  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  and DFe patterns are best explained by sedimentary input from distant margins.

Like  $^{228}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 5.75 \text{ y}$ ),  $^{227}\text{Ac}$  half-life is relatively short with respect to ocean-basin scale mixing processes. The presence of  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  in seawater may therefore be indicative of recent ( $\sim 100$  years) contact with ocean boundaries such as continental shelves and sediments (Nozaki, 1984; Nozaki et al., 1990).

#### 4.3.2. Do bottom nepheloid layers impact the distribution of radionuclides near the seafloor?

Because vertical profiles of  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  determined along the GA01 section sometimes exhibit unexpected patterns, especially at great depth near the seafloor, we explore in this section the processes—in addition to the two processes discussed above (ie., lateral advection of  $^{227}\text{Ac}$  and diffusion of  $^{227}\text{Ac}$  out of deep-sea sediments) that may be responsible for such patterns. Gradual

increase of the  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities were not observed with increasing water depth that would support the traditional 1D models used to explain the vertical profiles of  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  (enrichment near the seafloor due to diffusion from the sediment and decrease of the  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities toward the surface due to vertical mixing). Relatively low  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities were indeed found in bottom water samples although they were collected near the seafloor (eg., station 44 at 2700 m; station 64 at 2300 m; stations 1, 38 and 69 near the seafloor; slight decrease in  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities near the seafloor at stations 26, 32 and 69).

Decreases of the beam transmissiometry near the bottom, in the last 500 m of the water column, were observed along the GEOVIDE section (see some of the station in figure 6). The beam transmissiometry data thus indicate that particle concentrations are higher close to the bottom of these stations (up to 500 m above the seafloor). In addition, particulate  $\text{MnO}_2$  concentrations also increase near the seafloor at stations 32 to 69, reaching up to  $0.27 \mu\text{g L}^{-1}$  at station 69 (Fig. 6).  $\text{MnO}_2$  is well known to scavenge radionuclides, including radionuclides reactive to particles such as Th or Pa as well as radionuclides that are less reactive such as Ra isotopes and  $^{227}\text{Ac}$  since  $\text{MnO}_2$  impregnated fibers and cartridges are commonly used to pre-concentrate radionuclides (Moore and Reid, 1973). High manganese oxide concentrations associated with resuspended particles from the sediment may thus scavenge radionuclides such as  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  or  $^{231}\text{Pa}$ . However, we could not find any statistical relationship between  $\text{MnO}_2$  and  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{231}\text{Pa}$ . Therefore, we speculate that this process may explain the unexpected decreasing trends observed near the seafloor in the vertical profiles of  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  and also of  $^{226}\text{Ra}$  (see Le Roy et al., 2018). Alternatively, we cannot exclude that particles resuspended from the sediment also release radionuclides into bottom waters. These processes that may either scavenge or release  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  (and Ra) into the deep water column may explain the unconventional vertical profiles of  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  (and Ra) observed at several stations. Caution should thus be made when using  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  to estimate vertical eddy diffusivity coefficients in the deep sea, especially when the deep-sea is impacted by bottom nepheloid layers.

#### 4.4. $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$ in surface waters

$^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities were observed in surface/subsurface waters (down to 500 m) at stations 13 and 64. Possibly because the sampling resolution is often reduced near the surface, this feature was often not reported in previous studies. This is with the exception of the study conducted by Geibert et al., (2002) in central Arctic waters where  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities reached  $0.17 \text{ dpm m}^{-3}$  in surface waters. These enrichments may be explained by an input at the margin. We note that south Greenland has been the site of historic mining and hosts mineral deposits of uranium, including  $^{235}\text{U}$  (Steenfelt et al., 2016). The weathering of this area could lead to an enrichment of  $^{227}\text{Ac}$  in surface waters near Greenland (Station 64). The low salinity of 34.19 at 40 m at this station suggests continental runoff that would support this hypothesis. Similarly, the  $^{227}\text{Ac}$  enrichment in surface waters at station 1 may be explained by an input at the margin. Here also, we note that wastewater from uranium mines exploited in Portugal

discharge into rivers (Carvalho et al., 2007) and may contribute to explain the  $^{227}\text{Ac}$  enrichments in surface waters at stations 1 and 13.

## 5. Conclusion

This study shows that  $^{227}\text{Ac}$  activities are relatively low in most of the section compared to other oceanic regions. In most cases,  $^{227}\text{Ac}$  is in secular equilibrium with  $^{231}\text{Pa}$ . This suggests that at these depths,  $^{227}\text{Ac}$  is only produced from the decay of  $^{231}\text{Pa}$  in the water column and that there is no external input of  $^{227}\text{Ac}$  more recent than 100 years. Below 2000 m, high values of  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  near the seafloor likely reflects external input of  $^{227}\text{Ac}$  such as diffusion from the sediment. However, a gradual increase of  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  with increasing depth is not observed at all the investigated stations. In these latter cases, the shape of the vertical profiles cannot be explained solely by diffusion of  $^{227}\text{Ac}$  from the sediment followed by vertical mixing. Other sources or sinks of  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  such as suspended particles associated with bottom nepheloid layers and lateral input from the margins cannot be excluded. High DFe concentrations linked to higher  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities indeed show possible advected inputs from margins (potentially through nepheloid layers). In some other places, high  $\text{MnO}_2$  concentrations and low beam transmissiometry values associated to low  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities suggest that particles resuspended from the sediment may contribute to scavenge  $^{227}\text{Ac}$  close to the seafloor. The estimation of vertical eddy diffusivity coefficients from the vertical profiles of  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  requires that diffusion from the sediments is the only source of  $^{227}\text{Ac}$  into the deep water column. Our results suggest that external input of  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  and/or scavenging close to the bottom may impact the vertical profiles of  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$ . Caution should thus be made when using  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  to estimate vertical eddy diffusivity coefficients in the deep sea. This is especially true at stations where bottom nepheloid layers are observed.

## Figure Caption

**Figure 1:** Station locations of the GEOVIDE section between Portugal and Newfoundland in the North Atlantic (black and blue dots). Stations investigated for  $^{227}\text{Ac}$  are marked as blue dots.

**Figure 2:** Distribution of salinity (CTD data) along the GEOVIDE section. The different water masses are also reported, following García-Ibáñez et al. (2018). The station numbers are found on top of the figure. The sampling depths for  $^{227}\text{Ac}$  are shown for each vertical profile (black and white dots). Single cartridges are in white while cartridges in line are in black.

**Figure 3:** Distribution of dissolved  $^{227}\text{Ac}$  activities ( $\text{dpm } 100 \text{ m}^{-3}$ ) along the GA01 section. Station numbers are found on top of the panel. The sampling depths for  $^{227}\text{Ac}$  are shown for each vertical profile (black and white dots). Single cartridges are in white while cartridges in line are in black.

**Figure 4:** Vertical profiles of dissolved  $^{227}\text{Ac}$  determined along the GEOVIDE section. As a comparison, the  $^{231}\text{Pa}$  vertical profiles are also reported in blue squares. Note that the scale may be different from one station to the other and the vertical axis was cut to 1000 m. The seafloor is represented by the dashed area.

**Figure 5:** Vertical profiles of  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities ( $\text{dpm } 100 \text{ m}^{-3}$ ) determined at stations S13, 21, 26, 32, 38, and 64 (A), and at stations 44 and 69 excluding punctual high  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities (B) and low  $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  activities close to bottom (C). The exponential fit used to estimate the vertical eddy diffusivity ( $K_z$  in  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) is shown on each plot (black line). The  $K_z$  estimates are also reported.

**Figure 6:** Vertical profiles of dissolved  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{231}\text{Pa}$ ,  $\text{dFe}$ ,  $\text{MnO}_2$  concentrations and the beam transmissiometry determined at stations 32, 38, 44, 64 and 69 from 1000 m to the bottom. Note that the vertical scale is different for station 38. The seafloor is represented by the dashed area.

## **Acknowledgment**

The present research and Emilie Le Roy's fellowship are co-funded by the European Union and the Région Occitanie-Pyrénées-Méditerranée (European Regional Development Fund). We are grateful to the captain and crew of the N/O *Pourquoi Pas?*. The GEOVIDE project is co-funded by the French national program LEFE/INSU (GEOVIDE), ANR Blanc (GEOVIDE, ANR-13-BS06-0014) and RPDOC (ANR-12-PDOC-0025-01), LabEX MER (ANR-10-LABX-19) and IFREMER. The GEOVIDE cruise would not have been achieved without the technical skills and commitment of Catherine Kermabon, Olivier Ménage, Stéphane Leizour, Michel Hamon, Philippe Le Bot, Emmanuel de Saint-Léger and Fabien Pérault. We acknowledge Frédéric Planchon, Hélène Planquette, Yi Tang, Maxi Castrillejo, Nolwenn Lemaître and Catherine Jeandel for their help during ISP deployment and sampling. Finally, we would like to thank co-chief scientists Pascale Lherminier and Géraldine Sarthou.

## References

- van Aken, H. M.: The hydrography of the mid-latitude northeast Atlantic Ocean. I: The deep water masses, *Deep-Sea Res. Part I*, 47, 757–788, doi:10.1016/S0967-0637(99)00092-8, 2000.
- van Aken, H. M. and Becker, G.: Hydrography and through-flow in the north-eastern North Atlantic Ocean: the NANSEN project, *Prog. Oceanogr.*, 38 (4), 297–346, doi:10.1016/S0079-6611(97)00005-0, 1996.
- Anderson, R. F., Bacon, M. P. and Brewer, P. G.: Removal of  $^{230}\text{Th}$  and  $^{231}\text{Pa}$  from the open ocean, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 62 (1), 7–23, doi:10.1016/0012-821X(83)90067-5, 1983.
- Bennett, T., Broecker, W. S. and Hansen, J.: North Atlantic Deep Water Formation, 1985.
- Carvalho, F. P., Oliveira, J. M., Lopes, I. and Batista, A.: Radionuclides from past uranium mining in rivers of Portugal, *J. Environ. Radioact.*, 98 (3), 298–314, doi:10.1016/j.jenvrad.2007.05.007, 2007.
- Deng, F., Henderson, G. M., Castrillejo, M. and Perez, F. F.: Evolution of  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{230}\text{Th}$  in overflow waters of the North Atlantic, *Biogeosciences Discuss*, 2018, 1–24, doi:10.5194/bg-2018-191, 2018.
- García-Ibáñez, M. I., Pardo, P. C., Carracedo, L. I., Mercier, H., Lherminier, P., Ríos, A. F. and Pérez, F. F.: Structure, transports and transformations of the water masses in the Atlantic Subpolar Gyre, *Prog. Oceanogr.*, 135, 18–36, doi:10.1016/j.pocean.2015.03.009, 2015.
- García-Ibáñez, M. I., Pérez, F. F., Lherminier, P., Zunino, P., Mercier, H. and Tréguer, P.: Water mass distributions and transports for the 2014 GEOVIDE cruise in the North Atlantic, *Biogeosciences*, 15 (7), 2075–2090, doi:10.5194/bg-15-2075-2018, 2018.
- García-Solsona, E., García-Orellana, J., Masqué, P. and Dulaiova, H.: Uncertainties associated with  $^{223}\text{Ra}$  and  $^{224}\text{Ra}$  measurements in water via a Delayed Coincidence Counter (RaDeCC), *Mar. Chem.*, 109 (3), 198–219, doi:10.1016/j.marchem.2007.11.006, 2008.
- Geibert, W. and Vöge, I.: Progress in the determination of  $^{227}\text{Ac}$  in sea water, *Mar. Chem.*, 109 (3–4), 238–249, doi:10.1016/j.marchem.2007.07.012, 2008.
- Geibert, W., Rutgers van der Loeff, M. M., Hanfland, C. and Dauelsberg, H.-J.: Actinium-227 as a deep-sea tracer: sources, distribution and applications, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 198 (1–2), 147–165, doi:10.1016/S0012-821X(02)00512-5, 2002.
- Geibert, W., Charette, M., Kim, G., Moore, W. S., Street, J., Young, M. and Paytan, A.: The release of dissolved actinium to the ocean: A global comparison of different end-members, *Mar. Chem.*, 109 (3–4), 409–420, doi:10.1016/j.marchem.2007.07.005, 2008.
- Giffin, C., Kaufman, A. and Broecker, W.: Delayed coincidence counter for the assay of actinon and thoron, *J. Geophys. Res.*, 68 (6), 1749–1757, doi:10.1029/JZ068i006p01749, 1963.
- Haskell, W. Z., Kadko, D., Hammond, D. E., Knapp, A. N., Prokopenko, M. G., Berelson, W. M. and Capone, D. G.: Upwelling velocity and eddy diffusivity from  $^7\text{Be}$  measurements used to compare vertical nutrient flux to export POC flux in the Eastern Tropical South Pacific, *Mar. Chem.*, 168, 140–150, doi:10.1016/j.marchem.2014.10.004, 2015.

- Henderson, P., Morris, P., Moore, W. and Charette, M.: Methodological advances for measuring low-level radium isotopes in seawater, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 296 (1), 357–362, doi:10.1007/s10967-012-2047-9, 2013.
- Huh, C.-A. and Ku, T.-L.: A 2—D section of  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}$  in the Northeast Pacific, *Oceanol. Acta*, 21 (4), 533–542, doi:10.1016/S0399-1784 (98)80036-4, 1998.
- Kipp, L. E., Charette, M. A., Hammond, D. E. and Moore, W. S.: Hydrothermal vents: A previously unrecognized source of actinium-227 to the deep ocean, *Mar. Chem.*, 177, Part 4, 583–590, doi:10.1016/j.marchem.2015.09.002, 2015.
- Koch-Larrouy, A., Atmadipoera, A., van Beek, P., Madec, G., Aucan, J., Lyard, F., Grelet, J. and Souhaut, M.: Estimates of tidal mixing in the Indonesian archipelago from multidisciplinary INDOMIX in-situ data, *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.*, 106, 136–153, doi:10.1016/j.dsr.2015.09.007, 2015.
- Krauss, W.: Currents and mixing in the Irminger Sea and in the Iceland Basin, *J. Geophys. Res. Oceans*, 100 (C6), 10851–10871, doi:10.1029/95JC00423, 1995.
- Ku, T.-L., Knauss, K. G. and Mathieu, G. G.: Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition, *Deep Sea Res.*, 24 (11), 1005–1017, doi:10.1016/0146-6291 (77)90571-9, 1977.
- Lacan, F. and Jeandel, C.: Denmark Strait water circulation traced by heterogeneity in neodymium isotopic compositions, *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.*, 51 (1), 71–82, 2004.
- Lazier, J. R. N.: The renewal of Labrador sea water, *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.*, 20 (4), 341–353, doi:10.1016/0011-7471 (73)90058-2, 1973.
- Lherminier, P., Mercier, H., Huck, T., Gourcuff, C., Perez, F. F., Morin, P., Sarafanov, A. and Falina, A.: The Atlantic Meridional Overturning Circulation and the subpolar gyre observed at the A25-OVIDE section in June 2002 and 2004, *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.*, 57 (11), 1374–1391, doi:10.1016/j.dsr.2010.07.009, 2010.
- McCartney, M. S.: Recirculating components to the deep boundary current of the northern North Atlantic, *Prog. Oceanogr.*, 29, 283–383, 1992.
- Moore, W. S. and Arnold, R.: Measurement of  $^{223}\text{Ra}$  and  $^{224}\text{Ra}$  in coastal waters using a delayed coincidence counter, *J. Geophys. Res. Oceans*, 101 (C1), 1321–1329, doi:10.1029/95JC03139, 1996.
- Nozaki, Y.: Excess  $^{227}\text{Ac}$  in deep ocean water, *Nature*, 310 (5977), 486–488, doi:10.1038/310486a0, 1984.
- Nozaki, Y.: Actinium-227: A Steady State Tracer for the Deep-sea Basin-wide Circulation and Mixing Studies, in Elsevier Oceanography Series, vol. 59, edited by T. Teramoto, pp. 139–156, Elsevier., 1993.
- Nozaki, Y., Yamada, M. and Nikaido, H.: The marine geochemistry of actinium-227: Evidence for its migration through sediment pore water, *Geophys. Res. Lett.*, 17 (11), 1933–1936, doi:10.1029/GL017i011p01933, 1990.
- Nozaki, Y., Yamada, M., Nakanishi, T., Nagaya, Y., Nakamura, K., Shitashima, K. and Tsubota, H.:



Figure 1

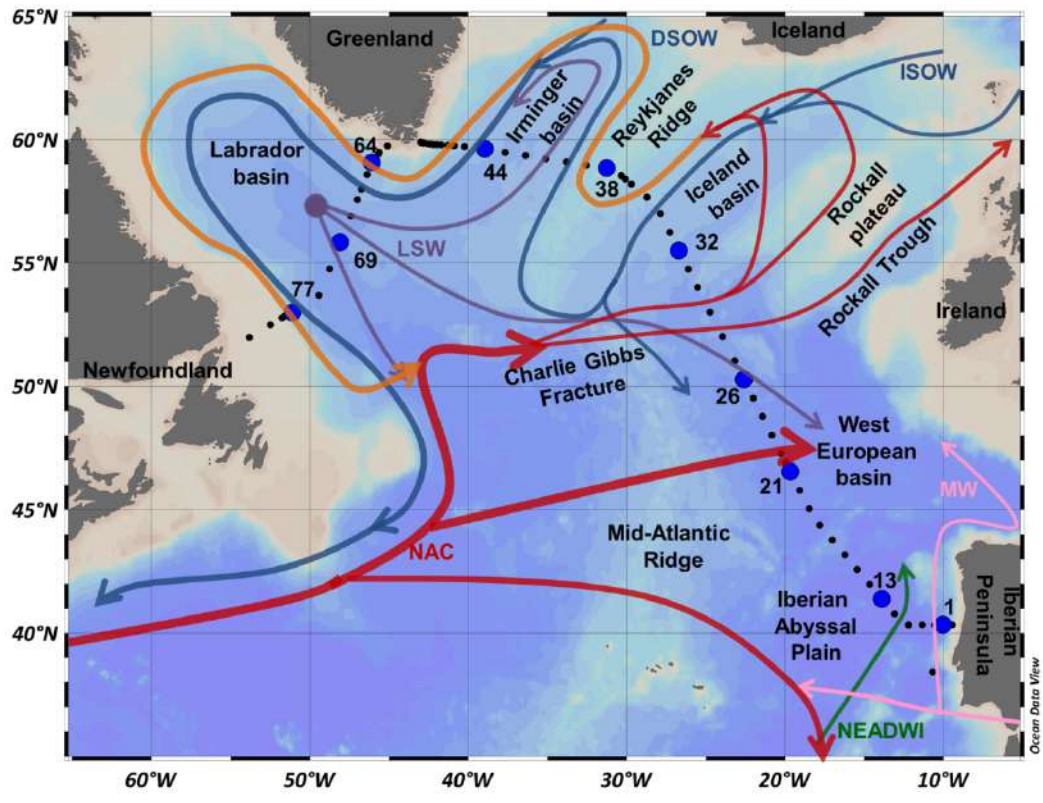


Figure 2

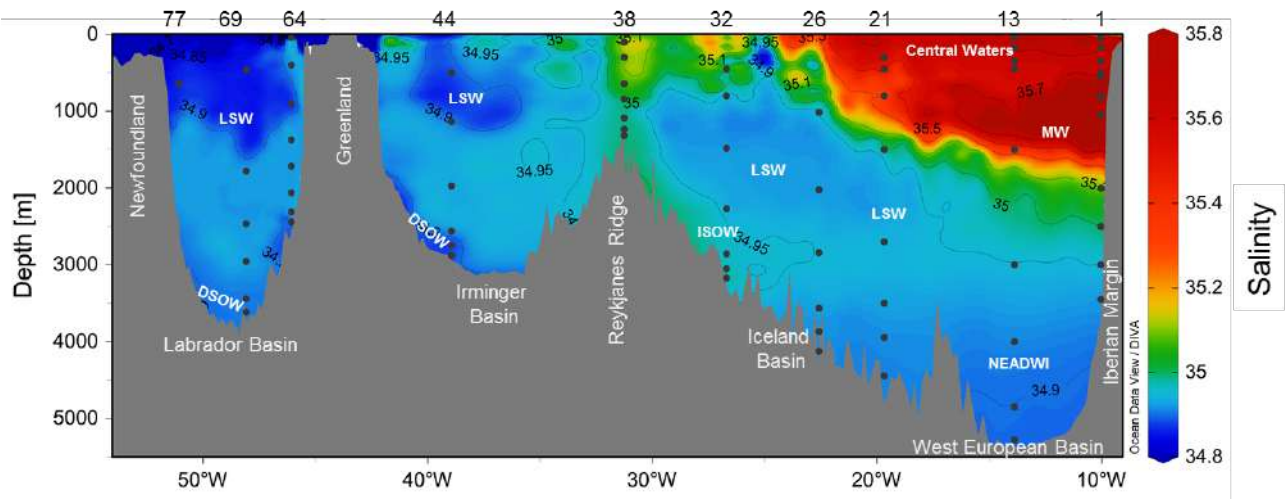


Figure 3

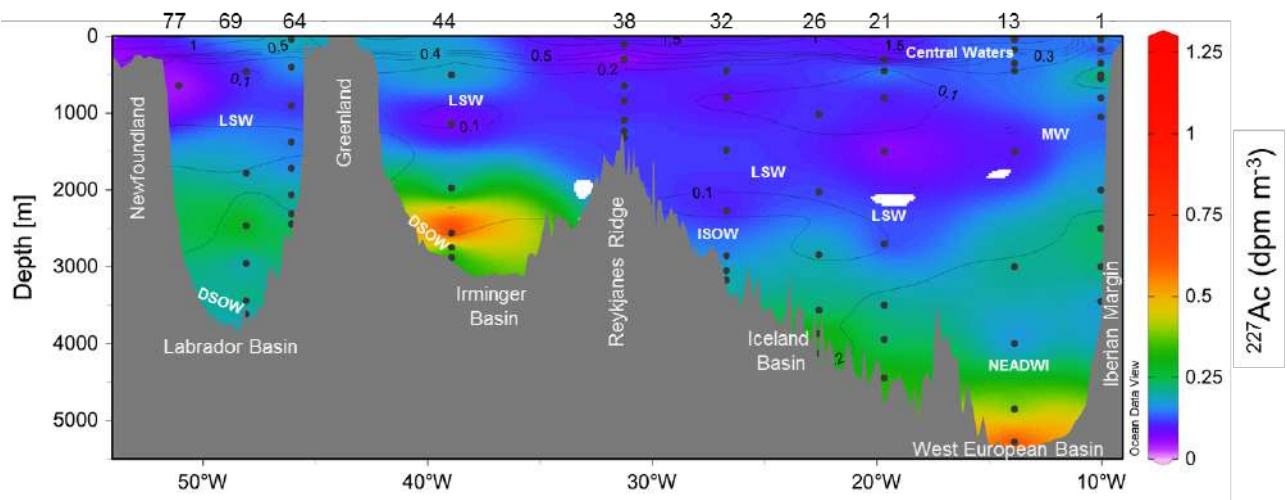


Figure 4

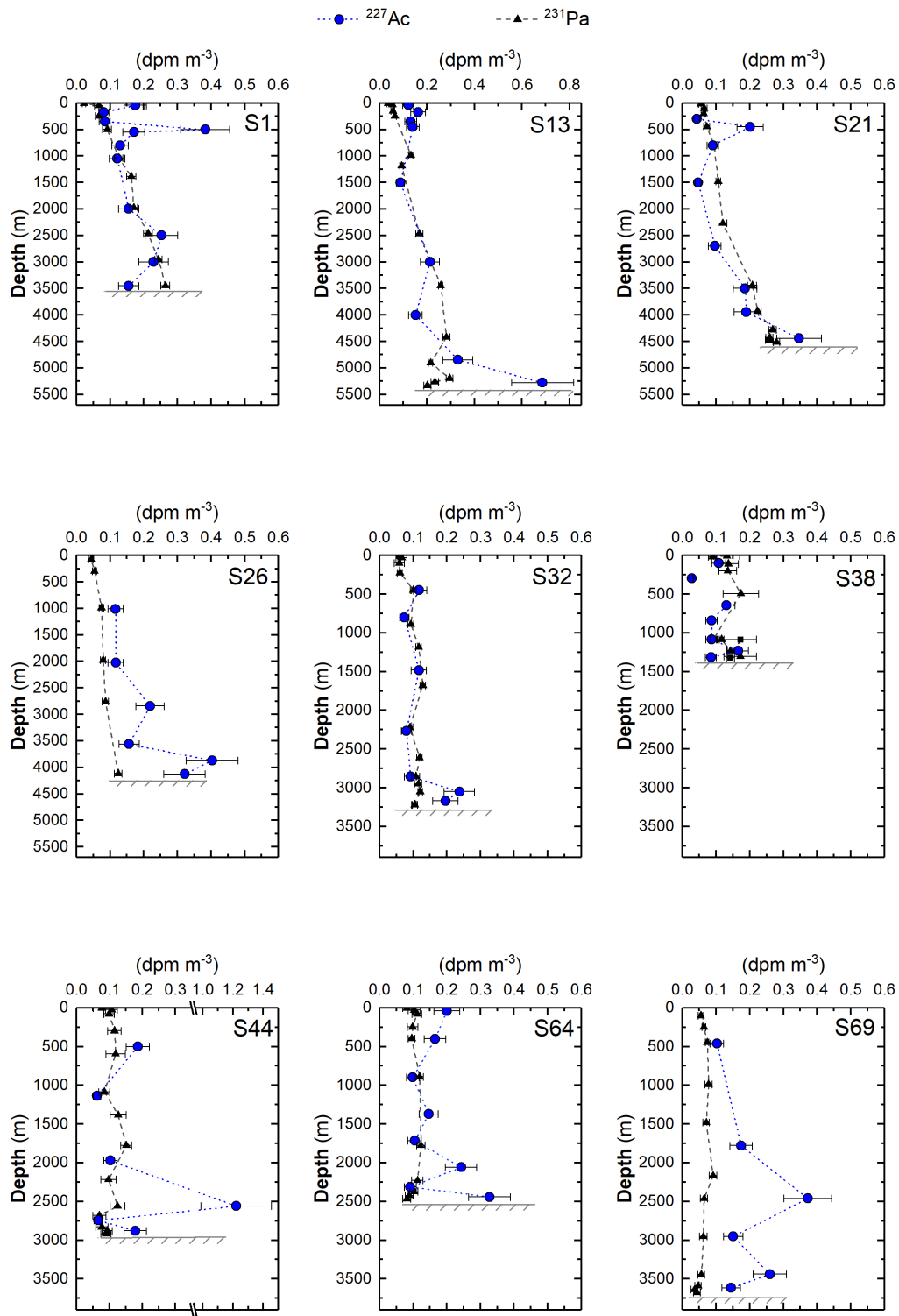


Figure 5

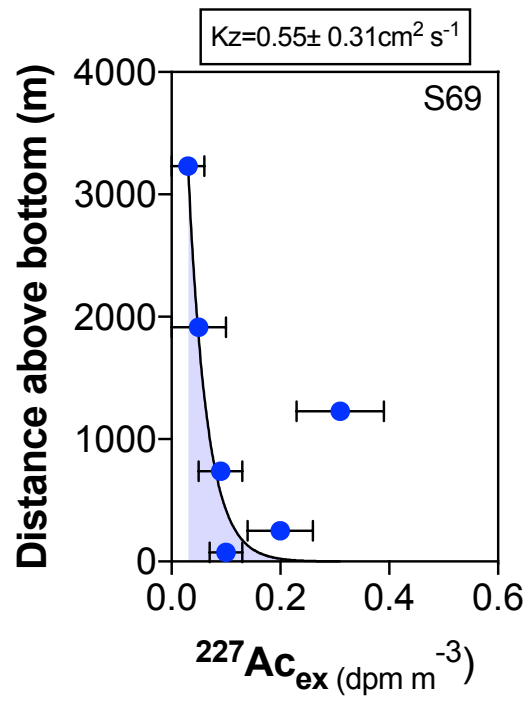
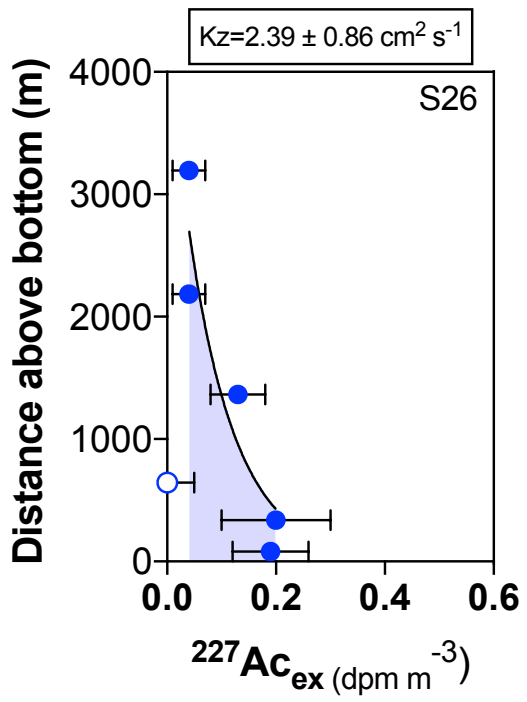
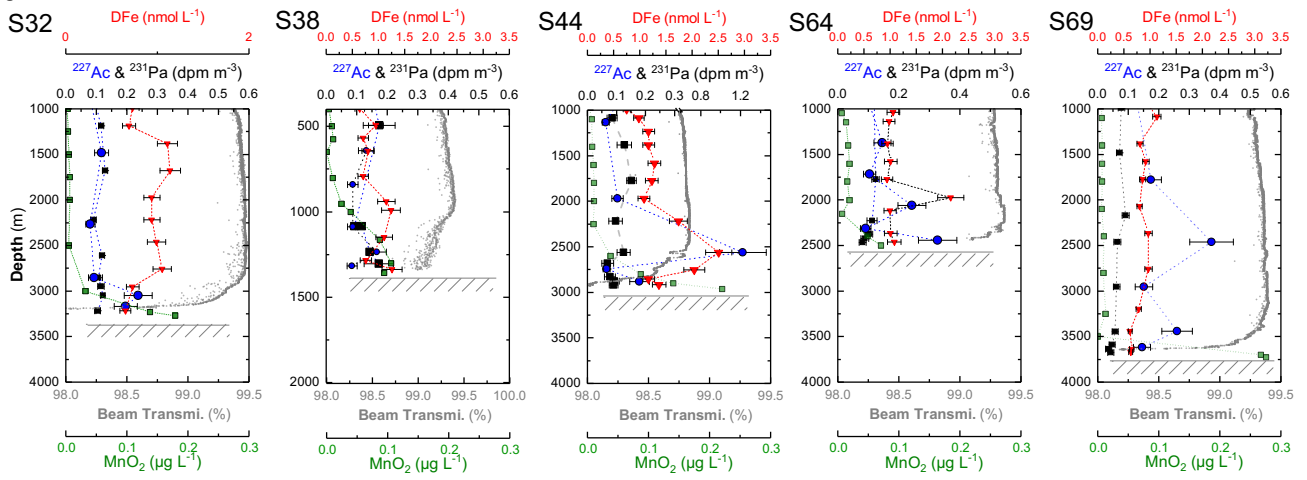


Figure 6





# Chapitre 7

## Autres développements analytiques

### Sommaire

---

<b>7.1 Introduction</b> . . . . .	<b>140</b>
<b>7.2 Exercice GEOTRACES d'intercomparaison entre laboratoires (<sup>7</sup>Be)</b> . . . . .	<b>141</b>
7.2.1 Méthode . . . . .	141
7.2.2 Quantification de l'activité <sup>7</sup> Be dans les échantillons d'eau . . . . .	143
7.2.3 Résultats . . . . .	146
7.2.4 Conclusion . . . . .	148
<b>7.3 Intercomparaison LEGOS- UAB (<sup>7</sup>Be - GEOVIDE)</b> . . . . .	<b>149</b>
<b>7.4 Importance du pool de <sup>7</sup>Be particulaire</b> . . . . .	<b>151</b>
<b>7.5 Comparaison des efficacités d'extraction : <sup>7</sup>Be, <sup>226</sup>Ra et <sup>227</sup>Ac</b> . . . . .	<b>153</b>

---



## 7.1 Introduction

Dans cette thèse, le  $^{226}\text{Ra}$  et  $^{227}\text{Ac}$  sont étudiés comme traceurs de différents processus océaniques. Dans cette partie, nous avons donc cherché à analyser un autre traceur similaire au  $^{226}\text{Ra}$  et à  $^{227}\text{Ac}$  : le béryllium-7 dans la phase dissoute et particulaire.

Le  $^7\text{Be}$  est un cosmonucléide ( $T_{1/2} = 53,29$  jours), produit dans l'atmosphère qui se dépose en surface de l'océan par les précipitations (dépôts humides) et les aérosols (dépôts secs). Il est ensuite homogénéisé à la surface de l'océan par le mélange (couche de mélange). L'analyse du  $^7\text{Be}$  dissous dans l'océan permet différentes applications scientifiques en particulier la quantification flux de dépôts atmosphériques (Cámara-Mor et al., 2011, Kadko et al., 2015, Kadko and Olson, 1996, Kadko and Prospero, 2011, Shelley et al., 2017). Grâce à sa source atmosphérique et sa période de demi-vie, le  $^7\text{Be}$  peut être utilisé comme traceur pour les aérosols et les précipitations après leurs dépôts dans l'océan à une échelle de quelques mois (Andrews et al., 2008, Kadko et al., 2015, Shelley et al., 2017). En effet, la distribution du  $^7\text{Be}$  en surface et subsurface permet d'estimer des flux de dépôts du  $^7\text{Be}$ . En connaissant les proportions de  $^7\text{Be}$  et d'éléments traces dans les dépôts dans l'air, ces flux peuvent être convertis en flux d'éléments traces (Cámara-Mor et al., 2011, Kadko et al., 2015, Kadko and Prospero, 2011, Shelley et al., 2017).

