



**HAL**  
open science

# Développement et utilisation de l'Actinium-227 comme traceur du mélange de l'océan profond

Martin Levier

► **To cite this version:**

Martin Levier. Développement et utilisation de l'Actinium-227 comme traceur du mélange de l'océan profond. Géochimie. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASJ006 . tel-03726231

**HAL Id: tel-03726231**

**<https://theses.hal.science/tel-03726231>**

Submitted on 18 Jul 2022

**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.

# Développement et utilisation de l'Actinium 227 comme traceur du mélange de l'océan profond

*Development and use of actinium 227 as tracer of the deep ocean mixing*

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 129, Sciences de l'Environnement d'Ile de France (SEIF)  
Spécialité de doctorat : Sciences du climat, de l'atmosphère et des océans, terrestres et  
planétaire  
Graduate School : Géosciences, climat, environnement et planètes

Référent : Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines

Thèse préparée dans l'unité de recherche LSCE (Université Paris-Saclay, CNRS, CEA,  
UVSQ)

sous la direction de **Matthieu Roy-Barman**, Professeur des universités

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 21 mars 2022, par

**Martin LEVIER**

## Composition du Jury

<b>Edwige PONS-BRANCHU</b> Professeure des Universités, Université Paris Saclay - LSCE	Présidente
<b>Norbet FRANK</b> Professeur, Université de Heidelberg	Rapporteur & Examineur
<b>Pieter VAN BEEK</b> Professeur des universités, Université de Toulouse - LEGOS	Rapporteur & Examineur
<b>Walter GEIBERT</b> Directeur de recherche, AWI	Examineur
<b>Gideon HENDERSON</b> Professeur, Université d'Oxford	Examineur
<b>Géraldine SARTHOU</b> Directrice de recherche, LEMAR	Examinatrice
<b>Matthieu ROY-BARMAN</b> Professeur des Universités, Université Paris Saclay - LSCE	Directeur de thèse

**Titre :** Développement et utilisation de l'Actinium-227 comme traceur du mélange dans l'océan profond

**Mots clés :** Géochimie, Mélange profond, Actinium, Spectrométrie de masse

**Résumé :** Le mélange vertical dans l'océan profond est un processus important pour le fonctionnement de la circulation thermohaline océanique et donc pour le système climatique global. L'actinium-227 ( $^{227}\text{Ac}$ ) est un isotope radioactif naturel produit par désintégration du protactinium-231 ( $^{231}\text{Pa}$ ) dans les sédiments marins profonds. Comme il est soluble, il diffuse dans les eaux de fond. Sa demi-vie courte (22 ans) en fait un traceur spécifique du mélange vertical dans l'océan profond. L'analyse de  $^{227}\text{Ac}$  par comptage nucléaire utilisé jusqu'à maintenant nécessite de 50 à plusieurs centaines de litres d'eau et reste malgré tout peu précises. Ceci a limité l'utilisation du  $^{227}\text{Ac}$  en océanographie. Au cours de cette thèse, nous avons développé un protocole commun de séparation et d'analyse de  $^{227}\text{Ac}$  et  $^{231}\text{Pa}$  par MC-ICPMS à partir de 10L d'eau de mer. En plus de ces deux isotopes, ce protocole de séparation produit différentes fractions pouvant permettre d'analyser d'autres traceurs (isotopes du Nd, Ra ou Th) sur un même échantillon d'eau.

Ce protocole a été appliqué à des échantillons d'archives prélevés lors de la campagne Bonus GoodHope, dans le secteur Atlantique de l'océan Austral. Le  $^{231}\text{Pa}$  a été analysé en parallèle du  $^{227}\text{Ac}$ , dont l'analyse est primordiale pour exploiter les données de  $^{227}\text{Ac}$ . Ces nouvelles données de  $^{231}\text{Pa}$  ont conforté la théorie de sa forte affinité pour l'opale produite par les diatomées et a permis d'affiner le modèle de transport des radionucléides le long des isopycnes remontant au sud de l'ACC. Les résultats obtenus de  $^{227}\text{Ac}$  ont permis d'estimer des coefficients de mélange turbulent de 1  $\text{cm}^2/\text{s}$  au-dessus de la dorsale océanique, de 14  $\text{cm}^2/\text{s}$  à cause d'une turbulence accrue près de la marge africaine et de l'ordre de 30  $\text{cm}^2/\text{s}$  dans le gyre de Weddell. Une application de ces valeurs est notamment proposée pour décrire la distribution de la concentration et de la signature isotopique du Nd, à l'aide d'un modèle prenant en compte les processus près de la marge continentale.

**Title :** Development and use of Actinium 227 as a tracer of deep ocean mixing

**Keywords :** Geochemical, Deep mixing, Actinium, Mass spectrometry

**Abstract :** The vertical mixing in the deep ocean is an important process for the functioning of thermohaline circulation and also for the global climatic system. L'actinium-227 ( $^{227}\text{Ac}$ ) is a natural radioactive isotope product by the protactinium-231 ( $^{231}\text{Pa}$ ) decay in deep marine sediment. The short half-life of this isotope (22 years) makes it a specific tracer of vertical mixing of deep ocean.  $^{227}\text{Ac}$  analysis by nuclear counting used until now required from 50 to several hundred liters of water for a limited accuracy. This limited strongly the use of  $^{227}\text{Ac}$  in oceanography until today. During this thesis, we developed a joint  $^{231}\text{Pa}$ - $^{227}\text{Ac}$  purification protocol suitable for 10L seawater sample, to perform analysis by MC-ICPMS. In addition to these two isotopes, this separation protocol provides different fractions that can be used to other tracers (Nd, Ra or Th isotopes) from the same water sample.

This protocol was applied to archival samples collected during the Bonus GoodHope cruise, in the Southern Ocean.  $^{231}\text{Pa}$  was measured at the same time as  $^{227}\text{Ac}$  because its analysis is essential to exploit  $^{227}\text{Ac}$  data. These new  $^{231}\text{Pa}$  data support the previous hypothesis of a strong affinity toward the opal produced by the diatoms and allow to refine the transport of radionuclides along sloping isopycnal surfaces at the South of the ACC. Results from  $^{227}\text{Ac}$  data gave estimates of the vertical eddy diffusion coefficient of 1  $\text{cm}^2/\text{s}$  over the mid-ocean ridge, of 14  $\text{cm}^2/\text{s}$  near the African margin due to an enhanced turbulence and of the order of 30  $\text{cm}^2/\text{s}$  in the Weddell gyre. An application of these values is proposed to describe the concentration and isotopic signature distributions of Nd near the continental margin.

## Remerciements

Ce manuscrit est la concrétisation de plus de trois années de travail, au cours desquelles je suis passé par de nombreux états d'esprit : enjoué et motivé, incertain et stressé, parfois même euphorique ou totalement perdu. Cela représente cependant une expérience inouïe et éreintante qui va me marquer pour la suite de mon parcours. La thèse est l'accomplissement de mon cursus universitaire, mais il n'aurait pas été possible sans toutes les personnes qui m'ont soutenu et accompagné pendant toutes ces années. Je souhaite alors les mettre à l'honneur :

Dans un premier temps, ces travaux n'auraient pas été possibles sans l'investissement sans faille de mon directeur de thèse Matthieu Roy-Barman, qui a cru en moi en me proposant ce sujet de thèse, et en me guidant et m'épaulant tout au long de ces années, et ce avant même le début de cette thèse. Je le remercie pour tout ce qu'il a fait et l'engagement qu'il a eu, malgré toutes les responsabilités qu'il a par ailleurs. Il m'a aidé à progresser dans le domaine de la recherche, à la fois méthodologique sur la construction et le test d'une hypothèse ainsi que sur la rédaction pour mettre en valeur les résultats. J'ai conscience d'avoir eu un encadrement de très grande qualité tout au long de ma thèse, même en étant seul à tenir ce rôle. Il m'a également soutenu dans mon souhait d'être moniteur à l'université pour avoir une première expérience d'enseignement en parallèle des travaux de recherche.

Je voudrais remercier tout particulièrement Arnaud Dapoigny pour son aide précieuse pour le développement de la méthode d'analyse au Neptune, et sans qui la thèse n'aurait probablement pas abouti à la réussite d'un protocole d'analyse aussi performant. Ses connaissances et son expertise du MC-ICPMS Neptune, ont permis de faire évoluer les angles d'approches pour optimiser la mesure, ce qui a été crucial à l'aboutissement de ce projet.

J'aimerais également remercier tout particulièrement Lorna Foliot ainsi que Magdalena Fernando pour tout leur soutien et leurs efforts pour m'aider à développer et réaliser les chimies de préconcentration et de purification des échantillons d'eau de mer. Leurs participations aux travaux en salle blanche m'ont évité de trop rogner sur mes heures de sommeil pour compléter le protocole de séparation, qui est fortement dépendant du temps écoulé entre le début la séparation chimique et l'analyse.

Je remercie grandement Damien Cardinal et Fabien Pointurier, les deux membres de mon comité de suivi de thèse, qui ont accepté de donner de leur temps pour évaluer l'avancement et la pertinence des travaux effectués pendant la thèse. Je les remercie également pour les précieux conseils qu'ils ont pu me donner à la fois scientifique, mais également pour gérer mon temps et construire mon projet d'après-thèse.

J'aimerais remercier Pieter Van Beek, Norbert Frank, Walter Geibert, Gideon Henderson, Edwige Pons-Branchu et Géraldine Sarthou d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse,

et les remercie par avance pour les précieuses remarques qui permettront d'encore améliorer les travaux et réflexions présentés dans ce mémoire.

J'adresse d'ailleurs un remerciement tout particulier à Edwige Pons-Branchu pour les discussions pour améliorer la chimie et l'analyse au spectromètre de masse. Elle m'a d'ailleurs connu en tant que jeune stagiaire de licence et elle a su me transmettre sa passion pour l'étude de l'environnement par des méthodes géochimique. L'expérience acquise en stage à ses côtés à l'époque m'a, en plus de me créer une vocation, ouvert les portes à de nombreux stages au cours de mon parcours universitaire, qui n'ont fait que confirmer ma vocation pour la recherche.

Je souhaite également remercier l'ensemble de la direction du LSCE pour leur accueil au laboratoire pendant toutes mes années de thèse ainsi que l'équipe de direction de l'UVSQ sans qui tout cela n'aurait pas été possible.

Je remercie tous les membres de l'équipe GEDI, une équipe où chacun des membres a participé à une ambiance à la fois studieuse et conviviale, un environnement idéal pour réaliser sa thèse dans les meilleures conditions. Je remercie tous permanents, Olivier Evrard, Sophie Ayrault, Irène Lefevre, Jean-Christophe Bodineau et Anthony Foucher, Louise Bordier pour leur accueil et leur partage d'expériences toujours bien venu. Un grand merci à tous les membres de l'équipe qui sont passés dans l'équipe plus ou moins longtemps, qui ont tous contribué à l'ambiance globale de l'équipe et qui m'ont aidé à relativiser lorsque la motivation n'était pas au beau fixe. Une pensée toute particulière pour Pierre-Alexis Chaboche dont nos thèses ont progressé au même rythme et une autre pour Virginie Sellier, ma co-bureau pendant une grande partie de ma thèse, toujours souriante et prête à animer la vie au laboratoire. Je remercie Rafael Ramon, Claudia Barros qui ont apporté un peu du soleil du Brésil pour réchauffer l'équipe. Je remercie également tous ceux qui sont venu en stage : Anthony Martinez, Roxanne Durand, Valeria Ceriani et Alison qui ont su s'imprégner de l'ambiance et y participer positivement à l'environnement dans lequel j'ai évolué. Je remercie également Clément Chabert et Justine Briard pour leur retour d'expérience de thèse pour avancer de manière plus sereine. Enfin, je remercie Maëva Philippe, Aurélie Diacre, Rémi Bizeul, Thomas Chaux, Jean-Sébastien Barbier qui ont tout autant participer à mon épanouissement pendant cette thèse et je leur souhaite autant de réussite que possible.

J'adresse également mes remerciements aux membres de l'équipe Geotrac avec qui j'ai partagé les installations, notamment la salle blanche et le Neptune. Je remercie particulièrement Brian, Ingrid et Caroline pour toujours animer le couloir en face de la salle blanche, allégeant les longues journées passées en salle blanche en envoyant plein de bonnes ondes. Je remercie également Louise et François pour avoir toujours répondu présent lorsque j'avais besoin d'un coup de main. Je remercie également Kristan Cuny et Marine Canesi pour les échanges d'expériences tout au long de la thèse.

Je remercie également toute l'équipe d'enseignement de l'UVSQ qui m'a aidé à encadrer mes premiers enseignements et qui m'a conforté pour essayer de poursuivre dans cette voie. Je remercie tout particulièrement Christophe Grenier, Philippe Bousquet, Jeanne Ghehardi

et Matthieu Roy-Barman, Edwige Pons-Branchu, Valérie Daux et Bruno Lansard pour avoir cru en mes capacités et confié une partie de leur enseignement ainsi qu'avoir partagé leurs retours d'expériences.

Je souhaite remercier toutes les personnes contribuées de près ou de loin à l'aboutissement de cette thèse et des réflexions qu'elle contient, notamment les membres du programme GEOTRACES que j'ai pu rencontrer au cours de l'école d'été et avec j'ai pu interagir par visioconférence pendant la Goldschmidt.

Je souhaite également remercier François Lacan et Christophe Colin qui ont chacun été responsable d'un de mes stages pendant mon cursus universitaire et avec qui j'ai pu de nouveau collaborer pour l'écriture des articles scientifiques rédigés au cours de cette thèse. Deux chercheurs inspirants et volontaires, toujours prêt à donner un peu de leur temps pour m'aider à avancer.

Je remercie également tous mes amis qui ont été présents tout au long de la thèse pour m'aider à tenir le cap en m'aidant à souffler pendant les coups durs et en me poussant en avant pendant les périodes de rush. Un grand merci au groupe des Dudus, au groupe des échappés de Vannes et à tous les membres de la section badminton l'association sportive de Fontenay-le-Fleury.

Je souhaite faire un dernier remerciement à tous les membres de ma famille qui m'ont soutenu et encouragé pendant tout mon parcours scolaire, universitaire et pendant cette thèse.