Dans un contexte d'approche multi-traceurs, le  $^7\text{Be}$  permet d'apporter de nouvelles informations sur divers processus océaniques. Les mesures de  $^7\text{Be}$  dans l'océan constituent un défi en raison de ses faibles activités qui diminuent rapidement avec la profondeur par dilution et par la décroissance radioactive (temps de demi-vie court).

Une autre priorité du programme GEOTRACES est l'intercomparaison entre les différents laboratoires. En effet, des protocoles d'échantillonnage et d'analyse ont été élaborés pour assurer une qualité uniforme des données. Les laboratoires participants aux programmes GEOTRACES doivent donc effectuer des exercices d'intercomparaison afin d'assurer une bonne qualité analytique tels que l'exercice mené par Charette et al. (2012) pour les isotopes du radium. De nouveaux exercices sont menés à mesure que de nouveaux paramètres sont ajoutés à GEOTRACES.

Dans cette partie, deux exercices d'intercomparaison entre laboratoires pour le  $^7\text{Be}$  sont reportés. Un premier exercice a été réalisé dans les échantillons d'eau de précipitations. Ensuite des échantillons collectés lors de la campagne GEOVIDE ont permis de faire des intercomparaisons entre différents laboratoires et différentes méthodes de pré-concentration du  $^7\text{Be}$  afin de tester des protocoles pour des campagnes futures. Ensuite, grâce aux données de  $^7\text{Be}$  récoltées lors de la campagne GEOVIDE, on cherche à évaluer l'importance du pool de  $^7\text{Be}$  particulaire dans l'océan et

dans son utilisation comme traceur océanique de processus divers (upwelling, flux d'aérosols...). Une dernière partie reporte les efficacités d'extraction pour le  $^7\text{Be}$  par les fibres et cartouches Mn déterminées pour la campagne GEOVIDE. Ces efficacités d'extraction sont comparées à celles pour le  $^{227}\text{Ac}$  et le  $^{226}\text{Ra}$ .

## 7.2 Exercice GEOTRACES d'intercomparaison entre laboratoires ( $^7\text{Be}$ )

Un exercice d'intercomparaison a été réalisé dans le cadre du programme GEOTRACES et a été piloté par Walter Geibert de l'Institut Alfred Wegener (Bremerhaven, Allemagne). L'objectif de cet exercice est d'étudier la comparabilité des mesures du  $^7\text{Be}$  dans un même échantillon d'eau entre différents laboratoires spécialisés dans l'analyse de la radioactivité dans l'environnement. Peu de laboratoires dans le monde sont capables d'analyser le  $^7\text{Be}$ .

Un grand échantillon de neige fraîche a été collecté le 18 et 19 janvier 2016 à Brême en Allemagne après des fortes précipitations de neige. La neige a été collectée dans des bechers en HDPE (Polyéthylène haute densité) de 5 L puis laissé à fondre durant la nuit. Les échantillons ont ensuite été acidifiés avec du HCl et combinés dans un unique contenant de 20 L puis filtrés avec un filtre en nylon ( $\mu\text{m}$ ). Les trois aliquotes de 300 mL ont été pesées dans des bouteilles en HDPE puis des répliqués ont été distribués à tous les laboratoires participants : Université Autonome de Barcelone (UAB), Institut fédéral suisse de sciences aquatiques et technologies (EAWAG), Université Internationale de Floride (FIU) à Miami, et Université de Brême, LEGOS (Toulouse), Institut Alfred Wegener (AWI) (figure 7.1). Tous les groupes ont utilisé la spectrométrie gamma pour quantifier le  $^7\text{Be}$  dans cet échantillon. Cependant les étapes de pré-concentration peuvent être différentes en fonction des laboratoires. La procédure que j'ai effectuée au LEGOS est décrite ci-dessous.

### 7.2.1 Méthode

#### 7.2.1.1 Protocole pour la mesure directe du $^7\text{Be}$

L'échantillon d'eau a été analysé directement, en utilisant soit le détecteur semi-plan qui permet d'analyser de grand volume mais qui présente une efficacité de détection plus faible, soit le détecteur de type puits qui a une meilleure efficacité de détection mais où seuls de petits volumes peuvent y être analysés (volume limité par la taille du puits) (figure 7.1). Pour ce faire, une partie

d'une des trois aliquotes a été placée dans différentes géométries adaptées. Pour le détecteur de type puits, 5,6 g du premier aliquote ont été placés dans un tube qui a été scellé à l'aide d'une résine epoxy. Pour le détecteur semi-planaire, ~ 45 g du premier aliquote ont été transférés dans une boîte de type «Caubère» puis scellés en utilisant des feuilles de parafilm et du ruban adhésif (figure 7.2). La boîte a ensuite été placée dans un sac en plastique sous vide pour empêcher toute perte d'échantillon (par exemple pendant le transport jusqu'au laboratoire souterrain). Les échantillons, ainsi conditionnés, ont ensuite été analysés au laboratoire souterrain LAFARA.

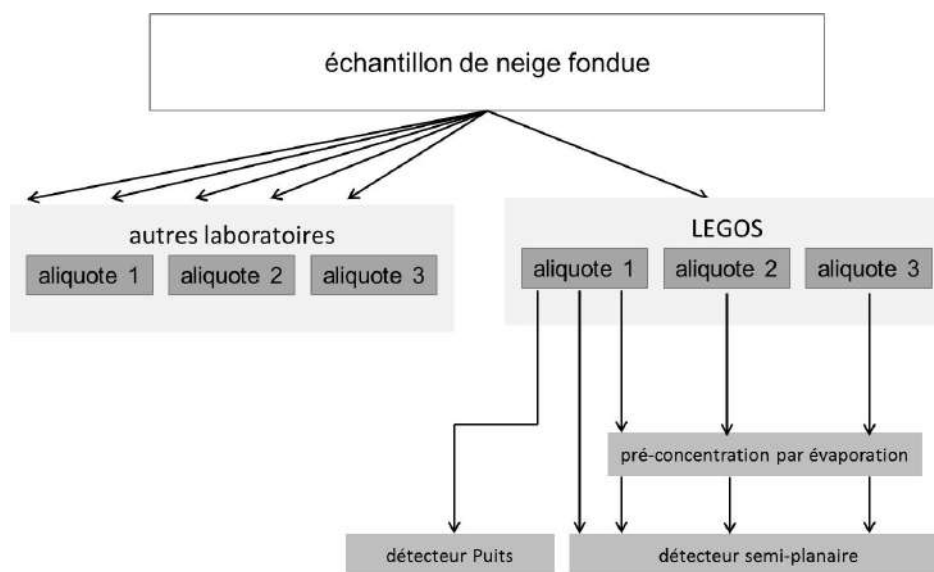


FIGURE 7.1 – Schéma des différentes étapes de l'exercice d'intercomparaison du  $^7\text{Be}$  dans un échantillon de neige



FIGURE 7.2 – Échantillon d'eau (neige) analysé par spectrométrie gamma (géométrie «small»)

### 7.2.1.2 Pré-concentration du $^7\text{Be}$ par évaporation

Les 3 aliquotes ont été évaporées pour réduire le volume de l'échantillon afin de permettre l'analyse à l'aide d'un détecteur semi-plan HPGe (figure 7.1). Les échantillons (masse de 444 à 480 g) ont été versés dans un bécher de 300 ml en téflon et placés sur une plaque chauffante à 100 °C. L'évaporation a été arrêtée lorsque le volume était inférieur à 15 ml. L'échantillon a ensuite été transféré dans un bêcheur de 15 ml en téflon. Le bêcheur de 300 ml a été soigneusement rincé avec de l'acide (HCl 10,1 N) pour éviter que le  $^7\text{Be}$  ne s'adsorbe sur les parois du bêcheur. Le bêcheur en téflon de 15 ml a ensuite été placé sur la plaque chauffante. Une fois que le volume de l'échantillon dans le bêcheur de 15 ml a été réduit à quelques millilitres, le volume a ensuite été transféré dans une boîte «Caubère» dite «Small» (CAUBERE®, réf. 4510, Ø = 44 mm, H = 8 mm, V = 12 cc). Ensuite, les échantillons ont été conditionnés de la même manière que pour les mesures directes (figure 7.1). Cette procédure a été répétée pour les 3 aliquotes afin de pouvoir comparer ces répliquats. Les triplicats permettent d'estimer la répétabilité de cette méthode.

Au cours de la procédure d'évaporation, aucun traceur chimique n'a été ajouté pour estimer le rendement de la séparation du béryllium. Nous avons utilisé une méthode simple avec des étapes chimiques très limitées (à savoir l'évaporation) et des acides concentrés (en utilisant des bêcheurs en téflon) pour empêcher toute adsorption de  $^7\text{Be}$  sur les bêcheurs. Nous avons supposé que 100 % du  $^7\text{Be}$  étaient transférés dans la boîte de comptage. La comparaison avec la mesure directe permet de valider cette hypothèse.

### 7.2.2 Quantification de l'activité $^7\text{Be}$ dans les échantillons d'eau

Comme tout les radioéléments émetteurs de rayonnement gamma, le  $^7\text{Be}$  émet à une énergie spécifique avec une certaine intensité. La spectrométrie gamma permet de détecter et quantifier le  $^7\text{Be}$  à la raie d'émission de 477,6 KeV avec une intensité de 10,52 %. Les analyses ont duré de 1 à 5 jours selon les échantillons afin d'obtenir des statistiques de comptage satisfaisantes. Les spectres gamma pour le détecteur semi-planaire obtenus pour les 3 aliquotes évaporés sont présentés sur la figure 7.3.

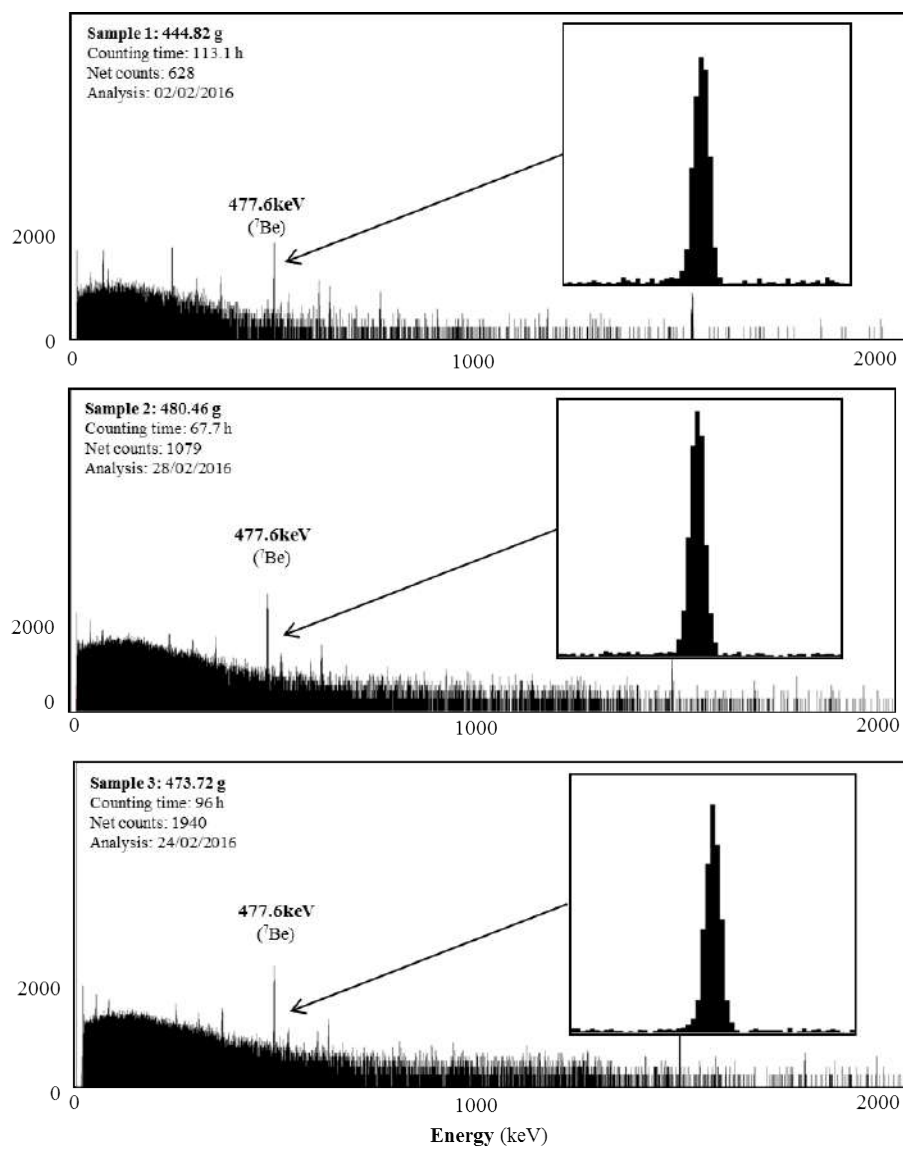


FIGURE 7.3 – Spectres gamma du détecteur semi-planaire (30-2000 keV) obtenus pour les 3 triplicats évaporé (nombre de coups vs énergie en keV)

### 7.2.2.1 Efficacité pour le $^7\text{Be}$

La quantification des activités de  $^7\text{Be}$  nécessite de connaître l'efficacité du détecteur à 477,6 keV. L'absence de matériel de référence pour le  $^7\text{Be}$  ne nous permet pas de déterminer directement l'efficacité à la raie gamma 477,6 keV. Cette efficacité est ainsi déterminée à partir de la courbe d'efficacité obtenue à partir des différents matériaux de référence analysés à l'aide du spectromètre à rayons gamma (figures 7.4 et 7.5). Ces matériaux de références et les radionucléides contenus dans ces matériaux sont reportés dans le tableau 7.1.

TABLEAU 7.1 – Matériaux de référence utilisés pour calibrer les détecteurs

Standards	Radionucléides
RGU1	$^{234}\text{Th}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{214}\text{Bi}$ , $^{214}\text{Pb}$ , $^{210}\text{Pb}$
RGTH1	$^{228}\text{Ac}$ , $^{228}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Th}$ , $^{212}\text{Pb}$ , $^{208}\text{Tl}$ ,
IRSN135L300	$^{60}\text{Co}$ , $^{109}\text{Cd}$ , $^{134}\text{Cs}$ , $^{137}\text{Cs}$

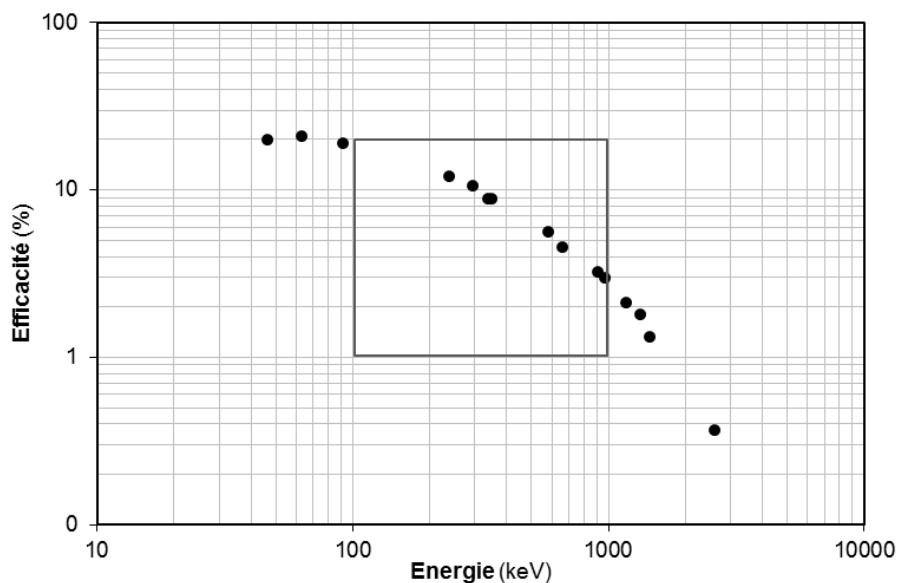


FIGURE 7.4 – Courbe d'efficacité de détection pour le détecteur semi-plantaire pour la géométrie «small»

L'efficacité à 477,6 keV est déterminée à partir de la régression linéaire entre 200 et 1000 keV (figure 7.5;  $r = 0,996$ ). Par exemple, le rendement à 477,6 keV ainsi obtenu pour la géométrie «small» (détecteur semi-planaire) est de 6,315 % (figure 7.5). Compte tenu de l'intensité des émissions du  $^7\text{Be}$  à 477,6 keV (10,52 %), cela donne un rendement global de 0,664 % qui est utilisé pour déterminer les activités  $^7\text{Be}$  dans les échantillons pour le détecteur semi-plan et la géométrie "small".

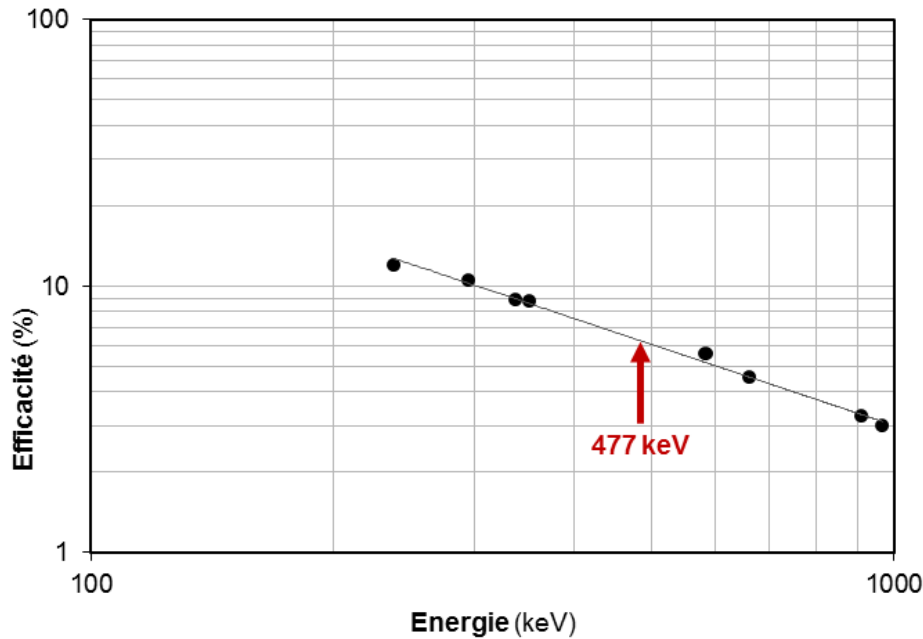


FIGURE 7.5 – Détermination de l'efficacité de détection à 477,6 keV ( $^7\text{Be}$ ) en utilisant la courbe d'efficacité (détecteur semi-planaire; géométrie «Small»).

Les activités de  $^7\text{Be}$  ont été corrigées pour la décroissance radioactive entre la date d'échantillonnage (19.01.2016 à 12h00 GMT) et l'analyse des échantillons (à la moitié du temps de comptage).

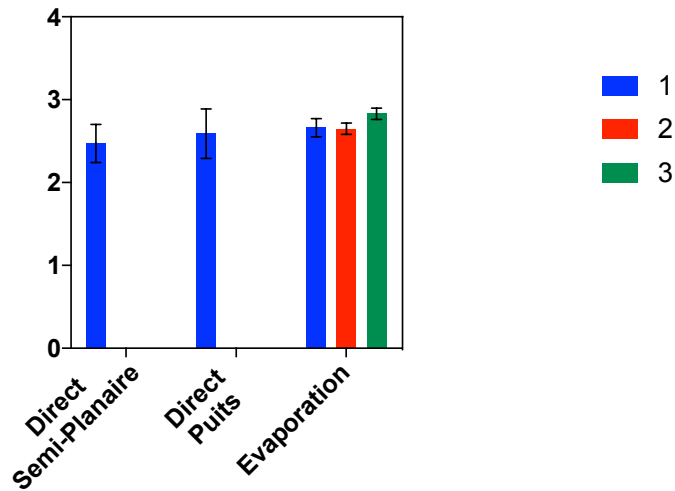
### 7.2.3 Résultats

Les activités du  $^7\text{Be}$  déterminées dans le premier aliquote (analyse directe ou après évaporation des échantillons) ainsi dans les 3 aliquotes évaporées sont rapportées dans le tableau 7.2 et la figure 7.6. Les erreurs reportées dans le tableau 7.2 sont les erreurs associées aux statistiques de comptage (1SD). Les erreurs sont plus importantes pour la mesure directe que pour les mesures après pré-concentration par évaporation (tableau 7.2 et la figure 7.6).

Les 3 aliquotes mesurées par la méthode directe et après évaporation montrent des activités similaires. Les activités moyennes de  $^7\text{Be}$  des échantillons évaporés sont de  $2,71 \pm 0,08 \text{ Bq kg}^{-1}$ .

TABLEAU 7.2 – Activité de  $^7\text{Be}$  déterminée dans 3 aliquotes évaporées de l'échantillon d'eau

ID	Détecteurs Géométrie	Analyses	Poid (g)	Date Analyse	dt (d)	Temps de comptage (h)	Coups nets	$^7\text{Be}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	SD ( $1\sigma$ )
1	Semi-planaire Large	Direct	47.65	29/01/2016 16 :47	10.2	26.46	179	2.47	0.23
1	Puits Large	Direct	5.58	30/01/2016 1 :39	10.6	96	113	2.59	0.3
1	Semi-planaire Small	Evap.	444.82	02/02/2016 00 :44	13.53	113.13	628	2.66	0.11
2	Semi-planaire Small	Evap.	480.46	28/02/2016 00 :40	39.53	67.72	1079	2.65	0.07
3	Semi-planaire Small	Evap.	473.72	24/02/2016 00 :38	35.53	96	1940	2.83	0.07

FIGURE 7.6 – Activités de  $^7\text{Be}$  rapportées par le LEGOS pour les 3 aliquotes échantillons de d'eau avec les erreurs associées (1SD)

### 7.2.3.1 Intercomparaison entre laboratoires

Dans cet exercice, nous rapportons les activités déterminées après évaporation. Seules les activités issues de la méthode "pré-concentration par évaporation" ont été reportées ici avec une moyenne de  $2,71 \pm 0,08 \text{ Bq kg}^{-1}$ . Les activités de  $^7\text{Be}$  des différents laboratoires varient entre 2,13 et 2,87  $\text{Bq kg}^{-1}$  (figure 7.7). Les laboratoires ont utilisé différentes méthodes de pré-concentration tels que la co-précipitation ou des fibres imprégnées de fer sauf l'IUP Bremen qui a effectué des mesures directes. Tous les laboratoires utilisant une pré-concentration rapportent des répétabilités comparables d'en moyenne 3,7 % (1SD) (figure 7.7). La mesure directe (IUP Bremen) a donné lieu à des incertitudes plus élevées dues à des taux de comptage inférieurs, en moyenne de 13 %.



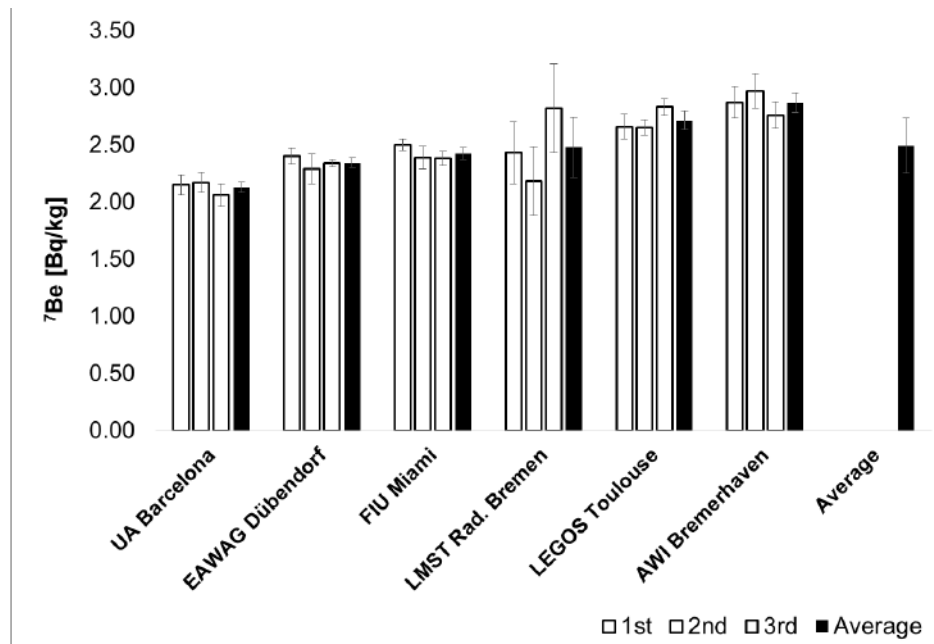


FIGURE 7.7 – Résultats pour les répliqués de l'échantillon d'eau (barres ouvertes) avec une incertitude (1SD) calculée à partir de la statistique de comptage et des étalonnages fournis par les laboratoires respectifs; la moyenne avec l'incertitude (1SD) des trois répliqués des laboratoires respectifs (barres remplies) et enfin la moyenne globale de l'incertitude des six laboratoires. (Geibert et al. in prep)

En raison du faible nombre de laboratoires et de l'absence de valeurs aberrantes évidentes, aucune analyse statistique approfondie n'a été effectuée sur ces résultats. Cependant, les résultats des différents laboratoires peuvent être jugés comme en accord les uns avec les autres.

#### 7.2.4 Conclusion

Ce travail permet de montrer que :

- L'analyse directe des échantillons peut être effectuée à l'aide des détecteurs gamma à faible bruit de fond au LAFARA. Cependant, l'échantillon était relativement concentré (échantillon de neige) contrairement à des échantillons d'eau de mer. L'avantage de l'analyse directe est qu'aucune étape chimique n'est requise. Cependant, seuls des volumes relativement faibles sont analysés (par exemple, 5,6 g placés dans le détecteur de type puits et 47,7 g dans le détecteur de type semi-plan). Les activités quantifiées sont faibles car aucune étape de pré-concentration n'est effectuée. Les incertitudes de mesure sont donc supérieures à celles obtenues après une pré-concentration.
- La détermination des activités de  $^7\text{Be}$  en utilisant la spectrométrie gamma dans des échantillons liquides tels que des échantillons d'eau peuvent aussi être facilement effectués après une simple évaporation des échantillons. L'évaporation permet de réduire le volume de

l'échantillon et de pré-concentrer les radionucléides tels que le  $^7\text{Be}$ . Cette méthode permet donc une détermination rapide des activités de  $^7\text{Be}$ . En pré-concentrant les échantillons, les activités peuvent être déterminées avec plus de précision (plus de coups). De plus, cette méthode présente l'avantage de limiter les étapes liées aux pré-concentrations chimiques. La comparaison avec des méthodes plus conventionnelles (co-précipitation Fe) est importante et a permis de valider cette méthode.

- L'accord entre les laboratoires participant à l'exercice est satisfaisant (écarts types entre les moyennes des différents laboratoires de seulement 9,6 %). Il subsiste une légère différence entre les laboratoires qui peut être causée par des incertitudes dans la détermination de l'efficacité de détecteurs du  $^7\text{Be}$  à 477,6 keV du fait qu'il n'existe pas de matériaux de référence.

### 7.3 Intercomparaison LEGOS- UAB ( $^7\text{Be}$ - GEOVIDE)

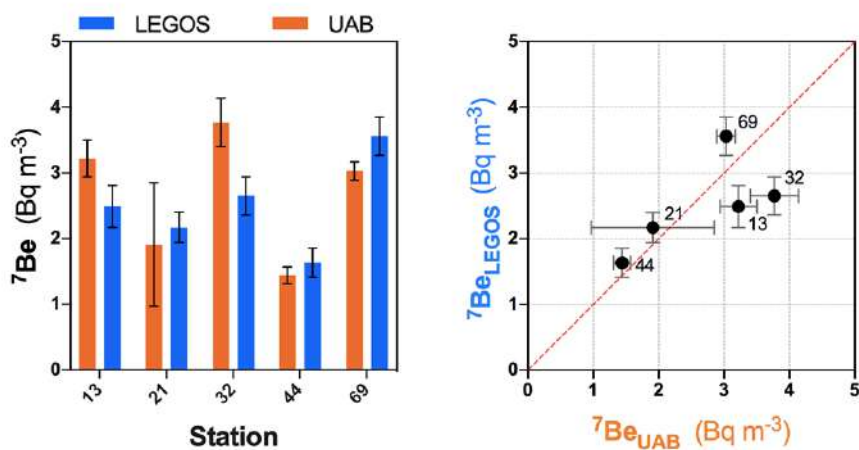
Lors de la campagne GEOVIDE, l'UAB a prélevé des échantillons d'eau de mer en surface et subsurface (de 5 m à 150 m). Ces échantillons ont ensuite été pré-concentrés par co-précipitation par l'équipe de l'UAB à bord du N/O Pourquoi Pas? et analysés une première fois à l'UAB. Ces étapes sont décrites par Shelley et al. (2017).

Certains échantillons n'ont pas pu être analysés pour le  $^7\text{Be}$  à l'Université Autonome de Barcelone (UAB), car les activités mesurées étaient sous la limite de détection. En effet, les activités  $^7\text{Be}$  sont faibles dans l'océan et diminuent vite avec la profondeur. Les échantillons sous la limite de détection et 5 autres échantillons ont été analysés au LAFARA (tableau 7.3) afin d'obtenir des données supplémentaires et d'intercomparer les deux laboratoires, respectivement. En effet, les faibles bruits de fond des spectromètres du laboratoire souterrain LAFARA ont permis de détecter et quantifier les faibles activités de  $^7\text{Be}$  dans des échantillons profonds (tableau 7.3).

Ces échantillons présentent des activités comprises entre 1.44 et 3.56 Bq m<sup>-3</sup> (figure 7.8). Les activités déterminées aux stations 21 et 44 sont égales aux erreurs près. Les activités mesurées aux stations 13, 32 et 69 sont légèrement différentes (à 1SD) mais cela reste acceptable. Pour conclure, les mesures effectuées dans les deux laboratoires sont en relativement bon accord (figure 7.8).

TABLEAU 7.3 – Comparaison des activités du  $^7\text{Be}$  total dans les échantillons de la campagne GEOVIDE. (BDL= en dessous de la limite de détection)

Station	Depth m	$^7\text{Be}_t$ $\text{Bq m}^{-3}$	
		UAB	LAFARA
13	5	2.54 ± 0.43	
13	25	3.22 ± 0.28	2.49 ± 0.32
13	70	BDL	1.03 ± 0.15
21	5	2.41 ± 0.30	
21	15	2.02 ± 0.24	
21	70	1.91 ± 0.94	2.17 ± 0.23
32	5	3.56 ± 0.36	
32	20	3.77 ± 0.37	2.65 ± 0.29
32	150	BDL	0.80 ± 0.17
38	5	2.53 ± 0.31	
38	20	3.19 ± 0.47	
38	100	BDL	BDL
44	5	2.08 ± 0.34	
44	20	1.44 ± 0.13	1.63 ± 0.22
44	70	BDL	BDL
60	5	3.25 ± 0.31	
60	20	1.73 ± 0.24	
60	70	BDL	0.89 ± 0.12
60	150	BDL	0.67 ± 0.12
69	5	3.04 ± 0.38	
69	20	3.03 ± 0.14	3.56 ± 0.29
69	70	0	0.71 ± 0.12
77	5	3.53 ± 0.29	
77	20	BDL	1.86 ± 0.14
77	70	BDL	1.39 ± 0.11

FIGURE 7.8 – Comparaison entre les activités de  $^7\text{Be}$  déterminées par le LEGOS et l'UAB à différentes stations de la campagne GEOVIDE (erreur 1SD; incertitude liée à la statistique de mesure).

## 7.4 Importance du pool de $^7\text{Be}$ particulaire

Pour utiliser le  $^7\text{Be}$  de façon plus précise comme traceur de processus océanographiques physiques, il faut comprendre dans quelle mesure les activités de  $^7\text{Be}$  pourraient être affectées par les interactions avec des particules. Les interactions des radionucléides entre les phases particulaire et dissoute sont a priori des processus réversibles. La fraction particulaire est souvent considérée comme négligeable par rapport à la fraction dissoute. Nous avons donc voulu tester cette hypothèse. En effet, peu d'études rapportent des activités de  $^7\text{Be}$  dans la fraction particulaire ( $^7\text{Be}_p$ ). Lors de la campagne GEOVIDE, l'UAB était en charge de la mesure du  $^7\text{Be}$  total ( $^7\text{Be}_t$ ). Le déploiement des pompes *in-situ* a permis de récolter les particules en suspension aux profondeurs correspondantes. Grâce aux spectromètres bas bruit de fond du LAFARA, les activités de  $^7\text{Be}_p$  ont pu être quantifiées directement dans les filtres de ces pompes afin d'évaluer la contribution de la fraction particulaire aux activités de  $^7\text{Be}$  total ( $^7\text{Be}_t$ ).