## Table des matières

<b>Table des illustrations .....</b>	<b>11</b>
<b>Table des Tableaux.....</b>	<b>14</b>
<b>Table des acronymes .....</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre 1 : Contexte général de l'étude / Synthèse Bibliographique .....</b>	<b>17</b>
<b>1. Le mélange vertical de l'océan .....</b>	<b>17</b>
1.1. Définition et application.....	17
1.1.1. Qu'est-ce qu'on appelle le mélange vertical ?.....	17
1.1.2. Les applications du $K_z$ .....	19
1.2. Les méthodes de mesure du $K_z$ .....	20
1.2.1. Les structures fines et les microstructures de densité.....	20
1.2.2. Injections intentionnelles de traceurs passifs.....	22
1.3. La distribution des valeurs de $K_z$ dans l'océan.....	24
<b>2. Les Traceurs radioactifs dans l'environnement et l'intérêt de l'Ac.....</b>	<b>27</b>
2.1. La chaîne de désintégration de l'uranium.....	27
2.1.1. Leurs caractéristiques radioactives.....	27
2.1.2. Leur comportement chimique.....	31
2.1.3. Les méthodes d'analyses les plus répandues.....	32
2.2. Les déséquilibres radioactifs dans l'océan.....	33
2.2.1. Modèle de comportement des radionucléides dans l'océan.....	34
2.2.2. Modèle de remobilisation (Nozaki, Geibert).....	37
2.3. Etat de l'art des mesures d'actinium dissous dans l'océan.....	39
2.3.1. Les méthodes de mesures existantes de la mesure de l'actinium.....	39
2.3.2. Les données de $^{227}\text{Ac}$ existantes.....	41
2.3.3. Modélisation de la distribution du $^{227}\text{Ac}$ dissous.....	43
<b>3. La campagne Bonus GoodHope .....</b>	<b>45</b>
3.1. La zone d'étude.....	45
3.2. Hydrographie du secteur Atlantique de l'océan Austral.....	46
3.3. Les traceurs biogéochimiques lors de la campagne Bonus GoodHope.....	49
<b>4. La campagne Hydrosed.....</b>	<b>52</b>
<b>5. Objectif de la thèse .....</b>	<b>54</b>
<b>Chapitre 2 : Développement d'un protocole de mesure de l'actinium dissous.....</b>	<b>55</b>
<b>1. Introduction.....</b>	<b>55</b>
<b>2. Développement d'un protocole de chimie .....</b>	<b>56</b>
2.1. Le comportement des résines vis-à-vis des différents éléments chimiques.....	56
2.2. Préparation d'un standard d'actinium 227.....	61
2.3. Purification de l'actinium à partir d'une matrice environnementale.....	63
2.3.1. Préconcentration.....	63
2.3.2. Séparation chimique.....	63
<b>3. Développement de l'analyse par spectrométrie de masse .....</b>	<b>64</b>
3.1. Généralité sur la spectrométrie de masse à source plasma et multi-collection (MC-ICPMS).....	64
3.2. Développement technique pour la mesure du $^{227}\text{Ac}$ .....	65
3.3. Les interférents.....	68
3.3.1. Identification des interférents principaux.....	68
3.3.2. Identification des interférents résiduels.....	71
<b>4. Conclusion .....</b>	<b>75</b>
<b>5. Article méthodologique.....</b>	<b>76</b>



<b>1. Introduction.....</b>	<b>78</b>
<b>2. Methods.....</b>	<b>79</b>
2.1. Standard, spike and samples.....	79
2.2. Chemical protocols.....	80
2.2.1. <sup>227</sup> Ac standard preparation.....	80
2.2.2. Calibration of the <sup>227</sup> Ac standard.....	81
2.2.3. Milking <sup>225</sup> Ac.....	81
2.2.4. Artificial and natural water processing.....	82
2.3. Mass spectrometry.....	84
<b>3. Results.....</b>	<b>86</b>
3.1. Standard analyses and calibration.....	86
3.2. Water samples.....	90
<b>4. Discussion.....</b>	<b>94</b>
4.1. ID-MC-ICPMS method assessment.....	94
4.2. Comparison with other methods.....	96
<b>5. Conclusion.....</b>	<b>97</b>
<b>6. Protocole détaillé.....</b>	<b>100</b>
6.1. Préparation du protocole.....	100
6.1.1. Conditionnement de la résine TODGA.....	100
6.1.2. Préparation de la colonne de <sup>229</sup> Th.....	100
6.1.3. Protocole de nettoyage du matériel.....	101
6.1.4. Protocole de milking du <sup>233</sup> Pa.....	102
6.2. Protocole de préparation des échantillons.....	102
6.2.1. Milking <sup>229</sup> Th.....	102
6.2.2. Préconcentration des échantillons d'eau de mer.....	102
6.2.3. Attaque du gel de silice.....	104
6.2.4. Purification de l'actinium.....	104
6.3. Mesure au spectromètre de masse.....	107
6.4. Traitement des résultats.....	108

**Chapitre 3 : *Distribution of <sup>231</sup>Pa in the Atlantic sector of the Southern Ocean : Tracking scavenging during water mass mixing along neutral density surfaces*..... 111**

<b>1. Introduction.....</b>	<b>114</b>
<b>2. Methods.....</b>	<b>115</b>
2.1. Hydrologic context.....	115
2.2. Sampling.....	117
2.3. Analytical procedure.....	117
2.3.1. Filtered seawater.....	117
2.3.2. Particulate samples.....	117
2.4. Mass spectrometry.....	118
<b>3. Results.....</b>	<b>119</b>
<b>4. Discussion.....</b>	<b>121</b>
4.1. Dissolved <sup>231</sup> Pa in the Weddell Gyre.....	121
4.2. <sup>231</sup> Pa and Si behavior across the ACC.....	123
4.3. Isopycnal transport and scavenging of <sup>231</sup> Pa across the ACC.....	126
<b>5. Conclusion.....</b>	<b>131</b>
<b>6. References.....</b>	<b>132</b>

**Chapitre 4 : *<sup>227</sup>Ac in the Atlantic Sector of the Southern Ocean : Insight on the deep vertical eddy diffusion coefficient across the ACC*..... 141**

<b>1. Introduction.....</b>	<b>144</b>
-----------------------------	------------

<b>2. Material and methods</b> .....	<b>145</b>
2.1. Hydrology .....	145
2.2. Sampling.....	147
2.3. Analytical procedure .....	147
2.3.1. Filtered seawater.....	147
2.3.2. Particles samples .....	148
2.4. Mass spectrometry.....	149
2.5. Age corrections.....	150
2.5.1. Dissolved samples.....	150
2.5.2. Particles samples .....	150
<b>3. Results</b> .....	<b>151</b>
3.1. Dissolved fraction .....	151
3.2. Particulate sample.....	154
<b>4. Discussion</b> .....	<b>155</b>
4.1. ACC vertical diffusion .....	155
4.2. Excess actinium export through isopycnal.....	158
4.2.1. Simple isopycnal transport.....	158
4.2.2. Advection-diffusion-scavenging model on isopycnal surface .....	159
4.3. Weddell Gyre, diffusion/upwelling system.....	160
<b>5. Conclusion</b> .....	<b>163</b>
<b>6. References</b> .....	<b>164</b>
<b>7. Appendix on Nd distribution</b> .....	<b>168</b>
<b>Chapitre 5 : Conclusions et perspectives</b> .....	<b>173</b>
<b>1. Conclusion aux principaux objectifs</b> .....	<b>173</b>
1.1. Développement d'une nouvelle méthode d'analyse du <sup>227</sup> Ac par ID-MC-ICPMS.....	173
1.2. Analyse couplée de différents traceurs.....	175
1.3. L'actinium le long de la section BGH.....	176
1.4. Le protactinium le long de la section BGH .....	177
<b>2. Perspectives</b> .....	<b>177</b>
2.1. Optimisation de la séparation chimique.....	177
2.2. Améliorations techniques des MC-ICPMS.....	178
2.3. Perspectives ouvertes pour la campagne SWINGS .....	179
2.4. Perspectives liées au <sup>231</sup> Pa.....	180
2.5. Perspectives de modélisation, influences des marges et application du K <sub>2</sub> .....	181
<b>3. Références</b> .....	<b>183</b>

---



## Table des illustrations

Figure 1-1 : Schéma illustratif de (a) le mélange isopycnal le long des surfaces d'isodensité et (b) le mélange diapycnal qui se déroule perpendiculairement aux surfaces d'isodensité.....	18
Figure 1-2 : Schéma de fonctionnement d'un système d'acquisition autonome des variations de microdensité dans la colonne d'eau par mesure à haute fréquence de la température et de la salinité pour en dériver la densité.....	21
Figure 1-3 : (a) Concentration en traceur SF <sub>6</sub> le long d'une section d'étude, avec la position des principaux isopycnes, 14 mois après l'injection du traceur et (b) 26 mois après l'injection. (c) Profil vertical moyen du traceur avec le modèle d'interpolation gaussien, déterminé par la méthode des moindres carrés. Les lignes en tiret représentent la distribution initiale du traceur.....	23
Figure 1-4 : Carte de répartition des mesures du mélange vertical compilé par Waterhouse (2014). ....	25
Figure 1-5 : Profil moyen du K <sub>z</sub> de chacun des océans, en fonction de la distance par rapport à la surface (z) et par rapport à la distance avec le plancher océanique (h). Les différentes couleurs représentent 3 modèles paramétrisations pour interpréter les données acquises par LADCP (Kunze et al., 2006). ....	26
Figure 1-6 : Carte de distribution du coefficient de mélange vertical au niveau de passage de Drake (Garabato et al., 2004). L'échelle de couleur représente les estimation des valeurs de K <sub>z</sub> (cm <sup>2</sup> /s) exprimées sur une échelle logarithmique de base 10.....	26
Figure 1-7 : Représentation schématique des chaînes de désintégration radioactive (a) du <sup>237</sup> Np (b) du <sup>235</sup> U (c) du <sup>232</sup> Th et (d) du <sup>238</sup> U.....	30
Figure 1-8 : Représentation schématique de la spéciation des éléments des chaînes de désintégrations de l'uranium et du thorium dans l'environnement marin (Rutgers van der Loeff, 2019).....	34
Figure 1-9 : Schéma conceptuel du modèle de scavenging réversible couplé à un terme de circulation représentée par une masse d'eau influençant toute la colonne d'eau étudiée, développé pour l'étude de l'accumulation de radionucléides dans le gyre de Weddell (Rutgers van der Loeff and Berger, 1993). ....	36
Figure 1-10 : Schéma conceptuel du modèle d'advection-diffusion-scavenging le long d'une surface isopycnale $\gamma_n$ inclinée dans l'océan austral. ....	37
Figure 1-11 : Représentation schématique du cycle de distribution du <sup>231</sup> Pa et du <sup>227</sup> Ac dans l'environnement marin.....	38
Figure 1-12 : Carte des stations analysées en actinium 227 dissous, en noir les stations profondes (triangle Geibert 2002 et Geibert et Vöge 2008 ; carré Nozaki 1984, 1990 ; rond Le Roy 2019 ; losange Kipp 2015, triangle inversé Shaw et Moore 2002) et en rouges les stations étudiées en surface uniquement (triangle inversé Shaw et Moore 2002, triangle Geibert et al. 2008 ; carré Koch-Larrouy 2015).....	41
Figure 1-13 : Compilation des mesures effectuées sur des stations profondes, dans l'Atlantique Nord données de Kipp 2015 et Le Roy 2019, dans l'océan Austral données de Geibert 2002 et Geibert et Vöge 2008 et dans le Pacifique Nord, données de Nozaki 1984, 1990.....	43
Figure 1-14 : Carte du secteur Atlantique de l'océan Austral, avec la position des différents fronts océanique caractéristiques de l'ACC.....	46
Figure 1-15 : Distribution de la salinité et de la signature $\epsilon$ Nd le long du transect de la campagne Bonus GoodHope, mesurée avec la sonde CTD tout au long de du transect (Garcia-Solsona et al., 2014) ....	47
Figure 1-16 : Diagramme Température-Salinité obtenus à partir des profils CTD des Super stations de la campagne Bonus GoodHope (Roy-Barman et al. 2019).....	47
Figure 1-17 : Schéma de la circulation des eaux profondes dans le secteur Atlantique de l'océan Austral. En bleu : circulation de la Weddell Sea Deep water (WSDW) qui devient ensuite l'Antarctique Bottom Water (AABW). En rouge, circulation de l'eau profonde nord Atlantique (NADW), qui peut être distingué par son parcours par l'Est et l'Ouest de la dorsale Atlantique. Les limites nord (FST) et sud (LS) de l'ACC sont représenté par les lignes noires pointillées .....	48
Figure 1-18 : Représentation schématique de la lente circulation méridional et vertical qui se superpose à la circulation zonale dominante dirigée vers l'est, le long du méridien de Greenwich (Abadie et al., 2017) .....	49
Figure 1-19 : Distribution des concentrations dissoutes (a) de la silice dissoute, (b) du nitrate et (c) du paramètre Si*, le long du transect Bonus GoodHope (Le Moigne et al., 2013). ....	50
Figure 1-20 : Distribution de fer dissous et de l'isotopie du vers le long de la section Bonus GoodHope.....	51
Figure 1-21 : Profils des isotopes du thorium en fonction de la profondeur de la colonne d'eau mesurés sur les échantillons de la campagne Bonus GoodHope, <sup>232</sup> Th dans la phase dissoute (a) et particulaire (b),	