Les activités de  $^7\text{Be}_p$  sont faibles et varient entre 0,04 et 1,15 Bq m<sup>-3</sup> (tableau 7.4). La proportion de  $^7\text{Be}_p$  dans le  $^7\text{Be}_t$  varie de 1 % à 66 % et sont en moyenne de 14 %  $\pm$  13 % (n=10, 1SD; tableau 7.4).

A la demande du LEGOS, lors de la campagne GEOVIDE, l'UAB a récolté trois échantillons filtrés en plus de leur échantillonnage du  $^7\text{Be}_t$  habituel. L'UAB a pré-concentré par co-précipitation et mesuré ces trois échantillons afin d'obtenir des valeurs de  $^7\text{Be}$  dissous ( $^7\text{Be}_d$ ). Pour deux de ces échantillons, les activités du  $^7\text{Be}$  total ( $^7\text{Be}_t$ ), dissous ( $^7\text{Be}_d$ ) et particulaire ( $^7\text{Be}_p$ ) sont disponibles (Station 69 et 77). À la station 32,  $^7\text{Be}_p$  n'a pas pu être déterminé. Cette station a été échantillonnée bien plus tôt que les stations 69 et 77. Le temps écoulé entre l'échantillonnage et l'analyse est important et rend la détection du  $^7\text{Be}$  plus difficile en raison de son temps demi-vie court.

Le  $^7\text{Be}_d$  peut être calculé ( $^7\text{Be}_{d-calc}$ ) à partir de la différence entre le  $^7\text{Be}$  total (déterminé par l'UAB) et particulaire (déterminé au LEGOS) ( $^7\text{Be}_t - ^7\text{Be}_p$ ). Le  $^7\text{Be}_{d-calc}$  est ensuite comparé au  $^7\text{Be}_d$  (déterminé par l'UAB) (figure 7.9).

Les activités de  $^7\text{Be}_d$  mesurées ( $^7\text{Be}_d$ ) et calculées ( $^7\text{Be}_t - ^7\text{Be}_p$ ) sont en accord aux barres d'erreurs près pour ces deux échantillons (figure 7.9). Le  $^7\text{Be}_d$  est bien équivalent à la différence entre le  $^7\text{Be}_t$  et  $^7\text{Be}_p$  (figure 7.9).

TABLEAU 7.4 – Comparaison des activités du  $^7\text{Be}$  total, dissous et particulaire lors de la campagne GEOVIDE. La proportion de la phase particulaire dans la phase totale et les coefficients de partition ( $K_d$ ) sont reportés. (BDL = Sous la limite de détection)

Station	Depth (m)	$^7\text{Be}_t$ ( $\text{Bq m}^{-3}$ )	$^7\text{Be}_p$ ( $\text{Bq m}^{-3}$ )	$^7\text{Be}_d$ ( $\text{Bq m}^{-3}$ )	$^7\text{Be}_{d-calc}$ ( $\text{Bq m}^{-3}$ )	Proportion Particulaire (%)	$K_d$ ( $10^{-2}$ )
1	5	5.88±0.48	0.07±0.02		5.81±0.5	1.21±0.35	1.22±0.36
1	15	3.85±0.55					
1	50	1.6±0.35					
13	5	2.54±0.43	BDL				
13	25	2.85±0.3					
13	70	1.03±0.15					
21	5	2.41±0.3	BDL				
21	15	2.02±0.24					
21	70	2.04±0.58					
32	5	3.56±0.36	BDL	2.35±0.2			
32	20	3.21±0.33					
32	150	0.8±0.17					
38	5	2.53±0.31	0.05±0.01		2.48±0.32	1.99±0.46	2.03±0.48
38	20	3.19±0.47					
38	100						
44	5	2.08±0.34	0.14±0.03		1.95±0.37	6.67±1.81	7.14±2.05
44	20	1.44±0.17					
44	40		0.02±0.01				
44	70						
44	80		BDL				
44	150		BDL				
44	300		BDL				
60	5	3.25±0.31	0.21±0.02		3.04±0.33	6.33±0.87	6.76±1.00
60	20	1.73±0.24	1.15±0.05		0.59±0.29	66.15±9.66	195.42±96.18
60	70		0.31±0.02		0.58±0.13		
60	150		0.12±0.02		0.55±0.14		
69	5	3.04±0.38	0.19±0.01	2.2±0.23	2.84±0.38	6.36±0.85	8.8±0.98
69	20	3.3±0.21	0.83±0.03		2.21±0.29	25.08±2.96	37.47±5.58
69	30		0.04±0.01				
69	60						
69	70	0.71±0.12	BDL		0.62±0.13	13.68±2.77	15.85±3.75
69	100						
77	5	3.53±0.29	0.08±0.01	3.37±0.3	3.46±0.3	2.2±0.34	2.3±0.35
77	10		0.21±0.02				
77	20	1.86±0.14					
77	45		0.07±0				
77	70	1.39±0.11	0.08±0.01		1.31±0.12	5.76±0.85	6.29±0.92
77	149		0.04±0				
77	200		BDL				

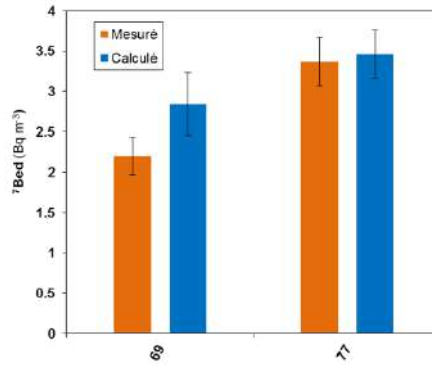


FIGURE 7.9 – Comparaison entre les activités  ${}^7\text{Be}_d$  mesurées et calculées pour deux échantillons

Grâce aux analyses réalisées à la fois dans la fraction dissoute et particulaire, nous pouvons évaluer la réactivité des nucléides par rapport aux particules grâce au coefficient de partition,  $k_d$  défini comme :

$$k_d = \frac{{}^7\text{Be}_p}{{}^7\text{Be}_{d-calc}} \times 100 \quad (7.1)$$

L'analyse des particules en suspension suggère que le  ${}^7\text{Be}$  peut s'adsorber sur les particules. Cependant, cela reste négligeable (proportion de particulaire inférieur à 10 %) dans la majorité des cas.

## 7.5 Comparaison des efficacités d'extraction : ${}^7\text{Be}$ , ${}^{226}\text{Ra}$ et ${}^{227}\text{Ac}$

Lors des analyses réalisées par spectrométrie gamma dans les projets précédents, le  ${}^7\text{Be}$  a été détecté sur des fibres et des cartouches Mn. Dans le cadre du projet GEOVIDE, nous avons donc cherché à estimer l'efficacité d'extraction des fibres et des cartouches Mn pour le  ${}^7\text{Be}$ . Les activités de  ${}^7\text{Be}$  déterminées lors de la campagne GEOVIDE à partir de la méthode de co-précipitation par les hydroxydes de fer (UAB) sont corrigées d'un rendement d'extraction au moyen d'un spike de  ${}^9\text{Be}$ . Cette méthode sert donc de référence. On considère ici que les activités  ${}^7\text{Be}$  mesurées grâce à cette méthode représentent 100% du  ${}^7\text{Be}$  pour ces échantillons. Les efficacités d'extraction des fibres et cartouches Mn (E) sont calculées à partir des activités mesurées par la méthode de co-précipitation par les hydroxydes de fer (UAB) ( $A_{Fe}$ ) et les activités déterminées par la méthode de pré-concentration avec les fibres Mn et les cartouches Mn ( $A_{Mn}$ ) (Équation (7.2) et figure 7.10).

$$E = \frac{A_{Mn}}{A_{Fe}} \quad (7.2)$$

Les activités de  $^7\text{Be}$  déterminées sur les fibres Mn et les cartouches Mn sont faibles comparées à celles obtenues par co-précipitations par les hydroxydes de fer (UAB). L'efficacité d'extraction des fibres Mn pour le  $^7\text{Be}$  n'est donc pas de 100 %.

Les efficacités d'extraction pour le  $^7\text{Be}$  varient de 2 % à 10 % avec une moyenne de  $6 \pm 3$  % (n=5; 1SD) pour les fibres Mn et varient de 3 % à 47 % avec une moyenne de  $17 \pm 15$  % (n=10; 1SD) pour les cartouches Mn (tableau 7.5; figure 7.10). Les faibles efficacités d'extraction pour le  $^7\text{Be}$  par les fibres Mn n'en fait donc pas une méthode de pré-concentration alternative à la méthode de co-précipitation du fer. En effet, les rendements sont faibles et variables rendant cette méthode peu fiable. Des fibres imprégnées de fer sont plus efficaces pour pré-concentrer le  $^7\text{Be}$  (Kadko and Olson, 1996, Krishnaswami et al., 1972).

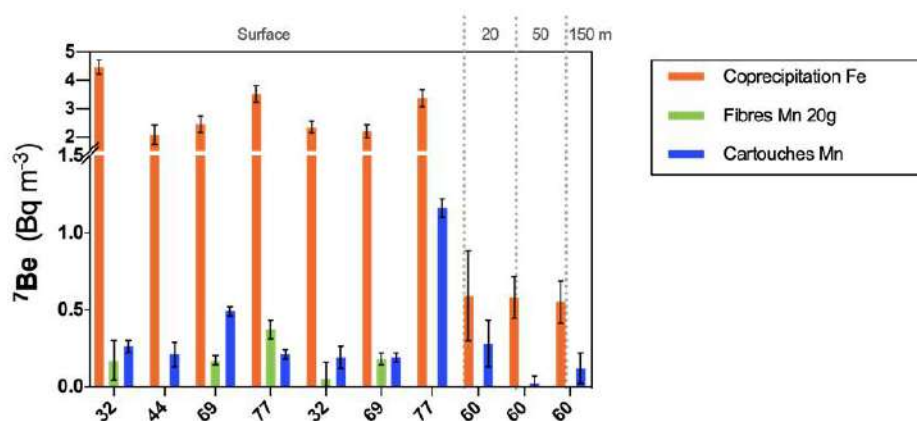


FIGURE 7.10 – Activités de  $^7\text{Be}$  déterminées à partir de différentes méthodes d'échantillonnage et de pré-concentration lors de la campagne GEOVIDE

TABLEAU 7.5 – Efficacité d'extraction du  $^7\text{Be}$  par les fibres Mn et cartouches Mn pour différents échantillons de la campagne GEOVIDE. Les activités reportées pour la co-précipitation sont corrigées du rendement d'extraction de la méthode. Aucune correction n'est effectuée pour les fibres et les cartouches Mn.

	Station	Depth (m)	Fibre Mn (%)	Cartouche Mn (%)
Total	32	5 m	$3.87 \pm 3.14$	$5.69 \pm 1.25$
	44	5 m		$9.92 \pm 5.25$
	69	5 m	$6.77 \pm 2.22$	$20.11 \pm 3.74$
	77	5 m	$10.38 \pm 2.61$	$5.91 \pm 1.28$
Dissolved	32	5 m	$2.21 \pm 4.88$	$8.19 \pm 3.47$
	69	5 m	$5.41 \pm 1.82$	$8.65 \pm 2.06$
	77	5 m		$34.52 \pm 4.91$
	60	20 m		$47.39 \pm 48.91$
	60	70 m		$3.23 \pm 9.45$
	60	150 m		$22.2 \pm 24.31$

De la même façon, les efficacités d'extraction des cartouches Mn pour le Ra de la campagne GEOVIDE sont déterminées en comparant les activités de  $^{226}\text{Ra}$  mesurées par émanation du radon sur les fibres, aux activités de  $^{226}\text{Ra}$  mesurées sur les cartouches Mn par spectrométrie gamma. Les efficacités d'extraction du  $^{226}\text{Ra}$  des cartouches Mn de sont  $60 \% \pm 16 \%$  ( $n=15$ ; 1SD; tableau 7.6).

TABLEAU 7.6 – Efficacité d'extraction des cartouches Mn pour le Ra de la campagne GEOVIDE

Station	Profondeur (m)	$^{226}\text{Ra}$ (dpm 100 L <sup>-1</sup> )				Efficacité d'extraction (%)
		Fibres Mn (Emanation Rn)		Cartouches Mn (Gamma)		
21	25	8.61	0.33	5.11	0.07	59 %
21	148	7.55	0.23	4.38	0.06	58 %
44	138	8.92	0.32	5.69	0.05	64 %
44	288	8.47	0.36	2.63	0.03	31 %
60	20	9.25	0.22	8.56	0.12	93 %
60	70	8.34	0.28	5.02	0.05	60 %
60	150	9.11	0.38	7.88	0.06	87 %
64	119	8.82	0.21	4.18	0.06	47 %
69	20	8.77	0.33	4.55	0.07	52 %
69	70	8.22	0.23	6.08	0.06	74 %
77	19	9.96	0.25	6.68	0.15	67 %
77	45	8.61	0.27	5.50	0.06	64 %
77	69	9.58	0.33	6.10	0.13	64 %
77	150	8.72	0.33	3.64	0.09	42 %
77	459	8.81	0.24	3.90	0.04	44 %
					Mean	60% ± 16%

Les efficacités d'extraction pour le  $^7\text{Be}$  sont faibles comparées aux efficacités d'extraction pour le  $^{226}\text{Ra}$  et l' $^{227}\text{Ac}$  dans le tableau 7.7 et dans la figure 7.11. En effet, pour la fibre Mn, on suppose que l'efficacité d'extraction est de 100 % pour le Ra et le Ac à des débits de filtration inférieurs à 1 L min<sup>-1</sup> (Moore and Reid (1973), van Beek et al. (2010), tableau 7.7). Les cartouches Mn de la campagne GEOVIDE ont des efficacités extractions de  $45 \pm 14 \%$  pour l'Ac et de  $60 \pm 16 \%$  pour le Ra. La différence d'efficacités d'extraction entre le  $^{226}\text{Ra}$ , l' $^{227}\text{Ac}$  et le  $^7\text{Be}$  montre qu'il est donc important d'estimer les efficacités d'extraction pour chaque radionucléide et que cette efficacité d'extraction pour un radionucléide ne peut pas être appliquée pour un autre radionucléide sans vérification au préalable.



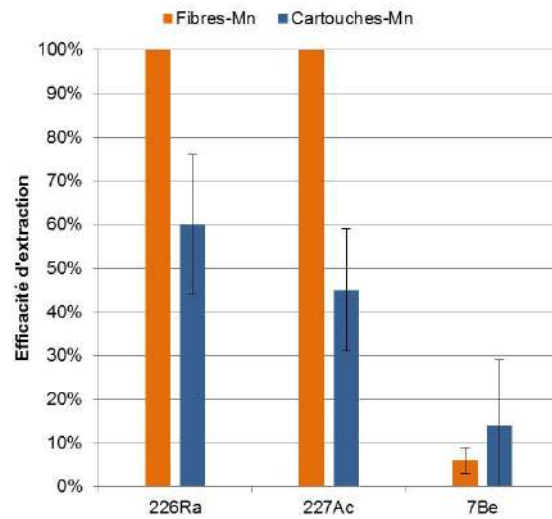


FIGURE 7.11 – Efficacités d'extraction pour le  $^{226}\text{Ra}$  et l'  $^{227}\text{Ac}$  des fibres Mn et des cartouches Mn utilisées lors de la campagne GEOVIDE.

TABLEAU 7.7 – Efficacités d'extraction pour le  $^{226}\text{Ra}$  et l'  $^{227}\text{Ac}$  des fibres Mn et des cartouches Mn utilisées lors de la campagne GEOVIDE.

	$^{226}\text{Ra}$	$^{227}\text{Ac}$	$^7\text{Be}$
Fibres-Mn	100 %	100 %	6 % ± 3 %
Cartouches-Mn	60 % ± 16 %	45 % ± 14 %	14 % ± 15 %

## Chapitre 8

# Conclusion et perspectives

### Sommaire

---

<b>8.1 Conclusion</b> .....	<b>158</b>
<b>8.2 Perspectives</b> .....	<b>161</b>

---

## 8.1 Conclusion

L'Océan Atlantique Nord joue un rôle important dans le système climatique mondial. Il permet le transport de la chaleur et agit en tant que puits de CO<sub>2</sub> (Pérez et al., 2013; Sabine et al., 2004; Seager et al., 2002). Les processus liés à la circulation thermohaline atlantique (AMOC) et à sa variabilité à long terme dans l'Atlantique Nord ont fait l'objet de recherches approfondies ces dernières décennies. Les études sont basées sur des observations et sur la modélisation des processus tels que les échanges de chaleur entre l'atmosphère et l'océan, les apports d'eau douce, les variations dans les processus de convection profonde, la formation des masses d'eau et sur le changement de l'intensité de l'AMOC (Kuhlbrodt et al., 2007; Rhein et al., 2011; Sarafanov et al., 2012).

C'est dans ce contexte qu'a eu lieu la campagne GEOVIDE dans l'Atlantique Nord. Cette campagne qui s'inscrit dans le contexte du programme international GEOTRACES a pour but de caractériser la distribution des TEIs dans cette région, ceci afin de mieux comprendre cette distribution (leurs sources, leurs puits, et leur évolution en fonction de la circulation et le mélange), mais également les paramètres qui contrôlent la production et l'export de matière dans cette région et le rôle des TEIs sur ces processus.

L'objectif général de cette thèse est l'étude le long de la section GEOVIDE de deux éléments radioactifs naturels le radium (Ra) et l'actinium (Ac) généralement utilisés en tant que traceurs du mélange vertical et de la circulation océanique.

Les principaux objectifs sont :

1. de construire des sections de radium-226 et d'actinium-227 afin d'étudier la distribution de ces éléments chimiques dans différents environnements tels que les marges (marges du Portugal et du Groenland), les zones de formation d'eau profonde (mer du Labrador), mais aussi dans différentes masses d'eaux (eaux profondes et eaux de surface).
2. de mieux comprendre le comportement chimique de ces deux traceurs et de mieux caractériser leurs sources et puits dans l'Atlantique Nord. Ces informations sont utiles pour mieux comprendre les cycles du radium et de l'actinium dans l'océan, afin de déterminer s'ils sont affectés uniquement par la circulation et le mélange de masses d'eaux (traceurs conservatifs) ou par d'autres processus physico-chimiques (agrégation, sédimentation, diffusion, dissolution, précipitation, adsorption) ou biologiques (photosynthèse, respiration).
3. d'utiliser ces deux traceurs pour caractériser des processus et estimer différents flux (diffusion des sédiments, dissolution des particules, coefficient de mélange vertical, ...). Les dif-

férentes périodes radioactives de ces deux traceurs permettent d'apporter des informations à différentes échelles de temps et d'espace (sources externes, cycles biogéochimiques, mélange vertical, circulation dans l'Atlantique Nord).

Premièrement, une section détaillée d'activités de  $^{226}\text{Ra}$  dissous associées aux concentrations de baryum dissous (Ba) a été construite et est présentée dans cette thèse. Le  $^{226}\text{Ra}$  et le Ba ont été largement utilisés comme traceurs des masses d'eau et du mélange océanique; l'étude de leur comportement chimique dans cette région est donc cruciale. Le comportement conservatif du rapport  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  est évalué par une analyse multiparamétrique optimale afin d'être utilisé comme chronomètre de la circulation globale. Les résultats montrent que les concentrations mesurées de  $^{226}\text{Ra}$  et de Ba peuvent être principalement expliquées par le mélange conservatif, notamment aux profondeurs intermédiaires, c'est-à-dire loin des interfaces océaniques.  $^{226}\text{Ra}$  et Ba peuvent ainsi être considérés comme des traceurs conservatifs du transport de masses d'eau dans l'océan intérieur et aux échelles spatiales considérées ici, à savoir de l'ordre de quelques milliers de kilomètres. Cependant, le  $^{226}\text{Ra}$  et le Ba ont montré des comportements non conservatifs et, parfois, des comportements découplés principalement aux interfaces des océans (fond marin, marges continentales et eaux de surface). Les concentrations élevées de  $^{226}\text{Ra}$  et Ba trouvées dans les eaux profondes du bassin ouest-européen suggèrent que les eaux profondes de l'Atlantique Nord-Est (Lower North East Atlantic Deep Water, NEADWL) accumulent du  $^{226}\text{Ra}$  et du Ba provenant de la diffusion des sédiments et/ou de la dissolution des particules pendant le transport. À l'inverse, dans les premiers 1500 m du bassin ouest-européen, les déficits en  $^{226}\text{Ra}$  et Ba s'expliquent probablement par leur incorporation dans des coquilles calcaires et siliceuses de plancton, ou dans la barytine ( $\text{BaSO}_4$ ) par des mécanismes de substitution ou d'adsorption. Enfin, du fait que le Ba et le  $^{226}\text{Ra}$  ont des sources différentes (principalement les sédiments profonds pour le  $^{226}\text{Ra}$  et les rivières pour le Ba), de forts découplages entre  $^{226}\text{Ra}$  et Ba ont été observés aux interfaces continent-océan. Cela est particulièrement vrai pour les stations peu profondes près des côtes du Groenland et de Terre-Neuve où les ratios  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  élevés en profondeur reflètent la diffusion du  $^{226}\text{Ra}$  des sédiments et les faibles rapports  $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$  en surface reflètent les apports de Ba associés aux eaux météoriques. Le calcul des flux de diffusion des sédiments et d'apport dus à la dissolution des particules suggère que les anomalies positives de  $^{226}\text{Ra}$  observées dans le bassin Ouest européen peuvent s'expliquer entièrement par le  $^{226}\text{Ra}$  qui diffuse hors des sédiments. Toutefois, il ne peut être exclu que la dissolution des particules qui chutent dans la colonne d'eau contribue également à l'enrichissement du  $^{226}\text{Ra}$ . En revanche, les anomalies positives de Ba peuvent s'expliquer soit par la diffusion du

Ba à partir des sédiments, soit par la dissolution des particules qui chutent, ou encore par une combinaison de ces deux processus.

Dans un deuxième temps, la distribution de l' $^{227}\text{Ac}$  dans l'Atlantique Nord a été étudiée le long de cette même section. L' $^{227}\text{Ac}$  est principalement libéré par les sédiments profonds. En raison de la faible abondance de l' $^{227}\text{Ac}$  dans l'eau de mer, l'analyse de ce radionucléide nécessite l'utilisation d'instruments sensibles et avec de faibles bruits de fond, ainsi que le prélèvement d'échantillons de grand volume. Dans ce travail, l'évaluation d'une technique de préconcentration in situ utilisant des cartouches imprégnées d'oxyde de manganèse est présentée. Les avantages de cette méthode sont le faible bruit de fond des détecteurs RaDeCC et la réduction des procédures chimiques par rapport aux autres techniques (Geibert et Vöge, 2008; Shaw et Moore, 2002). Un autre avantage de la méthode est qu'il est possible d'analyser les isotopes du radium et du thorium en même temps. Cependant, l'efficacité d'extraction du radium et du thorium lors de la préconcentration in situ est différente de l'efficacité d'extraction de l' $^{227}\text{Ac}$ . Cette étude montre que l' $^{227}\text{Ac}$  peut être détecté et quantifié avec précision en utilisant des cartouches de Mn montées sur des pompes in situ et en effectuant des mesures au moyen de RaDeCC. De plus, cette méthode permet d'observer clairement les variations d' $^{227}\text{Ac}$  dans l'océan Atlantique Nord, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour mieux exploiter les rapports  $^{227}\text{Ac}/^{231}\text{Pa}$  comme traceurs océaniques, notamment pour étudier le mélange en eau profonde.

Dans cette thèse, une des premières sections d' $^{227}\text{Ac}$  dans l'océan est rapportée et est comparée à la section de protactinium-231 dissous (père du  $^{227}\text{Ac}$ ). D'une part, la distribution de l' $^{227}\text{Ac}$  a permis de mettre en évidence l'équilibre avec son père le  $^{231}\text{Pa}$  au-dessus de 2000 m, suggérant qu'à ces profondeurs, l' $^{227}\text{Ac}$  provient de la désintégration du  $^{231}\text{Pa}$  dans la colonne d'eau et qu'il n'y a pas d'apport externe récent (< 100 ans). D'autre part, la distribution d' $^{227}\text{Ac}$  dans l'Atlantique Nord a mis en évidence des excès d' $^{227}\text{Ac}$  près du fond marin, reflétant la diffusion depuis les sédiments, comme cela a été montré par les études précédentes. C'est ainsi que l' $^{227}\text{Ac}$  est habituellement utilisé pour estimer des coefficients de diffusivité turbulente en faisant l'hypothèse que la diffusion à partir des sédiments est la seule source d' $^{227}\text{Ac}$  à la colonne d'eau. Cependant, une augmentation des activités d' $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$  avec la profondeur n'est pas observée à toutes les stations. Les profils verticaux ne peuvent pas toujours être expliqués uniquement par le mélange vertical qui transférerait de l' $^{227}\text{Ac}$  depuis les sédiments vers le haut de la colonne d'eau (mélange vertical 1D). En effet, d'autres sources ou puits d' $^{227}\text{Ac}$  ne peuvent être exclus (advection latérale; interaction avec les particules remises en suspension au niveau des couches néphéloïdes). Le comportement de l' $^{227}\text{Ac}$  se révèle donc être plus complexe que les études précédentes ne l'ont montré.

Dans le cadre de l'approche multi-traceurs du programme GEOTRACES, nous avons cherché à analyser un autre traceur, le  $^7\text{Be}$  dans la phase dissoute et dans la phase particulaire. Un exercice d'intercomparaison a permis de montrer que les différents laboratoires impliqués dans le programme GEOTRACES peuvent mesurer le  $^7\text{Be}$  dans des échantillons d'eau et sont en accord les uns avec les autres. Une deuxième intercomparaison a été menée avec des échantillons préparés et mesurés par l'Université de Barcelone. Ces échantillons ont ensuite été mesurés par le LEGOS afin de comparer différents laboratoires. Les mesures effectuées dans les deux laboratoires sont en bon accord. Finalement, les données récoltées lors de la campagne GEOVIDE ont permis de montrer que la proportion de  $^7\text{Be}$  particulaire dans le  $^7\text{Be}$  total n'est pas négligeable, contrairement à ce qui est généralement supposé. Enfin, ce travail a montré que la préconcentration du  $^7\text{Be}$  sur les fibres Mn ou des cartouches Mn n'est pas une alternative envisageable à la co-précipitation par oxydes/hydroxydes de Fer ou à la pré-concentration sur fibre imprégnée de fer, en raison des faibles rendements d'extraction des fibres et cartouches Mn, rendements qui sont de plus variables.

Dans un contexte plus général, ces deux sections de  $^{226}\text{Ra}$  et  $^{227}\text{Ac}$  complètent les différentes sections GEOTRACES dans l'Océan Atlantique. Ces jeux de données sont importants, car ils permettent une meilleure compréhension de la distribution de ces traceurs et de leurs comportements dans l'océan. Comme ils sont des traceurs, ils fournissent des informations utiles pour la compréhension de la distribution d'autres éléments chimiques et de processus biogéochimiques auxquels ils sont reliés. Ces données sont aussi importantes, car ajoutées aux données des différentes sections construites dans le cadre du programme GEOTRACES, elles pourront alimenter les modèles biogéochimiques globaux ainsi que pour les modèles de circulation dans cette région clé.

## 8.2 Perspectives

Ce travail de thèse a fourni des informations sur la distribution et le comportement du  $^{226}\text{Ra}$  (et sa relation avec le Ba) et de l'  $^{227}\text{Ac}$  dans la colonne d'eau en particulier dans l'Atlantique Nord. Ces résultats ouvrent de nombreuses perspectives de recherche autant d'un point de vue océanographique que méthodologique.

Premièrement, le comportement non conservatif du  $^{226}\text{Ra}$  et Ba dans l'océan — qui conduisent parfois à des fractionnements entre le  $^{226}\text{Ra}$  et Ba — et les processus responsables de ces fractionnements sont mal connus et restent importants à déterminer pour mieux contraindre le rapport

$^{226}\text{Ra}$  /Ba. Ce sujet sera le cœur du postdoctorat que je réaliserai au Woods Hole Oceanographic Institution (Woods Hole, USA) sous la supervision de Matt Charette. Le but sera de déterminer si le  $^{226}\text{Ra}$  et Ba ont un comportement non conservatif dans l'Océan Pacifique le long de la section GEOTRACES GP15 (Alaska-Tahiti). Ces fractionnements entre Ra et Ba ont aussi d'importantes implications pour la datation des échantillons de sédiments marins de l'Holocène à l'aide du  $^{226}\text{Ra}$ . En effet, le Ba peut être substitué par le  $^{226}\text{Ra}$  lors de la formation de la barytine ( $\text{BaSO}_4$ ) ou dans les coquilles calcaires. Cette méthode de datation repose sur la connaissance du rapport initial  $^{226}\text{Ra}$  /Ba incorporé dans les minéraux ou les coquilles. Des données préliminaires provenant de l'Océan Pacifique Nord-Ouest et de mes propres recherches dans l'Atlantique Nord suggèrent que le  $^{226}\text{Ra}$  et Ba sont fractionnés dans l'océan de surface, ce qui remet en question l'une des hypothèses clés de la technique de datation. Cependant, les processus responsables de ce fractionnement ne sont pas connus à l'heure actuelle. La campagne GP15 a rencontré une variété de processus océanographiques entre l'Alaska et Tahiti qui pourraient conduire le  $^{226}\text{Ra}$  et Ba à fractionner : retrait dû aux interactions avec la pompe biologique via la reminéralisation (qui permet la formation de la barytine), apports des rivières alimentées par les glaciers, décharges d'eau souterraine, échanges benthiques et échanges avec les fluides hydrothermaux à haute température.

Deuxièmement, les travaux de cette thèse ont montré que l'utilisation de l'  $^{227}\text{Ac}$  comme traceur de mélange profond sur des échelles de temps allant de quelques années à plusieurs décennies est plus complexe qu'attendu. Cependant, de nombreux groupes se penchent à nouveau sur la mesure et l'utilisation de l'  $^{227}\text{Ac}$  comme traceurs du mélange vertical. De nouvelles données permettront de mieux documenter sa distribution, ses puits et sources, ainsi que son comportement dans l'océan. Cela permettra aussi de contraindre son utilisation en tant que traceur du mélange vertical profond, en particulier en association avec d'autres radionucléides tels que le  $^{228}\text{Ra}$  ou le  $^{231}\text{Pa}$ .

Enfin, d'un point de vue méthodologique, ces travaux ouvrent de nouvelles perspectives en particulier dans le cadre du programme GEOTRACES.

Un premier aspect concerne les cartouches Mn utilisées pour la préconcentration des radioéléments, en particulier les isotopes du Ra et de l'  $^{227}\text{Ac}$ . On observe des différences dans les efficacités d'extraction des cartouches Mn entre différentes campagnes du programme GEOTRACES. Cela est vraisemblablement dû à l'absence d'homogénéisation entre les protocoles des différents laboratoires, que ce soit au niveau des protocoles de préparation des cartouches Mn (différents types de cartouches Mn utilisées; différentes tailles, etc.) ou de l'utilisation même de ces cartouches Mn (différentes tailles de porte-cartouches; différentes pompes in situ; différents débits de filtration,

etc.).

Un travail de comparaison des cartouches Mn (préparation, taille, et rendements de fixation) permettrait d'élaborer un protocole de préparation, d'échantillonnage et de mesure unique qui serait commun à tous les laboratoires. Ensuite, des exercices d'intercomparaison de l'Ac seraient importants afin d'assurer une qualité analytique constante et permettraient de s'assurer de la qualité des données.