<i><sup>230</sup>Th dans la phase dissoute (c) et particulaire (d) (Roy-Barman et al., 2019).....</i>	<i>52</i>
<i>Figure 1-22 : Carte de la circulation des masses d'eau de la mer du Chine du Sud, pour le système hivernal (ligne pointillée) et pour le système estival (ligne pleine) sur fond de la carte bathymétrique. LS : détroit de Luzon, TS : détroit de Taiwan BS : Détroit de Balabac ; KS : détroit de Karimata et MS : le détroit de Mindoro (Li et al., 2017). .....</i>	<i>53</i>
<i>Figure 2-1 : Coefficients d'adsorption des différents éléments chimique sur la résine échangeuse d'ion Dowex Ix8 en fonction de la concentration de l'acide d'éluion, (a) HCl et (b) HNO<sub>3</sub> .....</i>	<i>58</i>
<i>Figure 2-2 : Coefficients d'adsorption de l'actinium et d'autres éléments analogue sur résine TODGA en fonction de la concentration d'acide nitrique utilisée.....</i>	<i>59</i>
<i>Figure 2-3 : Coefficients d'adsorption de l'actinium et d'autres éléments analogue sur résine TODGA en fonction de la concentration d'acide chlorhydrique utilisée.....</i>	<i>59</i>
<i>Figure 2-4 : Table des coefficients d'éluion sur résine TODGA en (a) acide nitrique et (b) en acide chlorhydrique (Pourmand et al. 2012).....</i>	<i>60</i>
<i>Figure 2-5 : Courbe d'éluion de différents éléments sur la résine TODGA, suivant le protocole d'éluion de Radchenko et al. (2017).....</i>	<i>61</i>
<i>Figure 2-6 : Schéma de la disposition des composants d'un MC-ICPMS (Thermofisher).....</i>	<i>64</i>
<i>Figure 2-7 : définition des valeurs m et Δm pour le calcul de la résolution du spectromètre de masse et (b) la définition du pouvoir résolutif (Ireland, 2013) .....</i>	<i>65</i>
<i>Figure 2-8 : Mesure du rapport <sup>227</sup>Ac/<sup>225</sup>Ac en fonction de la concentration injectée au fil de dilution successives d'une même solution. Les rapports sont normalisés au rapport mesuré dans la concentration la plus concentrée. Les points noirs et blancs représentent les mesures provenant de deux solutions mères différentes.....</i>	<i>67</i>
<i>Figure 2-9 : Evolution de l'incertitude mesurée sur le rapport 227/225 au MC-ICPMS en fonction du signal mesuré sur la masse 227, avec l'utilisation de différents systèmes de désolvatation : Apex Ω (bleu), Apex Ω HF (vert) et Aridus II (orange).....</i>	<i>67</i>
<i>Figure 2-10 : Evolution du signal mesuré sur un échantillon d'eau de mer interféré .....</i>	<i>71</i>
<i>Figure 2-11 : (a) Spectres de masses mesurés sur un échantillon interféré avec (b) la distribution naturelle des isotopes du molybdène.....</i>	<i>72</i>
<i>Figure 2-12 : Figure d'interférent résiduel malgré les purifications successives par chromatographie .....</i>	<i>73</i>
<i>Figure 2-13 : Figure présentant comment est configuré la masse d'analyse des isotopes du silicium pour s'affranchir de l'interférence par l'oxyde d'azote (Yuan et al. 2016).....</i>	<i>74</i>
<i>Figure 2-14 : Figure présentant le positionnement du centre de la fenêtre d'analyse par rapport à l'actinium 227 et le spectre de l'interférent.....</i>	<i>75</i>
<i>Figure 2-15 : Column sequence of actinium purification with element separation during the protocol. The column 2 is repeated to improve the rhenium removal.....</i>	<i>83</i>
<i>Figure 2-16 : Expected signal on MC-ICP-MS at mass 227 or mass 225 assuming a ratio 1:1 from actinium isotopes and the different interfering revombination from main elements brought by seawater matrix and by the reagents.....</i>	<i>85</i>
<i>Figure 2-17 : <sup>227</sup>Ac peak and its interfering peak close to m/z = 227. Composite figure showing the partial overlap between <sup>227</sup>Ac (black) and the isobaric peak (grey). The black dotted line at m/z = 227.12 is located where the <sup>227</sup>Ac peak was measured while the grey dotted line is at m/z = 227.02 which is the mass center .....</i>	<i>86</i>
<i>Figure 2-18 : Normalised (<sup>225</sup>Ac/<sup>227</sup>Ac) ratio measured by MC-ICP-MS versus the Ac content for two series of successive dilutions of a spiked actinium solution (uncertainties in 2σ<sub>n</sub>).....</i>	<i>87</i>
<i>Figure 2-19 : Repeated measurements of the standard calibration solution, carried out in February 2019 (diamonds) and in October 2019 (circles). The concentration measured in February 2019 were corrected from the <sup>227</sup>Ac decay to be compared with the October data. The solid line represents the average value of the all the measurements and the dotted lines the 95% confidence interval.....</i>	<i>88</i>
<i>Figure 2-20 : Deviation of the concentration measured against the concentration calculated from the dilution of our standard in artificial water (blank) and in Mediterranean seawater (black). The solid line represents the concentration of the home standard and the dotted lines the 95% confidence interval over the concentration of the home standard.....</i>	<i>88</i>
<i>Figure 2-21 : (a) <sup>227</sup>Ac concentration profile in China Sea (purple square), with the actinium concentration supported by the Pa decay (green triangle), and the concentration measured in west Pacific (black diamand) by Nozaki (1990), (b) <sup>230</sup>Th profile at the station HS6 in the China Sea. All the uncertainties are expressed at 2σ<sub>n</sub>.....</i>	<i>91</i>

Figure 2-22 : Seawater $^{227}\text{Ac}$ profiles in Weddell Gyre, at station Super V from Bonus GoodHope cruise, measured by mass spectrometry (red diamonds) and at station PS2579-2 (Geibert, 2002) (black dot) and PS63-121 measured by alpha-spectrometry (Geibert and Vöge, 2008) (blue dots). All uncertainties are expressed at $2\sigma_n$ .....	93
Figure 3-1 : Map of the stations from the Bonus GoodHope cruise, with the different front across the Southern Ocean.....	115
Figure 3-2 : $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ concentration in the dissolved phase of the super stations of the Bonus GoodHope cruise .....	120
Figure 3-3 : $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ concentration in the particulate phase of the super stations of the Bonus GoodHope cruise.....	121
Figure 3-4 : $^{231}\text{Pa}_{\text{xs-total}}$ versus neutral density in the Weddell gyre during the Bonus GoodHope and ZeroDrake cruises. Red dot: station S5 BGH; blue triangle: station 131 of ZeroDrake.....	123
Figure 3-5 : $F_{\text{Th/Pa}}$ fractionation factor profiles. The dissolved concentration was interpolated linearly between two measured point on neutral density basis at depths where particulate concentration was measured. $F_{\text{Th/Pa}}$ uncertainties are propagated and expressed in $2\sigma_n$ .....	124
Figure 3-6 : (a) $\text{Pa}_d/\text{Si}$ ratio in the water column. (b) $\text{Pa}_p/\text{BSi}$ ratio in the particulate fraction .....	125
Figure 3-7 : Distribution of the $^{231}\text{Pa}_t$ ( $\text{Pa}_d + \text{Pa}_p$ ) concentration from the Bonus GoodHope cruise against the neutral density. The studied isopycnal surfaces ( $\gamma_n = 27.865 \text{ kg/m}^3$ and $\gamma_n = 28.094 \text{ kg/m}^3$ ) are highlighted by black lines.....	127
Figure 3-8 : Conceptual diagram of the advection-diffusion-scavenging model.....	127
Figure 3-9 : Advection-diffusion modelling of Salinity and $^{231}\text{Pa}_T$ compared to data, at the isopycnal surface $\gamma_n = 27.865 \text{ kg/m}^3$ (a) and at the isopycnal surface $\gamma_n = 28.094 \text{ kg/m}^3$ (b). Stacked red curves are the fitting curved with the best $R^2$ obtained with the Monte Carlo simulation.....	130
Figure 3-10 : $^{231}\text{Pa}_{\text{xs-dissolved}}$ versus neutral during the Bonus GoodHope and ZeroDrake cruises at hydrologically close stations.....	135
Figure 3-11 : $K_d$ estimated from the particulate and dissolved fraction, (a) for the $^{231}\text{Pa}$ and (b) for the $^{230}\text{Th}$ , against the estimated proportion of biogenic silica in the particulate fraction.....	136
Figure 3-12 : Comparison of epsilon Nd signature of BGH station S5 (red dot)(Garcia-Solsona et al. 2014) and the ZeroDrake station 131 (blue dot) (Stichel et al. 2012) compiled in the GEOTRACES intermediate report.....	136
Figure 4-1 : Map of the station from the Bonus Goodhope cruise, with the location of the hydrological front across the ACC. Stations where $^{227}\text{Ac}$ was measured in Weddell gyre are located with a star symbol	146
Figure 4-2 : Dissolved profile of $^{227}\text{Ac}$ measured across the ACC. The uncertainties are expressed in $2\sigma_n$ , station S1 (black), S2 (green), S4 (orange), S5 (red). Station 3 is omitted due to doubts on the analyses (see text).....	152
Figure 4-3 : $^{227}\text{Ac}$ concentration on particulate fraction measured on samples from Bonus GoodHope cruise .....	154
Figure 4-4 : $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$ profiles from stations S1 and S2, near the African margin, North of the Southern Ocean. Profiles are inferred with the 1D diffusion model with a constant $K_z$ (dashed lines).....	157
Figure 4-5 : $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$ profiles from station S4, over the mid ocean Ridge, at the south of the ACC. Profile is inferred with the 1D diffusion model with a constant $K_z$ (dashed lines).....	158
Figure 4-6 : $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$ concentration versus salinity along the neutral isopycnal surface $\gamma_n = 28.094$ (S5,S4,intercal). Blue point are $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$ data interpolated at $\gamma_n = 28.094$ , Red curves: modelled mixing curves.....	160
Figure 4-7 : Comparison of $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$ profile with diffusion-scavenging model for several pairs of parameters : (Red line: $K_z = 20 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $V_{\text{up}} = 150 \text{ m/y}$ ; Gray dashed line $K_z = 50 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $V_{\text{up}} = 600\text{m/y}$ ; Black dashed line : $K_z = 20\text{cm}^2/\text{s}$ et $V_{\text{up}} = 55\text{m/y}$ ).....	162
Figure 4-8 : Vertical profiles of (a) $^{230}\text{Th}$ and (b) $^{231}\text{Pa}$ compared to the modeled distribution through the diffusion-scavenging model (black dashed line) and the mixing scavenging model from Rutgers van der Loeff et al., 1993 (gray dot line).....	163
Figure 4-9 : Model concentration of Nd concentration compare to the measured concentration (Garcia-Solsona et al., 2014), at station S1 from Bonus GoodHope cruise.....	170
Figure 4-10 : Modelled epsilon equilibration of a full depth water mass on area with boundary scavenging, with the contribution effect to the distribution of the $\epsilon_{\text{Nd}}$ of the scavenging and the vertical diffusion.	170
Figure 4-11 : Weddell gyre circulation from Vernet et al. (2019), with the location of the different station where Ac vertical profile was measured. Star = this study and circle = previous station (Geibert et al.,	

2002; Geibert and Vöge, 2008). Station PS2600 in the inflowing water is more eastward (63°S ; 35°E). HSSW(High Salinity Shelf Water) represent the seasonal deep water formation.....	171
Figure 5-1 : Localisation des stations échantillonnées lors des différentes campagnes dans l’océan austral, avec les stations de la campagne bonus GoodHope (2018) ; 2011 = campagne KEOPS 2 ; 2021 = campagne SWINGS.....	180

## Table des Tableaux

Tableau 2-1 : Liste des recombinaisons isobarique pouvant interférer sur la masse du $^{227}\text{Ac}$ au spectromètre de masse et l'écart à la masse théorique .....	69
Tableau 2-2 : Liste des recombinaisons isobarique pouvant interférer sur la masse du $^{225}\text{Ac}$ au spectromètre de masse et l'écart à la masse théorique .....	70
Tableau 2-3 : Signal d'interférence des recombinaisons polyatomiques identifiées .....	71
Tableau 2-4 : Actinium recovery yield for column chemistry and total protocol estimated from the signal intensity acquired on MC-ICPMS for different preparations.....	89
Tableau 2-5 : $^{227}\text{Ac}$ concentrations measured in environmental water. All the concentrations are corrected from the decay between sampling time and analysis time.....	92
Tableau 2-6 : Rétroplanning pour l'organisation du protocole d'analyse du $^{227}\text{Ac}$ .....	100
Tableau 3-1 : Model parameters and output .....	130
Tableau 3-2 : Box-model parameters used and results.....	137
Tableau 3-3 : Dissolved concentration of $^{231}\text{Pa}$ from samples of the Bonus GoodHope cruise .....	138
Tableau 3-4 : Particulate $^{231}\text{Pa}$ from Bonus GoodHope samples and the $F_{\text{Th}}/\text{Pa}$ measured from the particulate measurement and a linear interpolation over dissolved sample.....	139
Tableau 3-5 : Major phases in filtered particles and Th and Pa partition coefficients for the bulk particulate matter and Pa partition coefficient estimated for pure opal.....	140
Tableau 4-1 : Dissolved $^{227}\text{Ac}$ and $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$ concentrations along the Bonus GoodHope section. Dissolved $^{231}\text{Pa}$ from chapitre 3. All uncertainties are expressed in $2\sigma_n$ .....	153
Tableau 4-2 : Particulate $^{227}\text{Ac}$ concentration measured on Bonus GoodHope samples, with the $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$ calculated from particulate $^{231}\text{Pa}$ (chapitre 3). All uncertainties are expressed in $2\sigma_n$ .....	155

## Table des acronymes

AABW	Antarctic Bottom Water
AAIW	Antarctic Intermediate Water
ACC	Antarctic Circumpolar Current
AMOC	Atlantic Meridional Overturning Circulation
amu	Atomic Mass Unit
BGH	Bonus GoodHope cruise
BS	Balabac Strait
CEA	Commissariat de l'Energie Atomique et aux énergies alternatives
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CSW	Circumpolar Surface Water
CTD	sonde "Conductivity-Temperature-Depth"
FP/PF	Polar Front
FST	Front Sub Tropical
GEOPS	Geosciences Paris-Saclay
HNLC	High Nutrient Low Chlorophyl
HSSW	High Salinity Shelf Water
ID-MC-ICPMS	Isotopic Dilution Multi-Collection Inductively Coupled Plasma Mass spectrometer
KS	Karimata Strait
LADCP	Lowered Acoustic Doppler Current Profiler
LCDW	Lower Circumpolar Deep Water
LEGOS	Laboratoire d'Etude en Géophysique et Océanographie, Spatiale
LIDAR	Laser Imaging Detection and Ranging
LS	Luzon Strait
LSCE	Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement
MC-ICPMS	Multi-Collection Inductively Coupled Plasma Mass spectrometer
MS	Mindoro Strait
NADW	North Atlantic Deep Water
NEMO	Nucleus for European Modelling of the Ocean
PDW	Pacific Deep Water
RaDeCC	Radium Delayed Coincidence Counting
REE	Rare Earth Element
ROMS	Regional Ocean Modeling System
SACCF	South Antarctic Circumpolar Current Front
SAF	Sub Antarctic Front
SBY	Southern boundary
SWINGS	South West Indian Geotraces Section
TQ-ICPMS	Triple Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass spectrometer
TS	Taiwan Strait
UCDW	Upper Circumpolar Deep Water
UVSQ	Université de Versailles Saint Quentin
WDW	Warm Deep Water
WSBW	Weddell Sea Bottom Water
WSDW	Weddell Sea Deep Water





# Chapitre 1 : CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE / SYNTHESE

## BIBLIOGRAPHIQUE

---

### 1. Le mélange vertical de l'océan

#### 1.1. Définition et application

##### 1.1.1. Qu'est-ce qu'on appelle le mélange vertical ?

L'océan est un compartiment important de la surface terrestre, contribuant au système climatique. L'océan est une enveloppe fluide permettant notamment de redistribuer l'énergie solaire reçue aux basses latitudes vers les hautes latitudes. L'océan joue également un rôle important dans le cycle du carbone naturel et anthropique, en absorbant une part significative du carbone émis vers l'atmosphère, de l'ordre de 26% des émissions du CO<sub>2</sub> fossile (Sabine et al., 2004), ce qui a un effet tampon sur le changement climatique global, dont l'effet de puits de carbone s'atténue avec le temps (Zeng et al., 2022). Le carbone dans l'océan peut alors se retrouver dans le réservoir profond de l'océan, dont le temps de résidence de l'ordre du millier d'années, ou se retrouver séquestré dans les sédiments marins pour suivre le cycle géologique du carbone, d'une période de l'ordre de plusieurs millions d'années. L'étude du climat, qu'il soit passé, présent ou futur, nécessite de connaître l'intensité des échanges entre les différents réservoirs terrestres et leurs évolutions au cours du temps.