# Bibliographie

- Airey, P., Hinton, T., and Twining, J. (2012). Chapter 1 - The Scientific Basis. In Twining, J. R., editor, *Radioactivity in the Environment*, volume 18 of *Tropical Radioecology*, pages 1–57. Elsevier. [24](#)
- Anderson, R. F., Bacon, M. P., and Brewer, P. G. (1983). Removal of <sup>230</sup>Th and <sup>231</sup>Pa at ocean margins. *Earth and Planetary Science Letters*, 66(Supplement C) :73–90. [22](#)
- Andrews, J. E., Hartin, C., and Buesseler, K. O. (2008). <sup>7</sup>Be analyses in seawater by low background gamma-spectroscopy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 277(1) :253–259. [25](#), [140](#)
- Bejannin, S., van Beek, P., Stieglitz, T., Souhaut, M., and Tamborski, J. (2017). Combining airborne thermal infrared images and radium isotopes to study submarine groundwater discharge along the French Mediterranean coastline. *Journal of Hydrology : Regional Studies*, 13 :72–90. [20](#)
- Benetti, M., Reverdin, G., Pierre, C., Khatiwala, S., Tournadre, B., Olafsdottir, S., and Naamar, A. (2016). Variability of sea ice melt and meteoric water input in the surface Labrador Current off Newfoundland : FRESHWATER INPUT IN THE LABRADOR CURRENT. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 121(4) :2841–2855. [42](#)
- Berger, W., Smetacek, V., and Wefer, G. (1989). Ocean productivity and paleoproductivity - An overview. *Productivity of the ocean : present and past.*, 44 :1–34. [38](#)
- Biscaye, P. E. and Eitrem, S. L. (1977). Suspended particulate loads and transports in the nepheloid layer of the abyssal Atlantic Ocean. *Marine Geology*, 23(1) :155–172. [41](#)
- Bissolli, P., Diamond, H. J., Dunn, R. J. H., Ganter, C., Gobron, N., Jeffries, M. O., Blunden, J., Arndt, D. S., Hartfield, G., Johnson, G. C., Li, T., Mekonnen, A., Osborne, E., Richter-Menge, J. A., Sánchez-Lugo, A., Scambos, T. A., Iii, C. J. S., Stammerjohn, S., Stanitski, D. M., and Willett, K. M. (2017). STATE OF THE CLIMATE IN 2017. page 332. [2](#)

- Broecker, W., Cromwell, J., and Li, Y. (1968). Rates of vertical eddy diffusion near the ocean floor based on measurements of the distribution of excess  $^{222}\text{Rn}$ . *Earth and Planetary Science Letters*, 5 :101–105. [23](#)
- Broecker, W. S. (1991). The Great Ocean Conveyor. *Oceanography*, 4(2) :79–89. [21](#)
- Broecker, W. S. and Peng, T.-H. (1982). Tracers in the Sea. *Lamont-Doherty Geological Observatory Columbia University*, 2543 :125–159. [21](#)
- Bury, S., Boyd, P., Preston, T., Savidge, G., and Owens, N. (2001). Size-fractionated primary production and nitrogen uptake during a North Atlantic phytoplankton bloom : implications for carbon export estimates. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 48(3) :689–720. [30](#)
- Böning, C. W., Scheinert, M., Dengg, J., Biastoch, A., and Funk, A. (2006). Decadal variability of subpolar gyre transport and its reverberation in the North Atlantic overturning. *Geophysical Research Letters*, 33(21). [28](#)
- Canário, J., Vale, C., and Caetano, M. (2005). Distribution of monomethylmercury and mercury in surface sediments of the Tagus Estuary (Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 50(10) :1142–1145. [42](#)
- Carvalho, F. P. (1995).  $^{210}\text{pb}$  and  $^{210}\text{po}$  in sediments and suspended matter in the Tagus estuary, Portugal. Local enhancement of natural levels by wastes from phosphate ore processing industry. *Science of The Total Environment*, 159(2) :201–214. [42](#)
- Charette, M. A., Dulaiova, H., Gonnee, M. E., Henderson, P. B., Moore, W. S., Scholten, J. C., and Pham, M. (2012). GEOTRACES radium isotopes interlaboratory comparison experiment. *Limnology and Oceanography : Methods*, 10(6) :451–463. [140](#)
- Charette, M. A., Gonnee, 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. [20](#)
- 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*, 177, Part 1 :184–195. [x](#), [20](#), [21](#), [22](#)

- Charette, M. A., Splivallo, R., Herbold, C., Bollinger, M. S., and Moore, W. S. (2003). Salt marsh submarine groundwater discharge as traced by radium isotopes. *Marine Chemistry*, 84(1) :113–121. [20](#)
- Cochran, J. K. and Krishnaswami, S. (1980). Radium, thorium, uranium, and <sup>210</sup>Pb in deep-sea sediments and sediment pore waters from the North Equatorial Pacific. *American Journal of Science*, 280 :849–889. [21](#)
- Cotté-Krief, M.-H., Guieu, C., Thomas, A. J., and Martin, J.-M. (2000). Sources of Cd, Cu, Ni and Zn in Portuguese coastal waters. *Marine Chemistry*, 71(3-4) :199–214. [42](#)
- Cámara-Mor, P., Masqué, P., García-Orellana, J., Kern, S., Cochran, J. K., and Hanfland, C. (2011). Beryllium 7 measured under water beneath ice during POLARSTERN cruise ARK-XXII/2. *In supplement to : Cámara-Mor, P et al. (2011) : Interception of atmospheric fluxes by Arctic sea ice : Evidence from cosmogenic <sup>7</sup>Be. Journal of Geophysical Research-Oceans*, 116, C12041, doi :10.1029/2010JC006847. [25](#), [63](#), [140](#)
- Daniault, N., Mercier, H., Lherminier, P., Sarafanov, A., Falina, A., Zunino, P., Pérez, F. F., Ríos, A. F., Ferron, B., Huck, T., Thierry, V., and Gladyshev, S. (2016). The northern North Atlantic Ocean mean circulation in the early 21st century. *Progress in Oceanography*, 146 :142–158. [xi](#), [35](#), [36](#), [37](#)
- Deng, F., Henderson, G. M., Castrillejo, M., and Perez, F. F. (2018). Evolution of <sup>231</sup>Pa and <sup>230</sup>Th in overflow waters of the North Atlantic. *Biogeosciences Discuss.*, 2018 :1–24. [41](#)
- Duce, R. A., LaRoche, J., Altieri, K., Arrigo, K. R., Baker, A. R., Capone, D. G., Cornell, S., Dentener, F., Galloway, J., Ganeshram, R. S., Geider, R. J., Jickells, T., Kuypers, M. M., Langlois, R., Liss, P. S., Liu, S. M., Middelburg, J. J., Moore, C. M., Nickovic, S., Oschlies, A., Pedersen, T., Prospero, J., Schlitzer, R., Seitzinger, S., Sorensen, L. L., Uematsu, M., Ulloa, O., Voss, M., Ward, B., and Zamora, L. (2008). Impacts of Atmospheric Anthropogenic Nitrogen on the Open Ocean. *Science*, 320(5878) :893–897. [30](#)
- Dutkiewicz, S., Follows, M., Marshall, J., and Gregg, W. W. (2001). Interannual variability of phytoplankton abundances in the North Atlantic. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 48(10) :2323–2344. [38](#)
- Falina, A., Sarafanov, A., Mercier, H., Lherminier, P., Sokov, A., and Daniault, N. (2012). On the Cascading of Dense Shelf Waters in the Irminger Sea. *Journal of Physical Oceanography*, 42(12) :2254–2267. [36](#)

- Figueres, G., Martin, J., Meybeck, M., and Seyler, P. (1985). A comparative study of mercury contamination in the Tagus estuary (Portugal) and major French estuaries (Gironde, Loire, Rhône). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 20(2) :183–203. [42](#)
- Freydier, R., Dupre, B., and Polve, M. (1995). Analyses by inductively coupled plasma mass spectrometry of Ba concentrations in water and rock samples. Comparison between isotope dilution and external calibration with or without internal standard. *European Journal of Mass Spectrometry*, 1(3) :283–291. [62](#)
- García, M. I., Rodríguez, S., and Alastuey, A. (2017). Impact of North America on the aerosol composition in the North Atlantic free troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(12) :7387–7404. [40](#)
- García-Ibáñez, M. I., Pardo, P. C., Carracedo, L. I., Mercier, H., Lherminier, P., Ríos, A. F., and Pérez, F. F. (2015). Structure, transports and transformations of the water masses in the Atlantic Subpolar Gyre. *Progress in Oceanography*, 135 :18–36. [34](#), [35](#)
- García-Ibáñez, M. I., Pérez, F. F., Lherminier, P., Zunino, P., Mercier, H., and Tréguer, P. (2018). Water mass distributions and transports for the 2014 GEOVIDE cruise in the North Atlantic. *Biogeosciences*, 15(7) :2075–2090. [x](#), [31](#), [34](#)
- Gardner, W. D., Richardson, M. J., and Mishonov, A. V. (2018). Global assessment of benthic nepheloid layers and linkage with upper ocean dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, 482 :126–134. [41](#)
- Gardner, W. D., Tucholke, B. E., Richardson, M. J., and Biscaye, P. E. (2017). Benthic storms, nepheloid layers, and linkage with upper ocean dynamics in the western North Atlantic. *Marine Geology*, 385 :304–327. [41](#)
- Geibert, W., Charette, M., Kim, G., Moore, W. S., Street, J., Young, M., and Paytan, A. (2008). The release of dissolved actinium to the ocean : A global comparison of different end-members. *Marine Chemistry*, 109(3–4) :409–420. [22](#)
- Geibert, W., Rutgers van der Loeff, M. M., Hanfland, C., and Dauelsberg, H. J. (2002). Actinium-227 as a deep-sea tracer : sources, distribution and applications. *Earth and Planetary Science Letters*, 198(1–2) :147–165. [22](#), [23](#)
- Geibert, W. and Vöge, I. (2008). Progress in the determination of <sup>227</sup>Ac in sea water. *Marine Chemistry*, 109(3–4) :238–249. [22](#)

- Giffin, C., Kaufman, A., and Broecker, W. (1963). Delayed coincidence counter for the assay of actinon and thoron. *Journal of Geophysical Research*, 68(6) :1749–1757. [52](#)
- Gosse, J. C. and Phillips, F. M. (2001). Terrestrial in situ cosmogenic nuclides : theory and application. *Quaternary Science Reviews*, 20(14) :1475–1560. [24](#)
- Gourain, A., Planquette, H., Cheize, M., Lemaitre, N., Menzel Barraqueta, J.-L., Shelley, R., Lhermionier, P., and Sarthou, G. (2018). Inputs and processes affecting the distribution of particulate iron in the North Atlantic along the GEOVIDE (GEOTRACES GA01) section. *Biogeosciences Discuss.*, 2018 :1–42. [41](#)
- Group, G. P. (2006). GEOTRACES Science Plan. Technical report, Scientific Committee on Oceanic Research, Baltimore, Maryland. [8](#)
- Henderson, P., Morris, P., Moore, W., and Charette, M. (2013). Methodological advances for measuring low-level radium isotopes in seawater. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 296(1) :357–362. [45](#)
- Henson, S. A., Dunne, J. P., and Sarmiento, J. L. (2009). Decadal variability in North Atlantic phytoplankton blooms. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 114(C4). [30](#), [38](#)
- Hitchcock, G. L., Langdon, C., and Smayda, T. J. (1987). Short-term changes in the biology of a Gulf Stream warm-core ring : phytoplankton biomass and productivity. *Limnology & Oceanography*, pages 919–928. [38](#)
- Honjo, S. and Manganini, S. J. (2003). Annual Particle fluxes of NABE-N48\_trap. type : dataset. [38](#)
- Houghton, J., Ding, Y., Griggs, D., Nogue, M., van der Linden, P., Dai, X., Maskell, K., and Johnson, C. (2001). IPCC, 2001 : Climate Change 2001 : The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *Cambridge University Press*, page 881p. [2](#)
- Hwang, D.-W., Kim, G., Lee, Y.-W., and Yang, H.-S. (2005). Estimating submarine inputs of groundwater and nutrients to a coastal bay using radium isotopes. *Marine Chemistry*, 96(1) :61–71. [20](#)
- IPCC Working Group I Contribution to AR5 (2013). Fifth Assessment Report - Climate Change 2013. Technical report, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. [ix](#), [2](#), [3](#), [4](#)



- Jenkins, W. J., Smethie Jr., W. M., Boyle, E. A., and Cutter, G. A. (2015). Water mass analysis for the U.S. GEOTRACES (GA03) North Atlantic sections. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 116 :6–20. [36](#)
- 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. [30](#), [40](#)
- Jouanneau, J. M., Garcia, C., Oliveira, A., Rodrigues, A., Dias, J. A., and Weber, O. (1998). Dispersal and deposition of suspended sediment on the shelf off the Tagus and Sado estuaries, S.W. Portugal. *Progress in Oceanography*, 42(1) :233–257. [42](#)
- Kadko, D., Landing, W. M., and Shelley, R. U. (2015). A novel tracer technique to quantify the atmospheric flux of trace elements to remote ocean regions. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 120(2) :848–858. [25](#), [140](#)
- 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. [25](#), [140](#), [154](#)
- Kadko, D. and Prospero, J. (2011). Deposition of <sup>7</sup>Be to Bermuda and the regional ocean : Environmental factors affecting estimates of atmospheric flux to the ocean. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 116(C2) :C02013. [25](#), [140](#)
- Kaufman, A., Trier, R. M., Broecker, W. S., and Feely, H. W. (1973). Distribution of <sup>228</sup>Ra in the world ocean. *Journal of Geophysical Research*, 78(36) :8827–8848. [20](#)
- Keeling, C. D. (2018). The Keeling Curve. [ix](#), [2](#)
- Keeling, C. D., Whorf, T. P., Wahlen, M., and van der Plichtt, J. (1995). Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980. *Nature*, 375(6533) :666–670. [2](#)
- 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. [50](#)
- Khatiwala, S., Tanhua, T., Mikaloff Fletcher, S., Gerber, M., Doney, S. C., Graven, H. D., Gruber,

- N., McKinley, G. A., Murata, A., Ríos, A. F., and Sabine, C. L. (2013). Global ocean storage of anthropogenic carbon. *Biogeosciences*, 10(4) :2169–2191. [30](#)
- Kipp, L. E. (2018). *Radium isotopes as tracers of boundary inputs of nutrients and trace elements to the coastal and open ocean*. PhD thesis, MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. [20](#)
- Kipp, L. E., Charette, M. A., Hammond, D. E., and Moore, W. S. (2015). Hydrothermal vents : A previously unrecognized source of actinium-227 to the deep ocean. *Marine Chemistry*, 177, Part 4 :583–590. [22](#), [23](#)
- Kirby, H. W. (1971). The discovery of actinium. *Isis*, 62(3) :290–308. [22](#)
- 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. [62](#)
- Krauss, W. (1995). Currents and mixing in the Irminger Sea and in the Iceland Basin. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 100(C6) :10851–10871. [34](#)
- 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. [154](#)
- Ku, T.-L., Knauss, K. G., and Mathieu, G. G. (1977). Uranium in open ocean : concentration and isotopic composition. *Deep Sea Research*, 24(11) :1005–1017. [22](#)
- Kuhlbrodt, T., Griesel, A., Montoya, M., Levermann, A., Hofmann, M., and Rahmstorf, S. (2007). On the driving processes of the Atlantic meridional overturning circulation. *Reviews of Geophysics*, 45(2). [28](#)
- 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. [21](#)
- Lacan, F. and Jeandel, C. (2004). Denmark Strait water circulation traced by heterogeneity in neodymium isotopic compositions. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 51(1) :71–82. [34](#)
- Lal, D. (2001). Cosmogenic Isotopes. In Steele, J. H., editor, *Encyclopedia of Ocean Sciences (Second Edition)*, pages 678–687. Academic Press, Oxford. [25](#)

- Lampitt, R. S. (1985). Evidence for the seasonal deposition of detritus to the deep-sea floor and its subsequent resuspension. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 32(8) :885–897. [38](#)
- Law, C., Martin, A., Liddicoat, M., Watson, A., Richards, K., and Woodward, E. (2001). A lagrangian sf 6 tracer study of an anticyclonic eddy in the north atlantic : patch evolution, vertical mixing and nutrient supply to the mixed layer. *Deep-Sea Research Part II*, 48(4) :705–724. [23](#)
- Lazier, J. R. N. (1973). The renewal of Labrador sea water. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 20(4) :341–353. [36](#)
- Leblanc, K., Hare, C. E., Feng, Y., Berg, G. M., DiTullio, G. R., Neeley, A., Benner, I., Sprengel, C., Beck, A., Sanudo-Wilhelmy, S. A., Passow, U., Klinck, K., Rowe, J. M., Wilhelm, S. W., Brown, C. W., and Hutchins, D. A. (2009). Distribution of calcifying and silicifying phytoplankton in relation to environmental and biogeochemical parameters during the late stages of the 2005 North East Atlantic Spring Bloom. *Biogeosciences*, 6(10) :2155–2179. [38](#)
- Lemaitre, N., Planchon, F., Planquette, H., Dehairs, F., Fonseca-Batista, D., Roukaerts, A., Deman, F., Tang, Y., Mariez, C., and Sarthou, G. (2018a). High variability of export fluxes along the North Atlantic GEOTRACES section GA01 : Particulate organic carbon export deduced from the <sup>234</sup>Th method. *Biogeosciences Discussions*, pages 1–38. [39](#)
- Lemaitre, N., Planquette, H., Planchon, F., Sarthou, G., Jacquet, S., García-Ibáñez, M. I., Gourain, A., Cheize, M., Monin, L., André, L., Laha, P., Terryn, H., and Dehairs, F. (2018b). Particulate barium tracing of significant mesopelagic carbon remineralisation in the North Atlantic. *Biogeosciences*, 15(8) :2289–2307. [39](#)
- Levitus, S., Antonov, J. I., Boyer, T. P., Baranova, O. K., Garcia, H. E., Locarnini, R. A., Mishonov, A. V., Reagan, J. R., Seidov, D., Yarosh, E. S., and Zweng, M. M. (2012). World ocean heat content and thermosteric sea level change (0-2000 m), 1955-2010 : WORLD OCEAN HEAT CONTENT. *Geophysical Research Letters*, 39(10) :n/a–n/a. [28](#)
- Lochte, K., Ducklow, H. W., Fasham, M. J. R., and Stienen, C. (1993). Plankton succession and carbon cycling at 47°N 20°W during the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 40(1) :91–114. [38](#)
- Longhurst, A., Sathyendranath, S., Platt, T., and Caverhill, C. (1995). An estimate of global pri-