La compréhension de la circulation océanique est donc un des axes d'études majeurs dans l'amélioration de la connaissance du système climatique global, d'autant qu'elle participe à près de 50% à la dynamique de redistribution de l'énergie de l'ordre de 2PW (Huang, 2013; Macdonald and Wunsch, 1996), bien qu'une faible proportion de cette énergie atteigne les hautes latitude (Trenberth, 2019). Dans le système de circulation générale, on décrit aujourd'hui aisément la circulation des eaux de surface ainsi que la formation d'eaux profondes, et la circulation thermohaline. Ces eaux profondes se forment dans les zones polaires grâce au refroidissement d'eaux de surface dont la densité augmente entraînant ainsi leur plongée. Cette formation d'eau profonde a pour effet de transférer de l'énergie ainsi que de nombreux éléments vers la circulation de fond qui possède un temps de résidence de l'ordre du millier d'année. Ces eaux denses circulent en tapissant alors l'ensemble des fonds marins. Dans l'océan, ces eaux de fonds se mélangent lentement avec les eaux sus-jacentes, moins denses, par un processus de diffusion ou en se mélangeant le long de surfaces d'iso-densités (aussi appelées isopycnes) inclinées (Figure 1-1). On décrit la remontée de ces eaux profondes

essentiellement dans l’océan Austral, où les surfaces isopycnales s’inclinent et affleurent vers les hautes latitudes, formant ainsi les eaux modales antarctiques. Cependant les flux dus à la remontée des eaux profondes sont encore difficilement estimés. Historiquement l’approche la plus simple a été de considérer un système 1D d’advection-diffusion. Pour un traceur conservatif (cas de la chaleur, de la température ou de la salinité), l’équation de conservation est (Munk, 1966) :

$$w \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left( K_z(z) \frac{\partial C}{\partial z} \right) = 0 \quad (1.1)$$

Avec  $w$  la vitesse d’advection verticale et  $K_z$  le coefficient vertical du mélange turbulent et  $C$  la concentration d’un traceur dans l’océan. Dans le cas où  $w$  et  $K_z$  sont constants, la solution pour un traceur conservatif (température, salinité) est de la forme :  $C = C_0 + C_1 e^{\frac{wz}{K_z}}$ . Munk (1966) a alors appliqué cette solution pour décrire le profil de température observé (proxy de l’énergie portée par la masse d’eau) et déterminer le rapport solution  $w/K_z$  de l’équation. Il a alors complété l’équation 2 en ajoutant un terme de désintégration radioactive pour étudier le radiocarbone comme traceur du mélange turbulent :

$$w \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left( K_z(z) \frac{\partial C}{\partial z} \right) = \lambda C \quad (1.2)$$

Avec  $C$  la concentration du traceur radioactif étudié, ici le carbone 14 et  $\lambda$  la constante de désintégration du traceur radioactif, exprimé par  $\lambda = \ln(2)/t_{1/2}$  où  $t_{1/2}$  est la période radioactive de l’élément (5400 ans pour le  $^{14}\text{C}$ ). En imposant ainsi un second traceur, Munk (1966) peut mieux contraindre les paramètres du modèle avec  $K_z = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $w = 10^{-7} \text{ m/s}$  pour l’océan profond, au-delà de 1000 m de profondeur.

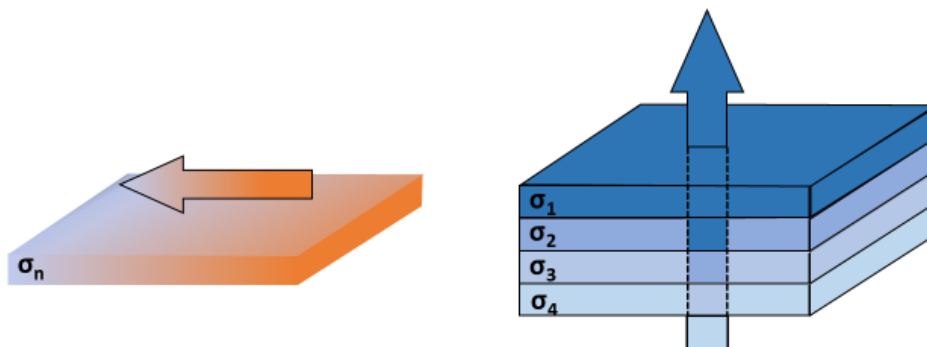


Figure 1-1 : Schéma illustratif de (a) le mélange isopycnal le long des surfaces d’isodensité et (b) le mélange

*diapycnal qui se déroule perpendiculairement aux surfaces d'isodensité*

Le mélange dans l'océan est un processus déterminant pour la circulation et les propriétés physico-chimique des masses d'eau. Ce mélange résulte de différents processus à toutes les échelles, allant du brassage par les gyres, du transfert par les ondes internes (ondes de marée, vagues induites par le vent ...), le mélange turbulent ou encore la diffusion moléculaire (considéré comme négligeable à l'échelle macroscopique). Le mélange vertical turbulent continue d'être un phénomène non résolu dans les modèles de circulation générale de l'océan et nécessite donc d'être paramétrisé d'après les estimations faites *in situ*. L'un des grands enjeux actuels est donc d'améliorer nos connaissances sur ce mélange profond afin d'affiner les modèles d'océan atmosphère et de climat tant à l'actuel que pour le passé.

Pour ceci, la première approche consiste en une cartographie de la distribution de la valeur du coefficient de mélange turbulent vertical ( $K_z$ ) de l'océan afin de contraindre le, ou les, processus qui permettraient d'équilibrer le bilan énergétique de l'océan et d'affiner la paramétrisation pour les modèles globaux. Une telle synthèse fait apparaître un manque d'énergie turbulente dans les données actuelles et il a été proposé que l'énergie manquante puisse être transmise au niveau des marges continentales (Ledwell et al., 2000; Waterhouse et al., 2014). Une autre approche serait de réussir à appréhender les principaux processus influençant le mélange vertical afin de le recalculer pendant la simulation (Jayne, 2009). Cette solution, la plus satisfaisante pour les modèles de circulation générale, n'est cependant toujours pas résolue, car elle nécessite une approche fines des différentes ondes internes pouvant traverser l'océan (de Lavergne et al., 2017, 2017), de pouvoir retracer finement l'impact de la topographie (Cusack et al., 2017; Garabato, 2004) ou encore les ondes de marée.

### 1.1.2. Les applications du $K_z$

Aujourd'hui, dans les modèles de circulation globale et régionale le coefficient de mélange vertical est représenté de différentes manières. L'une d'entre elle, consiste à imposer des valeurs du coefficient de mélange de manière discrète dans la grille de calcul. Une autre approche est d'estimer la valeur du coefficient de mélange vertical à partir des processus pris en compte dans la discrétisation des équations de circulation et de transfert, notamment de la salinité et de la température. Cette approche est notamment appliquée dans le modèle ROMS, qui a connu différentes approches comme celle Pacanowski and Philander (1981) où les processus de mélanges sont décrits comme essentiellement influencés par le cisaillement des courants moyens et s'inspirent d'études empiriques pour estimer les valeurs  $K_z$  et de viscosité (Jones, 1973; Robinson, 1966). L'approche appliqué

actuellement est inspirée de l'étude de la couche limite de surface, dite KPP, en additionnant la contribution des principaux processus intervenant dans l'estimation du coefficient de mélange vertical (Large et al., 1994), dont les ondes internes qui sont paramétrisées avec une valeur minimale  $K_z = 0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$  pour le transport de traceur dans l'intérieur de l'océan (Shchepetkin and McWilliams, 2003). D'autres modèles utilisent une estimation forcée du coefficient de diffusion vertical à laquelle on additionne la contribution de certains processus, comme dans le modèle NEMO, où le coefficient de mélange vertical varie selon une fonction dépendant de la latitude allant de  $0.12 \text{ cm}^2/\text{s}$  dans les eaux polaires à  $0.012 \text{ cm}^2/\text{s}$  à  $5^\circ$  de latitude comme paramètre minimal (Megann et al. 2018).

Pour d'autres modèles, plus simplifié encore, le coefficient de mélange vertical est réduit à une constante homogène dans l'océan, généralement de l'ordre de grandeur proposé par Munk ( $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ ). La réduction de  $K_z$  à une valeur homogène induit alors une grande perte d'information sur la distribution des éléments dans la colonne d'eau et leur interaction avec le réservoir sédimentaire, notamment dans les régions avec une topographie accidentée des fonds marins.

D'autre part, ce coefficient de mélange vertical est important pour comprendre la remobilisation d'élément depuis les sédiments et les eaux profondes. C'est notamment le cas pour compléter le cycle du carbone océanique : le flux d'enfouissement vers le sédiment est bien connu mais le flux de remobilisation reste non contraint en le considérant comme faible. Les éléments nutritifs (P, N, Fe ...) sont concernés par ces flux de remobilisation, car leurs concentrations dans l'océan profond sont beaucoup plus importantes que celles en surface, et leur remontée permet d'alimenter tout le réseau trophique. Le mélange turbulent profond pourrait être également important dans la compréhension des cycles de certains traceurs isotopiques comme les isotopes du néodyme, dont la signature  $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$  d'une masse d'eau varie lorsqu'elle rentre en contact avec une marge continentale, en s'imprégnant de la signature du continent. Cet échange aux marges est encore mal contraint, mais il est généralement associé à l'action couplée de l'adsorption du néodyme dissous sur les particules chutant dans la colonne d'eau et la dissolution du néodyme présent dans les sédiments de surface.

## 1.2. Les méthodes de mesure du $K_z$

### 1.2.1. Les structures fines et les microstructures de densité

La première approche proposée pour déterminer le coefficient de mélange turbulent dans l'océan est de le calculer à partir des mesures de micro variations de densité (Figure 1-2). Cette

méthode profite des connaissances en mécanique des fluides et de notre capacité à mesurer des micro variations de densité dans le milieu.

De nombreuses méthodes de calculs existent (Osborn, 1980; Shih et al., 2005). En général, elles s'appuient sur la mesure des variations de densité et de température pour exprimer le  $K_z$ . Elles ont toute en commun d'utiliser une constante d'efficacité de mélange ajustée entre 0,1~0,3 (sans unité) pour correspondre aux mesures effectuées sur le terrain

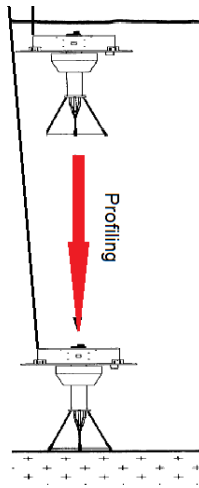


Figure 1-2 : Schéma de fonctionnement d'un système d'acquisition autonome des variations de microdensité dans la colonne d'eau par mesure à haute fréquence de la température et de la salinité pour en dériver la densité.

L'une des premières approches est celle développée par Osborn (1980) qui dérive une valeur pour le coefficient de mélange vertical comme suit :

$$K_z = \Gamma \times N^{-2} \times \epsilon + \kappa_T \quad (1.3)$$

Où  $K_z$  est le coefficient de mélange vertical diffusif,  $\epsilon$  le coefficient de dissipation et  $\Gamma$  le coefficient d'efficacité du mélange et  $\kappa_T$  le coefficient de diffusion thermique turbulent et  $N$  la fréquence de Brunt-Väisälä, calculée comme suit :

$$N^2 = -\frac{g}{\rho_0} \times \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (1.4)$$

Avec  $g$  l'accélération de la pesanteur,  $\rho_0$  la masse volumique du fluide et  $z$  la distance verticale. Le coefficient de dissipation est déterminé avec l'expression suivante :

$$\epsilon_B = \frac{v \times \kappa_T^2}{L_B^4} \quad (1.5)$$

Avec  $\nu$  la viscosité du fluide et  $L_B$  la longueur de Batchelor sur laquelle s'équilibre l'étirement du fluide visqueux et la diffusion (Bonhomme, 2008).

Cette approche permet de faire de nombreuses mesures *in situ* directement dans la colonne d'eau avec une résolution spatiale importante. Ces mesures peuvent être acquises en ajoutant un capteur de microdensité sur la sonde CTD ou sur un profiler autonome. L'utilisation d'une sonde CTD permet d'obtenir le profil *in situ* cohérent notamment avec d'autres analyses biogéochimiques, tandis que l'utilisation d'un profiler autonome aura l'avantage de pouvoir cartographier de grande surface géographique en se laissant dériver entre deux profils de mesure. Un inconvénient pouvant être relevé pour ces deux méthodes est l'influence qu'elles peuvent avoir sur leur milieu lors de la mesure, d'autant qu'elles permettent d'effectuer une estimation ponctuelle dans le temps du mélange vertical.

Les structures fines de densité sont quant à elles obtenues à partir des profils de vitesses mesurées par LADCP (Lowered Acoustic Doppler Current Profiler). Cette méthode consiste en l'utilisation d'ondes acoustiques pour reconstruire par effet Doppler (analyse des ondes réfléchies) les vitesses horizontales des courants. Ces vitesses horizontales permettent de déterminer le cisaillement horizontal et d'en déduire le coefficient de mélange diffusif vertical des structures fines de densité, au moyen d'une théorie d'interaction des ondes internes (Gregg, 1989; Kunze et al., 2006; Munk, 1981). Un des principaux avantages de cette approche est qu'elle ne perturbe pas l'environnement étudié en effectuant la mesure au fur et à mesure de la descente de l'instrument avec la sonde CTD. Ces méthodes de mesures physiques permettent une acquisition rapide du cisaillement horizontal et donc du profil de variation du coefficient de mélange vertical diffusif, et ont l'avantage de pouvoir être facilement déployées lors des campagnes en mer.

Toutes ces mesures sont ponctuelles et donc potentiellement affectées par des processus transitoires. Pour pallier à ce problème, il serait nécessaire de faire les mesures sous forme de séries temporelles et de calculer le coefficient de mélange moyenné au cours du temps.

### 1.2.2. Injections intentionnelles de traceurs passifs

Historiquement, les premières estimations du mélange turbulent ont été effectuées par le suivi de gaz dissous dans la thermocline, comme l'hélium et le tritium émis à l'échelle globale par les essais nucléaires à l'air libre (Jenkins, 1998; Östlund and Rooth, 1990; Rooth and Östlund, 1972). Ces traceurs ont été utilisés dans le cadre du mélange turbulent isopycnal et diapycnal. On a ensuite injecté

de façon ponctuelle dans la zone à étudier un gaz dissous artificiel, chimiquement inerte dans l'environnement. L'injection est faite au plus près de la surface de l'isopycne d'intérêt, repérée avec la sonde CTD (Ledwell et al., 2000, 1998, 1993, 1986; Ledwell and Watson, 1988; Watson et al., 1991). Initialement, la molécule utilisée était l'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ) (Ledwell et al., 1986), mais elle a par la suite été remplacé par le trifluorométhyl sulfure pentafluorure ( $\text{CF}_3\text{SF}_5$ ) pour s'affranchir du signal de  $\text{SF}_6$  émis par les activités industrielles dans les masses d'eau formées lors de ces dernières décennies (Ho et al., 2008; Ledwell et al., 2011). En plus d'être chimiquement inerte dans l'océan, l'autre intérêt d'utiliser ces molécules est le faible niveau de concentration nécessaire pour effectuer une mesure (de l'ordre de  $10^{-17}$  mol/L) grâce à une chromatographie en phase gazeuse et une détection par capture électronique (Ledwell and Watson, 1988). Ces faibles niveaux permettent d'effectuer un suivi de l'expérience sur plus d'une année, et de sonder sur une surface océanique importante avec des transects dans le sens du transport isopycnal de l'ordre de la centaine de km. La distribution du traceur autour de l'isopycne et l'évolution de cette distribution permet alors d'en estimer le  $K_z$  (Figure 1-3).

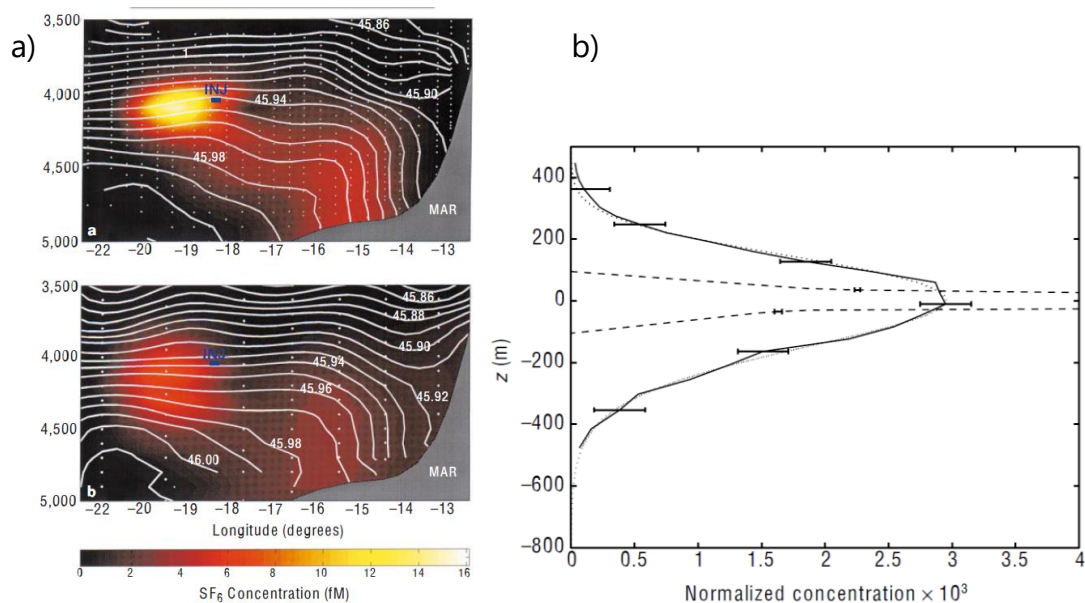


Figure 1-3 : (a) Concentration en traceur  $\text{SF}_6$  le long d'une section d'étude, avec la position des principales isopycnes, 14 mois après l'injection du traceur et (b) 26 mois après l'injection. (c) Profil vertical moyen du traceur avec le modèle d'interpolation gaussien, déterminé par la méthode des moindres carrés. Les lignes en tiret représentent la distribution initiale du traceur.

Cette approche a été appliquée la première fois dans l'océan Pacifique Nord, en injectant environ 100kg de  $\text{SF}_6$  dans la pycnocline (Ledwell et al., 1986), puis dans diverses zones océaniques. Cette méthode a également été employée pour l'étude du  $K_z$  profond, dans l'Atlantique sud au large



du Brésil (Ledwell et al., 2000) et au niveau du passage de Drake dans l'océan Austral (Garabato, 2004). Ces deux dernières études ont mis en évidence d'importantes variations du  $K_z$  dans les eaux profondes avec des  $K_z$  forts (10 - 100  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) à proximité des zones de forte variation de la topographie et des valeurs plus faibles au-dessus des plaines abyssales ( $\sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) (Ledwell et al., 2011).

Aujourd'hui, de nouvelles molécules fluorescentes (fluorescéine ou rhodamine) commencent à être utilisées. Ces traceurs fluorescents sont couplés à des mesures par LIDAR embarqué (pour les mesures dans les couches peu profondes) et des mesures avec un « véhicule sous-marin autonome équipé d'une microprobe » (Shcherbina et al., 2015), ce qui pourrait améliorer la fréquence d'analyse du panache de diffusion.

### 1.3. La distribution des valeurs de $K_z$ dans l'océan

A ce jour, la répartition spatiale des mesures du coefficient de mélange vertical est encore très parcellaire dans l'océan. La carte la plus fournie est celle compilée par Waterhouse (2014) dont l'ensemble des mesures ont été acquises par des méthodes d'analyse de structure fines par LADCP, de microstructure de densité par CTD ou par injection de traceur près des surfaces isopycnales (Figure 1-4). Ces différentes approches sont présentées comme donnant des valeurs homogènes du coefficient de mélange diapycnal. Les couches superficielles de la colonne d'eau sont plutôt bien renseignées grâce à l'utilisation des bouées Argo, qui dérivent dans l'océan en effectuant à intervalle régulier des plongées jusqu'à environ 2000 m de profondeur et en remontant par système de ballast, transmettant les mesures au fur et à mesure.

Les mesures effectuées dans les 2000 premiers mètres de profondeur, représentent les valeurs du coefficient de mélange vertical essentiellement dans la thermocline. La thermocline est la zone de forte variation de température et de salinité entre la couche mélangée de surface et les eaux profondes, créant de fort gradient de densité sur de faibles hauteurs d'eau, ce qui implique généralement des valeurs de  $K_z$  relativement faibles (0.001 – 0.1  $\text{cm}^2/\text{s}$ ). On observe notamment que les valeurs les plus importantes de  $K_z$  peu profond se situent dans le secteur Atlantique de l'océan Austral avec des valeurs de l'ordre de 1  $\text{cm}^2/\text{s}$  (Garabato, 2004; Ledwell et al., 2011) (Figure 1-4). Dans les eaux profondes, le coefficient de mélange vertical est en moyenne plus important que dans les eaux de la thermocline (0.1 – 1  $\text{cm}^2/\text{s}$ ), notamment à cause de gradients de densité beaucoup plus ténus entre les différentes eaux profondes.

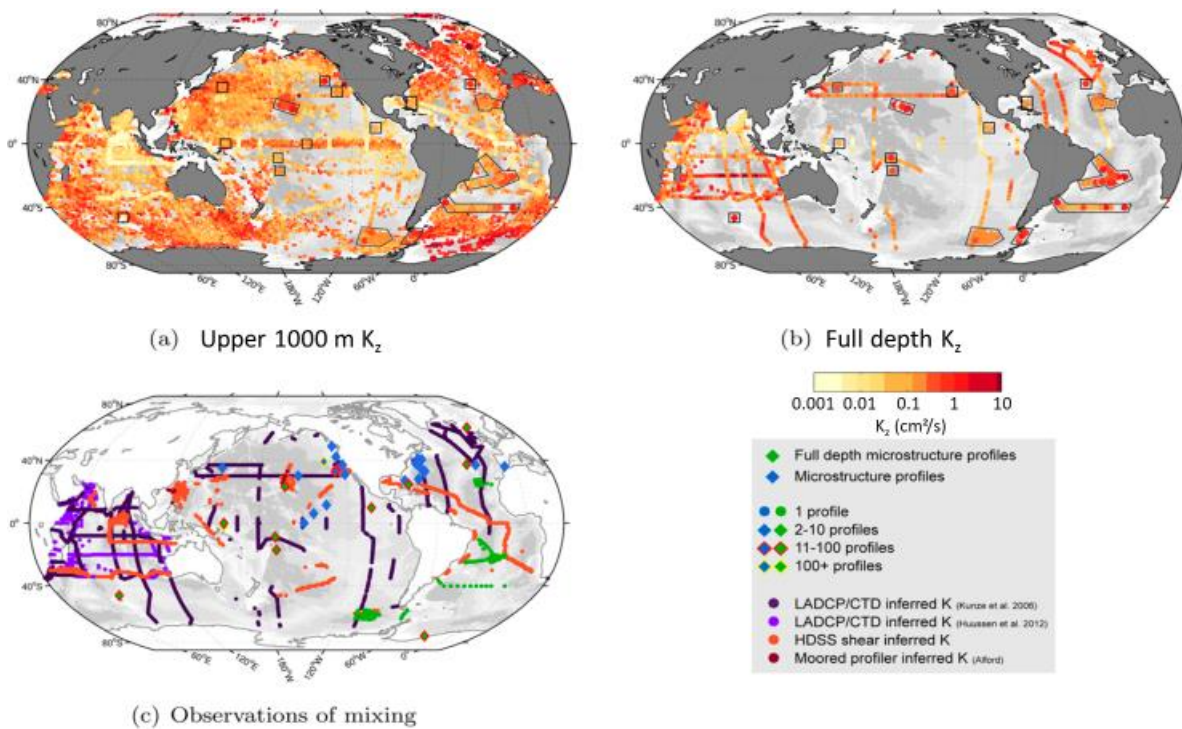


Figure 1-4 : Carte de répartition des mesures du mélange vertical compilé par Waterhouse (2014).

Les zones dans lesquelles le coefficient de mélange a pu être déterminé jusqu'au plancher océanique présentent en moyenne un coefficient de mélange de l'ordre de  $0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$ . La compilation des mesures du  $K_z$  montre une forte variabilité de ce paramètre entre les différentes régions océaniques (Kunze et al., 2006), avec des valeurs globalement plus élevées dans l'océan Atlantique et Austral, bien que ces estimations soient très dépendantes de la paramétrisation permettant la conversion des mesures en  $K_z$  (Figure 1-5). Des zones étudiées ultérieurement semblent cependant plus marquées que ce qui avait été estimé auparavant comme le centre de l'océan Indien (Huussen et al., 2012). Enfin, afin d'étudier l'impact de la topographie sur les variations du  $K_z$ , de nombreuses mesures ont été entreprises au niveau du passage de Drake et en amont dans le secteur Pacifique de l'océan Austral, mettant ainsi en avant l'intensification du mélange vertical turbulent en passant de valeur de l'ordre de  $0.5\text{-}2 \text{ cm}^2/\text{s}$  à des valeurs avoisinant les  $100 \text{ cm}^2/\text{s}$  (Figure 1-6) dans les zones où le courant se heurte au haut-fond du passage de Drake (Garabato, 2004; Ledwell et al., 2011; Watson et al., 2013).

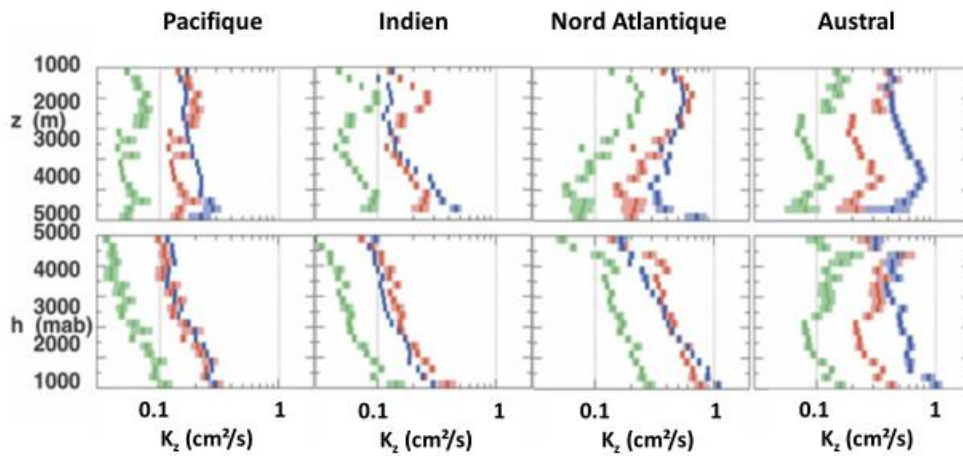


Figure 1-5 : Profil moyen du  $K_z$  de chacun des océans, en fonction de la distance par rapport à la surface ( $z$ ) et par rapport à la distance avec le plancher océanique ( $h$ ). Les différentes couleurs représentent 3 modèles paramétrisations pour interpréter les données acquises par LADCP (Kunze et al., 2006).

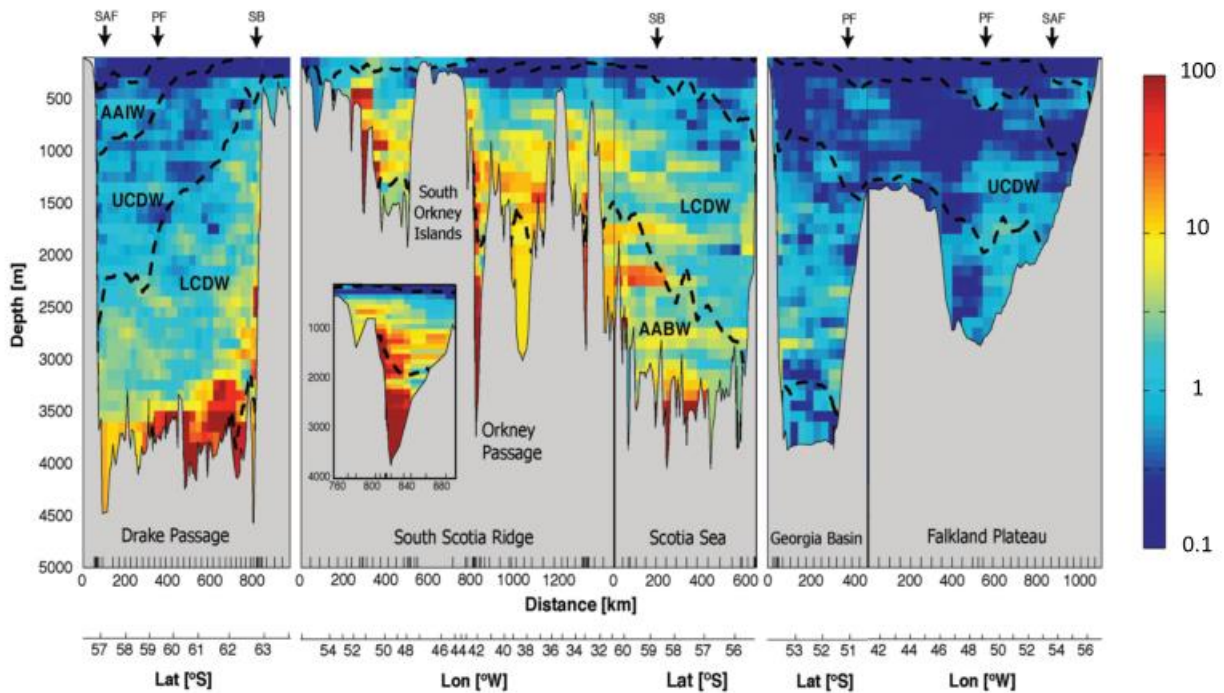


Figure 1-6 : Carte de distribution du coefficient de mélange vertical au niveau de passage de Drake (Garabato et al., 2004). L'échelle de couleur représente les estimations des valeurs de  $K_z$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) exprimées sur une échelle logarithmique de base 10