- mary production in the ocean from satellite radiometer data. *Journal of Plankton Research*, 17(6) :1245–1271. [38](#)
- Lucas, H. F. (1957). Improved Low-Level Alpha-Scintillation Counter for Radon. *Review of Scientific Instruments*, 28(9) :680. [50](#)
- McCartney, M. S. (1992). Recirculating components to the deep boundary current of the northern North Atlantic. *Progress in Oceanography*, 29 :283–383. [34](#), [37](#)
- McCave, I. N. (1986). Local and global aspects of the bottom nepheloid layers in the world ocean. *Netherlands Journal of Sea Research*, 20(2) :167–181. [41](#)
- Menzel Barraqueta, J.-L., Schlosser, C., Planquette, H., Gourain, A., Cheize, M., Boutorh, J., Shelley, R., Contreira Pereira, L., Gledhill, M., Hopwood, M. J., Lacan, F., Lherminier, P., Sarthou, G., and Achterberg, E. P. (2018). Aluminium in the North Atlantic Ocean and the Labrador Sea (GEO-TRACES GA01 section) : roles of continental inputs and biogenic particle removal. *Biogeosciences*, 15(16) :5271–5286. [41](#)
- Moore, W. S. (1969). Oceanic concentrations of  $^{228}\text{Ra}$ . *Earth and Planetary Science Letters*, 6(6) :437–446. [20](#)
- Moore, W. S. (2000). Determining coastal mixing rates using radium isotopes. *Continental Shelf Research*, 20(15) :1993–2007. [20](#)
- Moore, W. S. and Arnold, R. (1996). Measurement of  $^{223}\text{Ra}$  and  $^{224}\text{Ra}$  in coastal waters using a delayed coincidence counter. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 101(C1) :1321–1329. [xii](#), [52](#), [53](#)
- Moore, W. S. and de Oliveira, J. (2008). Determination of residence time and mixing processes of the Ubatuba, Brazil, inner shelf waters using natural Ra isotopes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76(3) :512–521. [20](#)
- 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. [44](#), [155](#)
- Moore, W. S. and Shaw, T. J. (2008). Fluxes and behavior of radium isotopes, barium, and uranium in seven Southeastern US rivers and estuaries. *Marine Chemistry*, 108(3–4) :236–254. [21](#)
- Nozaki, Y. (1984). Excess  $^{227}\text{Ac}$  in deep ocean water. *Nature*, 310(5977) :486–488. [x](#), [22](#), [23](#), [24](#)

- Nozaki, Y. (1993). Actinium-227 : A Steady State Tracer for the Deep-sea Basin-wide Circulation and Mixing Studies. In Teramoto, T., editor, *Elsevier Oceanography Series*, volume 59 of *Deep Ocean Circulation*, pages 139–156. Elsevier. :1993
- Nozaki, Y., Yamada, M., Nakanishi, T., Nagaya, Y., Nakamura, K., Shitashima, K., and Tsubota, H. (1998). The distribution of radionuclides and some trace metals in the water columns of the Japan and Bonin trenches. *Oceanologica Acta*, 21(3) :469–484. [22](#)
- Nozaki, Y., Yamada, M., and Nikaido, H. (1990). The marine geochemistry of actinium-227 : Evidence for its migration through sediment pore water. *Geophysical Research Letters*, 17(11) :1933–1936. [22](#), [23](#)
- Ott, S.-T., Ott, A., Martin, D. W., and Young, J. A. (1990). Analysis of a Trans-Atlantic Saharan Dust Outbreak Based on Satellite and GATE Data. *Monthly Weather Review*, 119(8) :1832–1850. [40](#)
- Prospero, J. M., Landing, W. M., and Schulz, M. (2010). African dust deposition to Florida : Temporal and spatial variability and comparisons to models. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 115(D13). [40](#)
- Pérez, F. F., Mercier, H., Vázquez-Rodríguez, M., Lherminier, P., Velo, A., Pardo, P. C., Rosón, G., and Ríos, A. F. (2013). Atlantic Ocean CO<sub>2</sub> uptake reduced by weakening of the meridional overturning circulation. *Nature Geoscience*, 6(2) :146–152. [28](#)
- Read, J. F. (2000). CONVEX-91 : water masses and circulation of the Northeast Atlantic subpolar gyre. *Progress in Oceanography*, 48(4) :461–510. :2000
- Rhein, M., Kieke, D., Hüttl-Kabus, S., Roessler, A., Mertens, C., Meissner, R., Klein, B., Böning, C. W., and Yashayaev, I. (2011). Deep water formation, the subpolar gyre, and the meridional overturning circulation in the subpolar North Atlantic. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 58(17-18) :1819–1832. [28](#)
- Robertson, R., Padman, L., and Levine, M. D. (1995). Fine structure, microstructure, and vertical mixing processes in the upper ocean in the western Weddell Sea. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 100(C9) :18517–18535. [23](#)
- Rudels, B., Fahrbach, E., Meincke, J., Budéus, G., and Eriksson, P. (2002). The East Greenland Current and its contribution to the Denmark Strait overflow. *ICES Journal of Marine Science*, 59(6) :1133–1154. [36](#)

- 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. [20](#)
- Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., Wanninkhof, R., Wong, C. S., Wallace, D. W. R., Tilbrook, B., Millero, F. J., Peng, T.-H., Kozyr, A., Ono, T., and Rios, A. E. (2004). The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science (New York, N.Y.)*, 305(5682) :367–371. [2](#), [28](#)
- Sanial, V., Charette, M. A., Moore, W. S., Henderson, P., Kipp, L. E., and van Beek, P. (2014). Radium as a tracer of benthic trace element inputs from the Peruvian continental margin (2013 U.S. Pacific GEOTRACES cruise). *American Geophysical Union Fall Meeting, 2014* :@AbstractOS22B-05. [20](#)
- Sanial, V., Kipp, L. E., Henderson, P. B., van Beek, P., Reyss, J. L., Hammond, D. E., Hawco, N. J., Saito, M. A., Resing, J. A., Sedwick, P., Moore, W. S., and Charette, M. A. (2017). Radium-228 as a tracer of dissolved trace element inputs from the Peruvian continental margin. *Marine Chemistry*. [21](#)
- Santos-Echeandía, J., Vale, C., Caetano, M., Pereira, P., and Prego, R. (2010). Effect of tidal flooding on metal distribution in pore waters of marsh sediments and its transport to water column (Tagus estuary, Portugal). *Marine Environmental Research*, 70(5) :358–367. [42](#)
- Sarafanov, A., Falina, A., Mercier, H., Sokov, A., Lherminier, P., Gourcuff, C., Gladyshev, S., Gaillard, F., and Daniault, N. (2012). Mean full-depth summer circulation and transports at the northern periphery of the Atlantic Ocean in the 2000s : NORTHERN ATLANTIC CIRCULATION IN 2000s. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 117(C1). [28](#)
- Savidge, G., Boyd, P., Pomroy, A., Harbour, D., and Joint, I. (1995). Phytoplankton production and biomass estimates in the northeast Atlantic Ocean, May–June 1990. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 42(5) :599–617. [30](#)
- Schlitzer, R., Anderson, R. F., Dodas, E. M., Lohan, M., Geibert, W., Tagliabue, A., Bowie, A., Jandel, C., Maldonado, M. T., Landing, W. M., Cockwell, D., Abadie, C., Abouchami, W., Achterberg, E. P., Agather, A., Aguiar-Islas, A., van Aken, H. M., Andersen, M., Archer, C., Auro, M., de Baar, H. J., Baars, O., Baker, A. R., Bakker, K., Basak, C., Baskaran, M., Bates, N. R., Bauch, D., van Beek, P., Behrens, M. K., Black, E., Bluhm, K., Bopp, L., Bouman, H., Bowman, K., Bown, J., Boyd, P., Boye, M., Boyle, E. A., Branellec, P., Bridgestock, L., Brissebrat, G., Browning, T., Bruland, K. W., Brumsack, H.-J., Brzezinski, M., Buck, C. S., Buck, K. N., Buesseler, K., Bull, A., Butler, E., Cai,

P., Mor, P. C., Cardinal, D., Carlson, C., Carrasco, G., Casacuberta, N., Casciotti, K. L., Castrillejo, M., Chamizo, E., Chance, R., Charette, M. A., Chaves, J. E., Cheng, H., Chever, F., Christl, M., Church, T. M., Closset, I., Colman, A., Conway, T. M., Cossa, D., Croot, P., Cullen, J. T., Cutter, G. A., Daniels, C., Dehairs, F., Deng, F., Dieu, H. T., Duggan, B., Dulaquais, G., Dumousseaud, C., Echegoyen-Sanz, Y., Edwards, R. L., Ellwood, M., Fahrbach, E., Fitzsimmons, J. N., Russell Flegal, A., Fleisher, M. Q., van de Flierdt, T., Frank, M., Friedrich, J., Fripiat, F., Fröllje, H., Galer, S. J. G., Gamo, T., Ganeshram, R. S., Garcia-Orellana, J., Garcia-Solsona, E., Gault-Ringold, M., George, E., Gerringa, L. J. A., Gilbert, M., Godoy, J. M., Goldstein, S. L., Gonzalez, S. R., Grissom, K., Hammerschmidt, C., Hartman, A., Hassler, C. S., Hathorne, E. C., Hatta, M., Hawco, N., Hayes, C. T., Heimbürger, L.-E., Helgoe, J., Heller, M., Henderson, G. M., Henderson, P. B., van Heuven, S., Ho, P., Horner, T. J., Hsieh, Y.-T., Huang, K.-F., Humphreys, M. P., Isshiki, K., Jacquot, J. E., Janssen, D. J., Jenkins, W. J., John, S., Jones, E. M., Jones, J. L., Kadko, D. C., Kayser, R., Kenna, T. C., Khondoker, R., Kim, T., Kipp, L., Klar, J. K., Klunder, M., Kretschmer, S., Kumamoto, Y., Laan, P., Labatut, M., Lacan, F., Lam, P. J., Lambelet, M., Lamborg, C. H., Le Moigne, F. A. C., Le Roy, E., Lechtenfeld, O. J., Lee, J.-M., Lherminier, P., Little, S., López-Lora, M., Lu, Y., Masque, P., Mawji, E., McClain, C. R., Measures, C., Mehic, S., Barraqueta, J.-L. M., van der Merwe, P., Middag, R., Mieruch, S., Milne, A., Minami, T., Moffett, J. W., Moncoiffe, G., Moore, W. S., Morris, P. J., Morton, P. L., Nakaguchi, Y., Nakayama, N., Niedermiller, J., Nishioka, J., Nishiuchi, A., Noble, A., Obata, H., Ober, S., Ohnemus, D. C., van Ooijen, J., O'Sullivan, J., Owens, S., Pahnke, K., Paul, M., Pavia, F., Pena, L. D., Peters, B., Planchon, F., Planquette, H., Pradoux, C., Puigcorbé, V., Quay, P., Queroue, F., Radic, A., Rauschenberg, S., Rehkämper, M., Rember, R., Remenyi, T., Resing, J. A., Rickli, J., Rigaud, S., Rijkenberg, M. J. A., Rintoul, S., Robinson, L. F., Roca-Martí, M., Rodellas, V., Roeske, T., Rolison, J. M., Rosenberg, M., Roshan, S., Rutgers van der Loeff, M. M., Ryabenko, E., Saito, M. A., Salt, L. A., Sanial, V., Sarthou, G., Schallenberg, C., Schauer, U., Scher, H., Schlosser, C., Schnetger, B., Scott, P., Sedwick, P. N., Semiletov, I., Shelley, R., Sherrell, R. M., Shiller, A. M., Sigman, D. M., Singh, S. K., Slagter, H. A., Slater, E., Smethie, W. M., Snaith, H., Sohrin, Y., Sohst, B., Sonke, J. E., Speich, S., Steinfeldt, R., Stewart, G., Stichel, T., Stirling, C. H., Stutsman, J., Swarr, G. J., Swift, J. H., Thomas, A., Thorne, K., Till, C. P., Till, R., Townsend, A. T., Townsend, E., Tuerena, R., Twining, B. S., Vance, D., Velazquez, S., Venchiarutti, C., Villa-Alfageme, M., Vivancos, S. M., Voelker, A. H. L., Wake, B., Warner, M. J., Watson, R., van Weerlee, E., Alexandra Weigand, M., Weinstein, Y., Weiss, D., Wisotzki, A., Woodward, E. M. S., Wu, J., Wu, Y., Wuttig, K., Wyatt, N., Xiang, Y., Xie, R. C., Xue, Z., Yoshikawa, H., Zhang, J., Zhang, P., Zhao, Y., Zheng, L., Zheng, X.-Y., Zieringer, M., Zimmer, L. A., Ziveri, P., Zunino, P., and Zurbrugg, C. (2018). The GEOTRACES

- Intermediate Data Product 2017. *Chemical Geology*, 493 :210–223. [9](#)
- Schmitz, W. J. and McCartney, M. S. (1993). On the North Atlantic Circulation. *Reviews of Geophysics*, 31(1) :29–49. [37](#)
- 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. [28](#)
- Shelley, R. U., Roca-Martí, M., Castrillejo, M., Sanial, V., Masqué, P., Landing, W. M., van Beek, P., Planquette, H., and Sarthou, G. (2017). Quantification of trace element atmospheric deposition fluxes to the Atlantic Ocean (>40°N; GEOVIDE, GEOTRACES GA01) during spring 2014. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 119(Supplement C) :34–49. [25](#), [40](#), [63](#), [140](#), [149](#)
- 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. [25](#)
- Sverdrup, H. U. (1957). Oceanography. In Bartels, J., editor, *Geophysik II / Geophysics II*, Handbuch der Physik / Encyclopedia of Physics, pages 608–670. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. [38](#)
- Tamborski, J., Bejannin, S., Garcia-Orellana, J., Souhaut, M., Charbonnier, C., Anschutz, P., Pujopay, M., Conan, P., Crispi, O., Monnin, C., Stieglitz, T., Rodellas, V., Andrisoa, A., Claude, C., and van Beek, P. (2018). A comparison between water circulation and terrestrially-driven dissolved silica fluxes to the Mediterranean Sea traced using radium isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238 :496–515. [20](#)
- Taylor, J. R. and Ferrari, R. (2011). Ocean fronts trigger high latitude phytoplankton blooms. *Geophysical Research Letters*, 38(23). [38](#)
- Tilley, D. R., Cheves, C. M., Godwin, J. L., Hale, G. M., Hofmann, H. M., Kelley, J. H., Sheu, C. G., and Weller, H. R. (2002). Energy levels of light nuclei A=5, 6, 7. *Nuclear Physics A*, 708(1) :3–163. [25](#)
- Tonnard, M., Planquette, H., Bowie, A. R., Merwe, P. v. d., Gallinari, M., Desprez de Gésincourt, F., Germain, Y., Gourain, A., Benetti, M., Reverdin, G., Tréguer, P., Boutorh, J., Cheize, M., Menzel Barraqueta, J.-L., Pereira-Contreira, L., Shelley, R., Lherminier, P., and Sarthou, G. (2018). Dissolved iron in the North Atlantic Ocean and Labrador Sea along the GEOVIDE section (GEOTRACES section GA01). *Biogeosciences Discussions*, pages 1–53. [41](#), [42](#)



- van Aken, H. M. (2000). The hydrography of the mid-latitude northeast Atlantic Ocean. I : The deep water masses. *Deep-Sea Research Part I*, 47 :757–788. [37](#)
- van Aken, H. M. and Becker, G. (1996). Hydrography and through-flow in the north-eastern North Atlantic Ocean : the NANSEN project. *Progress in Oceanography*, 38(4) :297–346. [36](#)
- van Beek, P., François, R., Conte, M., Reyss, J. L., Souhaut, M., and Charette, M. (2007). <sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra and <sup>226</sup>Ra/Ba ratios to track barite formation and transport in the water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(1) :71–86. [45](#)
- 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 Pyrénées for ultra low-level gamma-ray spectrometry. *Journal of Environmental Radioactivity*, 116 :152–158. [58](#), [59](#)
- van Beek, P., Souhaut, M., and Reyss, J.-L. (2010). Measuring the radium quartet (<sup>228</sup>Ra, <sup>226</sup>Ra, <sup>224</sup>Ra, <sup>223</sup>Ra) in seawater samples using gamma spectrometry. *Journal of Environmental Radioactivity*, 101(7) :521–529. [20](#), [44](#), [155](#)
- van Beek, P., Sternberg, E., Reyss, J. L., Souhaut, M., Robin, E., and Jeandel, C. (2009). <sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra and <sup>226</sup>Ra/Ba ratios in the Western Mediterranean Sea : barite formation and transport in the water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 :4720–4737. [45](#)
- Wassmann, P. (1990). Relationship between primary and export production in the boreal coastal zone of the North Atlantic. *Limnology and Oceanography*, 35(2) :464–471. [38](#)
- Yashayaev, I. and Dickson, B. (2008). Transformation and Fate of Overflows in the Northern North Atlantic. In Dickson, R. R., Meincke, J., and Rhines, P., editors, *Arctic–Subarctic Ocean Fluxes*, pages 505–526. Springer Netherlands. [36](#)