## 2. Les Traceurs radioactifs dans l'environnement et l'intérêt de l'Ac

### 2.1. La chaîne de désintégration de l'uranium

#### 2.1.1. Leurs caractéristiques radioactives

L'uranium est un élément radioactif de la famille des actinides possédant de nombreux isotopes, tous radioactifs, dont les plus abondants sont le  $^{238}\text{U}$  et le  $^{235}\text{U}$  qui possèdent des demi-vies très longues, respectivement 4,47 Ga et 708 Ma. Les éléments descendants des isotopes de l'uranium sont également radioactifs, formant une chaîne de décroissance radioactive (fig 1.7). La désintégration d'un élément radioactif est un processus aléatoire. L'activité d'un radioélément correspond au nombre de désintégrations de l'élément par unité de temps, cette décroissance se fait à un taux constant spécifique à chaque radioisotope :

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1.6)$$

Où A est l'activité du radioélément, N est le nombre d'atomes radioactifs et  $\lambda$  la constante de décroissance ( $\lambda = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$  avec  $t_{1/2}$  la demi-vie de l'isotope) radioactive de l'isotope étudié. L'évolution du nombre d'atomes radioactifs au cours du temps, dans un système fermé, suit une courbe exponentielle :

$$N(t) = N(0) e^{-\lambda t} \quad (1.7)$$

De cette équation on peut déduire l'évolution de la quantité de l'élément radiogénique dans le cas où il est stable (3) ou dans le cas où l'élément est également radioactif (4) :

$$\frac{dN_F}{dt} = -\frac{dN_P}{dt} = \lambda_P N_P \quad (1.8)$$

$$\frac{dN_F}{dt} = -\frac{dN_P}{dt} - \lambda_F N_F = \lambda_P N_P - \lambda_F N_F \quad (1.9)$$

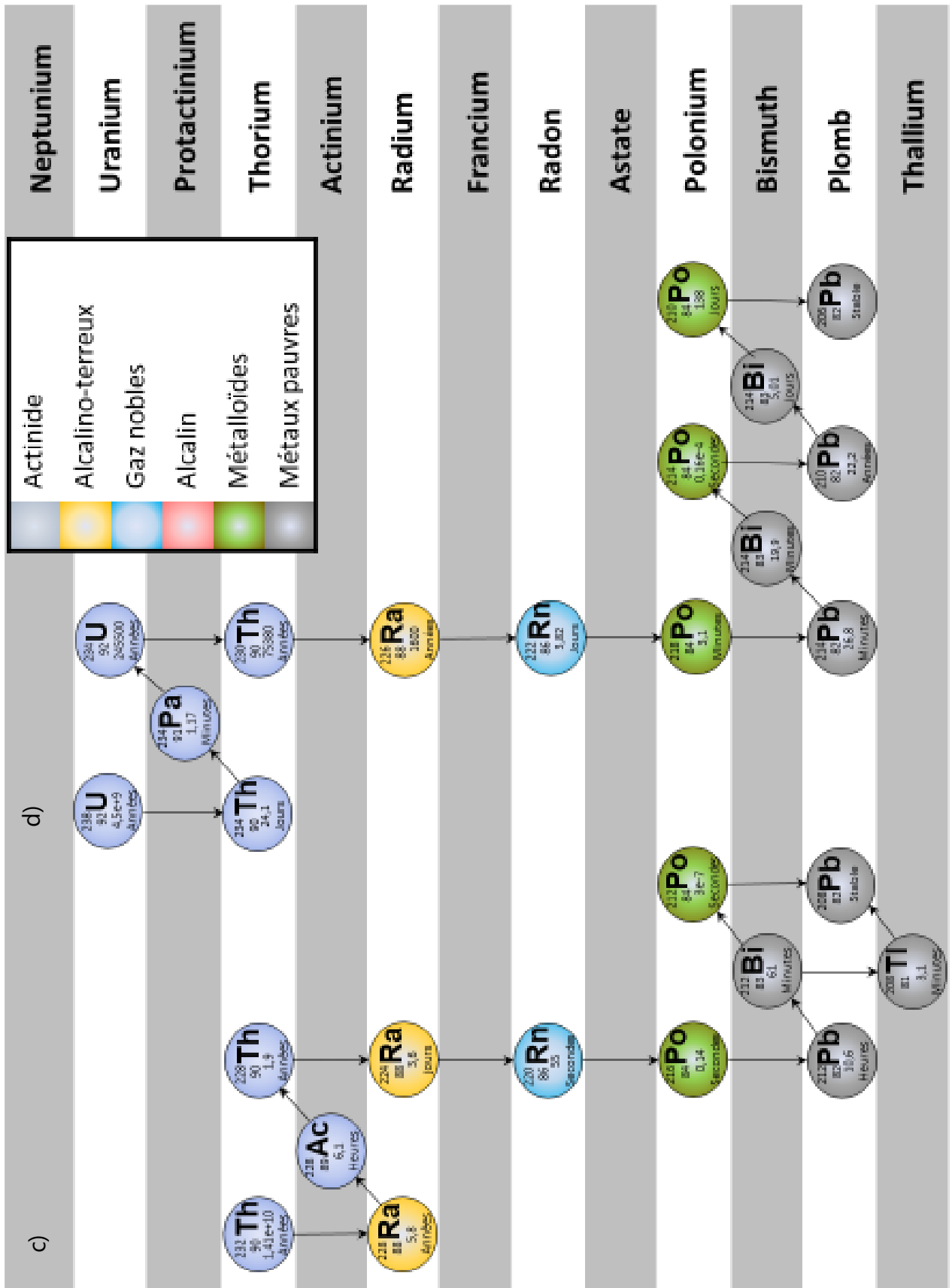
Dans le cas où l'élément radiogénique est également radioactif, on parle d'une chaîne de décroissance radioactive. La quantité d'un élément dépend alors de l'équilibre entre la production du fils par décroissance de l'élément père et la décroissance de l'élément fils lui-même. L'équilibre séculaire est atteint lorsque la quantité de l'élément fils est constante dans le temps et s'écrit donc :

$$\frac{dN_F}{dt} = -\frac{dN_P}{dt} - \lambda_F N_F = 0 \Leftrightarrow A_F = A_P \quad (1.11)$$

En considérant la recroissance de la chaîne à partir de l'élément père, l'équilibre séculaire est atteint après l'équivalent de plusieurs demi-vies de l'isotope fils. Dans une chaîne de désintégration radioactive restée en milieu fermé depuis 5 à 10 demi-vies, tous les éléments de la chaîne radioactive sont considérés à l'équilibre séculaire. Au contraire, l'eau de mer et les sédiments marins sont des environnements ouverts, dans lesquels en connaissant la répartition de l'élément père ainsi que celle de l'élément fils, il devient possible de chronométrer le processus de séparation entre ces deux éléments en étudiant seulement l'écart à l'équilibre séculaire créé par leurs spéciations distinctes. Il est donc possible de calculer des flux de radioéléments, juste en estimant leurs stocks dans l'océan.

Dans cette thèse, on s'intéresse aux différentes chaînes de désintégrations des actinides : celles de l'uranium 235, l'uranium 238, le thorium 232 qui sont des isotopes naturels et celle du neptunium 237 qui est un isotope artificiel (Figure 1-7). On utilisera plus particulièrement :

- Les premiers descendants de la chaîne du  $^{238}\text{U}$  ( $4.5 \times 10^9$  ans) sont le  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$  et le  $^{226}\text{Ra}$  qui ont respectivement pour demi-vies 245 500 ans, 75 000 ans et 1 600 ans (Figure 1-7d). L'uranium 238, élément père de la chaîne est l'isotope le plus abondant de l'uranium dans l'environnement.
- Les premiers descendants de la chaîne du  $^{235}\text{U}$  sont le  $^{231}\text{Pa}$  et le  $^{227}\text{Ac}$  qui ont respectivement pour demi-vie 32750 ans et 21,7 ans (Figure 1-7b).
- Les premiers descendants de la chaîne du  $^{232}\text{Th}$  ( $14 \times 10^9$  ans) sont le  $^{228}\text{Ra}$  (5.8 ans), le  $^{228}\text{Th}$  (1.9 ans) et le  $^{224}\text{Ra}$  (3.6 jours) (Figure 1-7c).
- Les principaux descendants de la chaîne du  $^{237}\text{Np}$  utilisés dans cette thèse sont le  $^{233}\text{Pa}$  (27 jours), le  $^{229}\text{Th}$  (7340 ans), le  $^{225}\text{Ra}$  (15 jours) et le  $^{225}\text{Ac}$  (10 jours) (Figure 1-7a). Le  $^{237}\text{Np}$  est un élément artificiel, absent de l'environnement naturel, dont les différents éléments de la chaîne peuvent être utilisés comme traceurs dans les protocoles d'analyses.



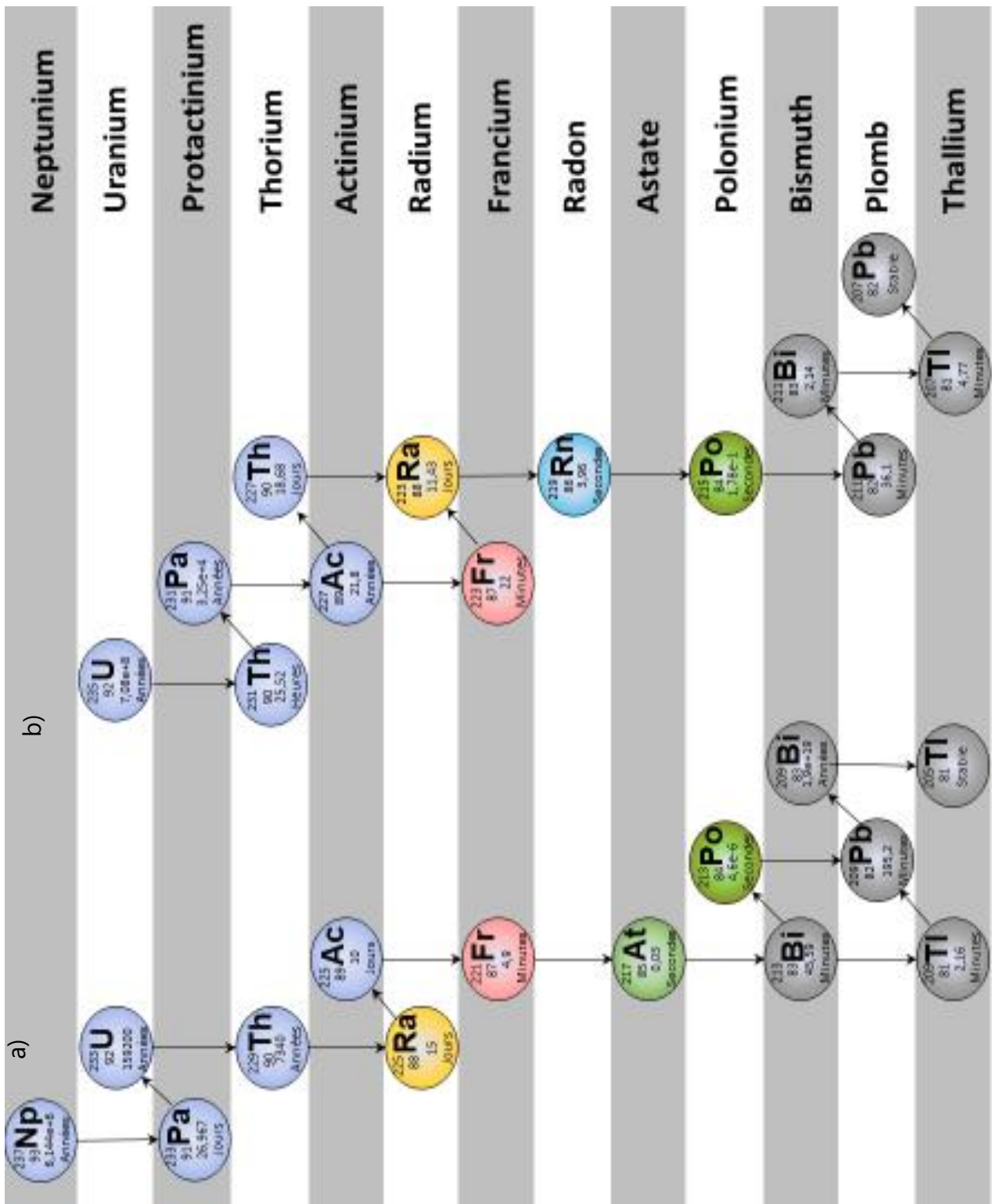


Figure 1-7 : Représentation schématique des chaînes de désintégration radioactive (a) du  $^{237}\text{Np}$  (b) du  $^{235}\text{U}$  (c) du  $^{232}\text{Th}$  et (d) du  $^{238}\text{U}$

## 2.1.2. Leur comportement chimique

L'uranium est un élément appartenant à la famille des actinides possédant deux niveaux de valence possibles en fonction du potentiel d'oxydation du milieu :  $U^{3+}$  et  $U^{6+}$ . L'uranium provient de l'érosion des surfaces continentales et il est apporté à l'océan sous forme dissoute. On retrouve généralement l'uranium sous sa forme d'oxyde uraneux ( $UO_2$ ) en condition réductrice ou d'ion uranyle ( $UO_2^{2+}$ ) en condition oxydante, dominante dans notre environnement. Il est notamment relativement concentré dans l'océan du fait de sa faible réactivité aux particules. L'uranium a alors un temps de résidence long dans l'océan (2 à  $4 \times 10^5$  ans) (Chen et al., 1986; Ku et al., 1977). Du fait de son temps de résidence long par rapport au temps de mélange de l'océan global qui est de l'ordre du millier d'années, la distribution de l'uranium est conservative. Ainsi la concentration de l'uranium peut être approximé à partir de la salinité propre de chacune des masses d'eau (Chen et al., 1986; Owens et al., 2011):

$$^{238}U (\pm 0,061) = (0,100 \pm 0,006) \times S - (0,326 \pm 0,206) \quad (1.12)$$

Avec la concentration en uranium 238 exprimé en ng/g et S la salinité. De plus, le rapport d'abondance isotopique entre l'uranium 235 et 238 est constant sur Terre :  $^{238}U/^{235}U=137.88$  (Condon et al., 2010).

Le thorium est un élément faisant également partie de la famille des actinides, mais qui a pour particularité d'être très insoluble et de s'adsorber facilement sur les surfaces. Il présente ainsi une très forte affinité pour les particules marine qui sédimentent dans la colonne d'eau, on parle alors de scavenging. L'isotope le plus abondant sur Terre est le  $^{232}Th$ , avec une très faible activité radioactive (demi-vie = 14 Ga). On trouve cependant des isotopes de courte période dans le milieu naturel du fait de leur appartenance aux chaînes de désintégration de l'uranium comme le thorium 230 qui a une demi-vie de 75380 ans.

Le protactinium est également un actinide et possède un comportement chimique similaire à celui du thorium : il s'adsorbe préférentiellement sur particules marine, mais avec une réactivité moindre que le Th et une affinité pour la silice amorphe (opale) composant les frustules des diatomées (Chase et al., 2002; Gdaniec et al., 2020; Li, 2005).

L'actinium est un élément appartenant à la famille des actinides. Il est essentiellement présent sous forme  $Ac^{3+}$  dans l'environnement avec un comportement chimique souvent assimilé à celui des terres-rares (REEs) légères (Nozaki, 1984). Le  $^{227}Ac$  est donc relativement soluble par rapport à son élément père, le  $^{231}Pa$ , il a néanmoins une certaine affinité pour les particules comme les terres rares (Koeppenkastrop and De Carlo, 1992; Sholkovitz et al., 1994; van de Flierdt et al., 2012).

Le radium est un élément chimique appartenant à la famille des alcalino-terreux. Il est donc



très soluble par rapport au thorium, son élément père. Le radium est essentiellement représenté par deux isotopes, le 226, produit par la désintégration du  $^{230}\text{Th}$  dans la chaîne de désintégration de l' $^{238}\text{U}$ , et le 228 produit par la désintégration du  $^{232}\text{Th}$ .

Le radon est un élément chimique appartenant à la famille des gaz rares. C'est donc un élément qui a tendance à être sous forme dissoute dans l'océan profond, tout en étant inerte chimiquement. Le radon est essentiellement représenté par le  $^{222}\text{Rn}$  ( $t_{1/2} = 3.8\text{j}$ ), produit de désintégration du  $^{226}\text{Ra}$ .

### 2.1.3. Les méthodes d'analyses les plus répandues

Pour mesurer des concentrations d'isotopes radioactifs plusieurs approches sont possibles :

#### *Les méthodes nucléaires*

L'approche historique et la plus répandue consiste en la mesure de l'activité par la mesure des rayonnements ionisants, par scintillation ou par spectrométrie nucléaire. Dans le cas d'un élément d'une chaîne de désintégration dont l'élément n'est pas à l'équilibre avec l'élément père du fait de spéciations chimiques différentes, on procède à une séparation de l'élément d'intérêt pour évacuer toute contribution de l'élément père pour ensuite effectuer la mesure de la concentration de l'élément en profitant de la recroissance de ses descendants pour enrichir le signal. Avec ces méthodes on peut allonger le temps de comptage de chaque échantillon pour augmenter la statistique de comptage. Néanmoins, la sensibilité devient rapidement limitée quand on s'intéresse à des isotopes ayant des demi-vies longues. De plus, il est parfois compliqué d'effectuer la mesure conjointe du radioisotope d'intérêt et d'un traceur artificiel pour une mesure par dilution isotopique.

#### *La spectrométrie de masse*

L'autre approche consiste donc à utiliser les propriétés intrinsèques des atomes, leur masse et leur charge. Pour mesurer par spectrométrie de masse, on ionise les éléments avant de les accélérer. Les éléments constituants sont alors séparés grâce à un aimant en fonction de leur masse et leur charge ( $m/z$ ). La spectrométrie de masse nécessite de faire attention aux éléments ou recombinaisons ayant la même masse que l'isotope considéré. Il faut pour cela séparer l'élément d'intérêt de la matrice de l'échantillon. Au cours des différentes étapes de séparation de l'élément de sa matrice, il est possible de perdre une partie de la quantité totale. On utilise en règle générale un protocole de dilution isotopique pour s'affranchir des éventuelles pertes occurrentes pendant le protocole de séparation chimique. La dilution isotopique consiste en l'ajout à l'échantillon d'un isotope artificiel en quantité connue. La mesure du rapport final par spectrométrie correspond au rapport isotopique initial car les

2 isotopes sont perdus dans les mêmes proportions au cours de la procédure chimique. Ce rapport permet de retrouver la concentration initiale de l'élément.

De plus en plus d'isotopes sont analysés par spectrométrie de masse, notamment grâce à de nombreux progrès techniques ces dernières années, qui améliorent le niveau de sensibilité et la précision de la mesure. Les niveaux atteints aujourd'hui permettent l'analyse de quantités inférieures au fg/g ( $10^{-15}$  g/g) (Gdaniec et al., 2020; Roy-Barman et al., 2021). Cependant, les principales limites de la spectrométrie de masse pour l'analyse des radioéléments sont la présence possible d'interférents pouvant provenir de l'échantillon et le niveau du bruit de fond machine, en fonction des détecteurs utilisés.

Aujourd'hui, les isotopes avec une longue demi-vie sont mesurés par spectrométrie de masse, comme des éléments stables, tandis que les isotopes à demi-vies courtes sont mesurés par spectrométrie alpha ou gamma. On place généralement la limite aux isotopes ayant une demi-vie de l'ordre d'une dizaine d'année, car au-dessus de cette demi-vie l'activité est trop faible pour être détectée précisément par spectrométrie nucléaire.

## 2.2. Les déséquilibres radioactifs dans l'océan

Dans les chaînes de désintégration de l'uranium et du thorium, chaque désintégration fait intervenir un nouvel élément, possédant un comportement chimique qui lui est propre. Le principal intérêt d'étudier ces radioéléments dans l'environnement est le déséquilibre d'activité induit par la différence de comportement chimique entre un isotope radioactif père et son isotope fils. L'un des intérêts est de pouvoir facilement contraindre la source de l'élément fils en déterminant la distribution de l'élément père, tout en permettant de moyenniser le processus de spéciation sur le temps de demi-vie du radioélément, pour s'affranchir des phénomènes transitoires.

Les actinides présents dans les chaînes de désintégrations de l'uranium et du thorium ont des comportements chimiques variés (Figure 1-8). L'uranium est un élément très soluble, présent dans la phase dissoute de l'océan. Quand  $^{238}\text{U}$  décroît en  $^{234}\text{U}$  puis en  $^{230}\text{Th}$  qui est un élément avec une forte affinité pour les particules marines et le  $^{235}\text{U}$  décroît en  $^{231}\text{Pa}$  qui a également de l'affinité pour les particules marines. Ce déséquilibre permet d'étudier les processus influant sur la dynamique des particules marines, essentiellement leur scavenging. Lorsque l'on progresse dans la chaîne, le thorium et le protactinium décroissent en élément avec une plus grande solubilité, le  $^{231}\text{Pa}$  en  $^{227}\text{Ac}$ , le  $^{232}\text{Th}$  en  $^{228}\text{Ra}$  et le  $^{230}\text{Th}$  en  $^{226}\text{Ra}$  (Figure 1-8). Ces déséquilibres permettent d'étudier la remobilisation depuis le sédiment marin par le mélange turbulent de l'océan profond. D'autres déséquilibres peuvent

être étudiés, comme celui entre le  $^{226}\text{Ra}$  et le  $^{222}\text{Rn}$ , où le radon est un gaz rares, Le  $^{222}\text{Rn}$  a donc tendance à dégazer de l'océan et permet l'étude des échange gazeux à l'interface atmosphère/océan mais également de tracer le mélange à l'interface océan/sédiment (Sarmiento and Rooth, 1980).

Les autres éléments des chaînes radioactives ne sont actuellement pas considérés pour étudier des processus environnementaux, du fait de leurs demi-vies très courtes, ce qui ne permet pas d'intégrer des processus majeurs dans l'océan.

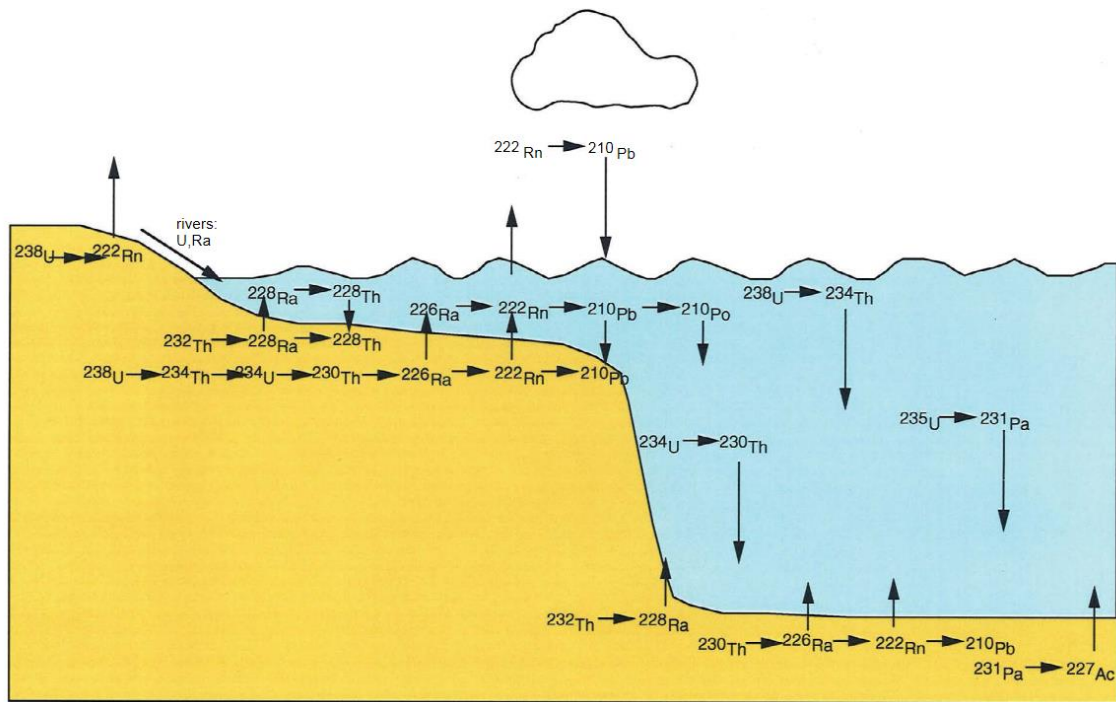


Figure 1-8 : Représentation schématique de la spéciation des éléments des chaînes de désintégrations de l'uranium et du thorium dans l'environnement marin (Rutgers van der Loeff, 2019)

### 2.2.1. Modèle de comportement des radionucléides dans l'océan

Le modèle de scavenging est une représentation, sous forme d'un modèle en boîte, du comportement des éléments radioactifs ayant une forte affinité pour les particules marines, tel que les isotopes du thorium et du protactinium. On pose alors comme source de l'isotope modélisé la production *in situ* par la désintégration de l'isotope père et la sédimentation avec la chute des particules comme terme puits. On suppose également un équilibre réversible et rapide entre la phase dissoute et la phase adsorbée, constant dans la colonne d'eau ( $[C_p] = K [C_d]$ ) et on néglige la désintégration du radioisotope lorsque sa demi-vie est très grande par rapport au temps de résidence des particules dans la colonne d'eau :

$$\frac{d[C_p]+d[C_d]}{dt} = Prod - w_p \frac{\partial[C_p]}{\partial z} \quad (1.13)$$

Avec  $C_p$  et  $C_d$  sont les concentrations respectivement dans la phase particulaire et la phase dissoute.  $Prod$  est le taux de production radioactivité et  $w_p$  la vitesse de chute des particules. En posant l'hypothèse de l'état stationnaire, on déduit que :

$$[C_p] = \frac{Prod}{w_p} z \quad [C_d] = \frac{Prod}{K w_p} z \quad (1.14) \text{ et } (1.15)$$

Ce modèle permet notamment de décrire l'augmentation linéaire des concentrations en thorium dissous et particulaire dans la colonne d'eau observées dans le centre de l'océan Pacifique (Roy-Barman 1996). Dans le cas du  $^{230}\text{Th}$  ou du  $^{231}\text{Pa}$ , leur taux de production dans l'océan est presque constant, du fait de la distribution conservative de l'uranium, ce qui permet d'estimer  $w_p$ , la vitesse de chute des particules marine, à partir de la concentration mesurée dans la fraction dissoute. Ce modèle n'est cependant pas suffisant pour décrire les concentrations en thorium dans toutes les zones de l'océan, ni de tous les radioisotopes. Le modèle de scavenging réversible fait notamment l'hypothèse que la circulation des masses d'eau est négligeable pour la colonne d'eau étudiée. C'est pourquoi, ce modèle (équation 1.13) a été modifié en ajoutant un terme de circulation océanique pour décrire l'entrée de l'eau profonde du courant circumpolaire (LCDW) vers le gyre de Weddell (Figure 1-9 ; Rutgers van der Loeff and Berger, 1993) :

$$\frac{d[C_t]}{dt} = Prod - w_p \frac{\partial[C_p]}{\partial z} + \frac{1}{\tau_e} (C_e - C_t) \quad (1.16)$$

Où  $C_t$  est la concentration totale ( $C_t = C_p + C_d$ ) et  $C_e$  la concentration entrante dans le modèle. Cette approche complète le modèle de scavenging réversible et elle permet de l'appliquer aux zones avec une influence non négligeable de la circulation océanique et des radioisotopes présentant une affinité moindre pour les particules, et donc plus soumis au processus de circulation comme le  $^{231}\text{Pa}$ . Cette différence d'affinité est notamment exploitée comme paléoproxy de la circulation profonde de l'océan Atlantique (AMOC).

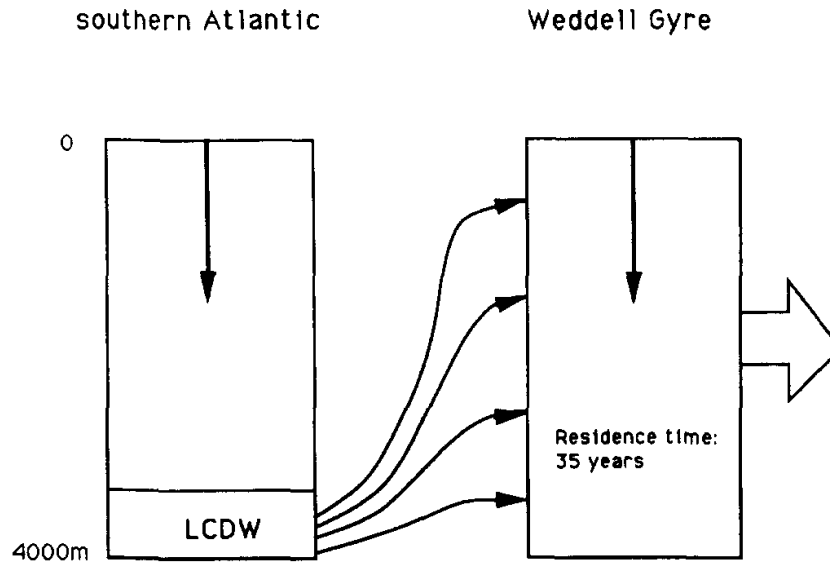


Figure 1-9 : Schéma conceptuel du modèle de scavenging réversible couplé à un terme de circulation représentée par une masse d'eau influençant toute la colonne d'eau étudiée, développé pour l'étude de l'accumulation de radionucléides dans le gyre de Weddell (Rutgers van der Loeff and Berger, 1993).

Un modèle décrivant la distribution des isotopes du thorium a été développé pour suivre le comportement du mélange de deux masses d'eaux le long d'une surface isopycnale dans l'océan Austral, où les isopycnes profondes sont inclinées et affleurent au sud du courant circumpolaire antarctique (Roy-Barman et al., 2019). L'océan austral est dominé par une forte circulation zonale d'ouest en est, mais on s'intéresse ici à la composante méridienne de cette circulation, provenant notamment de la circulation résiduelle des eaux profondes atlantique. Le long des isopycnes, le mélange entre deux masses d'eau est le résultat de la composante méridienne de l'advection et de la diffusion turbulente. On prend également en compte la production *in situ* de certains des isotopes du thorium ainsi que la soustraction du thorium par le scavenging avec les particules marines (Figure 1-10). En supposant que cette circulation se fait dans un film de l'épaisseur de l'isopycne à l'état stationnaire l'équation de conservation s'écrit sous la forme :

$$K_i \frac{\partial^2 C_t}{\partial x^2} - u_i \frac{\partial C_t}{\partial x} + Prod - w_p \left( \frac{\partial C_p}{\partial z} \right) = 0 \quad (1.17)$$

Où  $K_i$  est le coefficient de la composante méridienne de la diffusion turbulente et  $u_i$  est le coefficient de la composante méridienne de l'advection au niveau de la surface isopycnale étudiée. En couplant l'étude du thorium avec celle d'un traceur conservatif comme la salinité on peut résoudre l'équation en suivant l'écart entre le traceur conservatif et le thorium (Roy-Barman et al., 2019). Ce modèle d'advection-diffusion-scavenging a permis d'estimer les coefficients de la circulation méridienne au travers du courant circumpolaire Antarctique tout en estimant la vitesse de chute des particules à des

profondeurs spécifiques. Ce modèle permet d'envisager des mesures variations de la vitesse de chute des particules dans la colonne d'eau, notamment pour des zones avec une forte dynamique particulière avec des apports particuliers à différentes profondeurs comme au contact des marges océaniques.

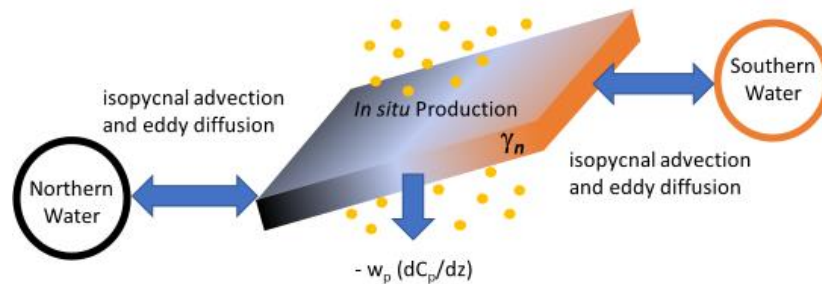


Figure 1-10 : Schéma conceptuel du modèle d'advection-diffusion-scavenging le long d'une surface isopycnale  $\gamma_n$  inclinée dans l'océan austral.

## 2.2.2. Modèle de remobilisation (Nozaki, Geibert)

Le temps de résidence du protactinium dans l'océan est de l'ordre d'une centaine d'année, ce qui est bien inférieur à sa période radioactive (32500 ans). Le principal flux de protactinium sortant de l'océan est le scavenging par les particules marines sédimentant. Ce scavenging engendre une accumulation de protactinium dans les sédiments marins profonds. La plupart des éléments atteignant le sédiment se retrouvent enfouis par le dépôt successif des sédiments. L'accumulation d'isotopes insolubles dans les sédiments et leur transformation en radionucléides solubles permet d'étudier les processus dans les sédiments et à l'interface eau-sédiment (bioturbation, remobilisation, diffusion verticale). Le  $^{231}\text{Pa}$  décroît en  $^{227}\text{Ac}$  qui est plus soluble que son père. Cette différence de comportement chimique fait du  $^{227}\text{Ac}$  un traceur intéressant pour l'étude des processus eau-sédiment (Figure 1-11). De plus, avec sa demi-vie de 21.8 ans, le coefficient de mélange vertical que l'on peut déduire de la distribution du  $^{227}\text{Ac}$  est intégré sur une échelle de temps décennale. Du fait que  $^{231}\text{Pa}$  est produit de manière homogène dans l'océan et qu'il a une affinité marquée pour la silice biogène, sa concentration dans le sédiment peut être considérée comme dépendant de la profondeur du fond. On s'attend donc à une distribution peu affectée par l'export depuis les marges océaniques.

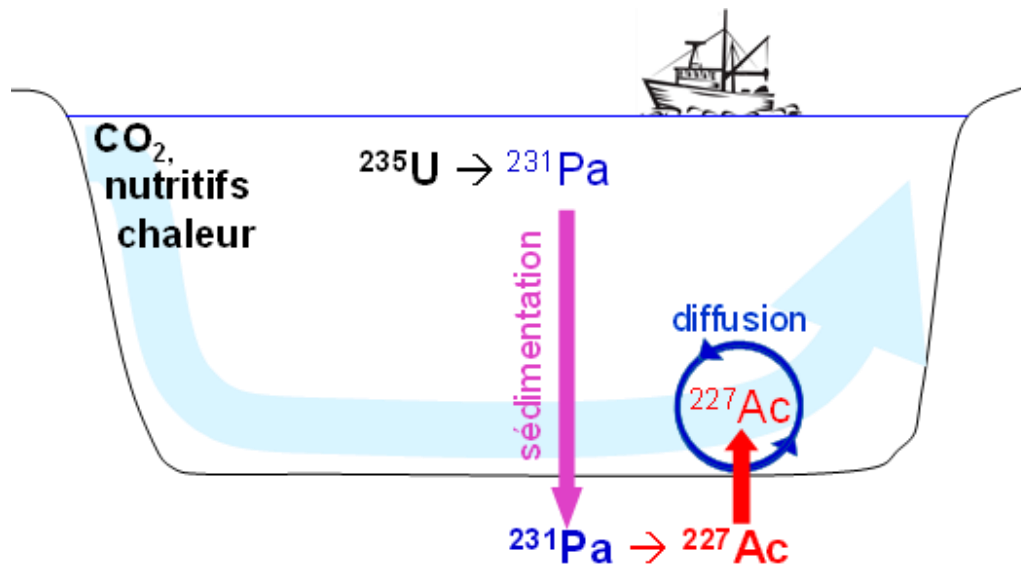


Figure 1-11 : Représentation schématique du cycle de distribution du  $^{231}\text{Pa}$  et du  $^{227}\text{Ac}$  dans l'environnement marin

Comme présenté précédemment, les couples  $^{232}\text{Th}$ - $^{228}\text{Ra}$  et  $^{230}\text{Th}$ - $^{226}\text{Ra}$  ont un comportement similaire dans l'océan. L'inconvénient du couple  $^{230}\text{Th}$ - $^{226}\text{Ra}$  provient de la période radioactive du radium 226 qui est de 1600 ans, ce qui est plus long que le temps de résidence dans la circulation thermohaline. Cette demi-vie permet une accumulation de  $^{226}\text{Ra}$  dans les eaux profondes, ne permettant pas de suivre uniquement le flux provenant du mélange profond. Le  $^{228}\text{Ra}$  possède quant à lui une période radioactive (5.8 ans) intéressante pour l'étude du sédiment profond. Le souci avec le  $^{228}\text{Ra}$  provient de son élément père le  $^{232}\text{Th}$  qui est introduit à l'océan dans les zones de marge océanique et sédimente très rapidement après être introduit dans l'océan. Il y a donc un fort signal de  $^{228}\text{Ra}$  près des marges si bien qu'il est difficile de déconvoluer le  $^{228}\text{Ra}$  provenant du sédiment profond du  $^{228}\text{Ra}$  exporté latéralement depuis les marges.

Enfin, un autre traceur pouvant être utilisé pour suivre la diffusion verticale depuis les sédiments marin est le  $^{222}\text{Rn}$  (demi-vie = 3.8 jours), dont le l'élément père, le  $^{226}\text{Ra}$ , est enrichi dans le sédiment marin et les eaux sus-jacente. Le radon étant un gaz rare, il diffuse rapidement du sédiment vers les eaux de fond, où sa distribution dans la colonne d'eau est contrôlée par le mélange vertical (Sarmiento and Rooth, 1980), mais sa demi-vie est trop courte pour permettre de tracer le mélange profond moyen qu'il est plus pertinent d'intégrer sur une échelle décennale.

Par ailleurs, les mesures obtenues par l'étude des panaches de diffusion depuis les sédiments de radionucléides restent cependant controversées, bien qu'elles présentent des résultats homogènes dans les zones où les courants sont soumis à de fortes turbulence (Koch-Larrouy et al., 2015).

Cependant, dans les eaux profondes de l'océan ouvert, où peu de processus peuvent influencer le mélange vertical turbulent, on constate un écart significatif entre la mesure avec les radionucléides et les autres méthodes permettant d'estimer le  $K_z$ . Dans l'océan Pacifique Nord-Ouest, le  $K_z$  estimé depuis le profil de  $^{227}\text{Ac}$  est de l'ordre de  $20 \text{ cm}^2/\text{s}$  (Nozaki, 1984) contre des mesures allant de 0.1 à  $0.5 \text{ cm}^2/\text{s}$  par des mesures en LADCP (Kunze et al., 2006), mais pouvant être imputé à des effets de la topographie, étant donnée les mesures de  $^{227}\text{Ac}$  effectuée près d'une importante faille. D'autres écarts ont été relevé entre les mesures par radionucléides et les méthodes physique près du plateau des Kerguelen, où les différences ont été interprétées comme étant causées par la variabilité saisonnière (Charette et al., 2007). Les valeurs mesurées au moyen de méthode physique ne donneraient qu'une valeur ponctuelle du  $K_z$  tandis que les radiotraceurs fournissent une valeur moyenne intégrée dans le temps.

### 2.3. Etat de l'art des mesures d'actinium dissous dans l'océan

#### 2.3.1. Les méthodes de mesures existantes de la mesure de l'actinium

Nozaki et son équipe ont été les précurseurs de l'étude et l'utilisation de l'actinium comme traceur dans l'océan en développant le premier protocole d'analyse de l'actinium de l'eau de mer (Nozaki, 1984). L'une des principales difficultés de la mesure du  $^{227}\text{Ac}$  de l'eau de mer est la très faible quantité, les estimations vont de 8 à  $30 \text{ kg}$  total dans l'océan (Geibert et al., 2008), nécessitant une méthode de mesure extrêmement sensible.  $^{227}\text{Ac}$  est préconcentré à partir de 230 L d'eau de mer par coprécipitation aux hydroxydes de fer, puis l'actinium est séparé du Pa, du Th et des autres actinides par chromatographie sur résine échangeuse d'ion. La désintégration  $\beta$  du  $^{227}\text{Ac}$  est trop faible en énergie pour être efficacement mesurée. Ils mesurent alors la concentration du  $^{227}\text{Th}$  par spectrométrie alpha après un retour à l'équilibre séculaire avec le  $^{227}\text{Ac}$ . Cette méthode par spectrométrie alpha a par la suite été améliorée en ajoutant notamment un traceur d'actinium artificiel, le  $^{225}\text{Ac}$ , afin de s'affranchir du rendement de chimie, lors de la préconcentration et la purification de l'actinium (Geibert and Vöge, 2008). L'amélioration des spectromètres alpha et de l'estimation du rendement de chimie a permis de réduire les volumes à 20L pour des échantillons profond et 100L pour des échantillons de surface. Cette méthode de mesure de l'actinium permet d'obtenir une incertitude sur la mesure de l'ordre de 10% à  $\pm 1\sigma_n$ . La limite de détection de cette méthode n'a pas été précisée, mais elle permet l'analyse de concentrations de l'ordre de  $2 \text{ ag/kg}$  sur des échantillons de 80L d'eau de mer.



Par la suite, la méthode RaDeCC (Radium Delayed Coincidence Counting) de mesure a été développée pour analyser la concentration de l'actinium dans des échantillons d'eaux environnementales. Elle consiste en la mesure par spectrométrie alpha du  $^{223}\text{Ra}$  et du  $^{224}\text{Ra}$  par l'intermédiaire de leurs éléments fils ( $^{219}\text{Rn}$  et  $^{220}\text{Rn}$ ). Elle nécessite que les échantillons préconcentrés soient stockés plusieurs mois que le  $^{227}\text{Ac}$  et le  $^{223}\text{Ra}$  soient à l'équilibre séculaire, pour ensuite mesurer la concentration en  $^{223}\text{Ra}$  (Shaw and Moore, 2002). Cette méthode nécessite également de grand volume d'eau de mer, typiquement de 180 à 1000 L par échantillon. La limite de détection de la méthode est de 0.014 cpm (count per minute) sur l'instrument, ce qui permet des mesures d'échantillon de concentration de l'ordre de 0.1 ag/L sur des échantillons de l'ordre de 1000L d'eau de mer filtré (Le Roy et al., 2019) et 0.4 ag/L sur des échantillons de 180L d'eau de mer préconcentré (Shaw and Moore, 2002). Pour résoudre la contrainte des volumes d'échantillon des mesures par RaDeCC, un système de prélèvement par cartouche de préconcentration monté sur une pompe *in situ* a été mis au point. Ce montage a cependant un inconvénient majeur avec un manque de reproductibilité de l'efficacité des cartouches de prélèvement, imposant une large incertitude sur les mesures (Le Roy et al., 2019). Les incertitudes de mesures obtenues par RaDeCC sont de l'ordre de 10% à 2 fois l'erreur standard ( $2\sigma_n$ ), mais les incertitudes finales obtenues avec le système de préconcentration *in situ* atteignent près de 15-20% (1 fois l'erreur standard). La mesure par RaDeCC ne permet actuellement pas la mesure couplée du  $^{227}\text{Ac}$  et du  $^{231}\text{Pa}$ , impliquant des mesures sur des échantillons distincts.

Les méthodes nucléaires sont aujourd'hui limitées par la sensibilité des instruments de mesure, impliquant le prélèvement de grands volumes d'échantillon pour effectuer la mesure de l'actinium 227 dissous dans l'eau de mer. Des améliorations des méthodes nucléaires facilitant la mesure du  $^{227}\text{Ac}$  sont peu probables à court terme. Il est donc nécessaire d'envisager un changement de techniques de mesure de l'actinium 227 pour étendre son utilisation et approfondir le traçage de processus environnementaux comme la diffusion depuis les sédiments marins. Pour de nombreux isotopes, la méthode de référence a basculé vers une mesure par spectrométrie de masse. Certains éléments avec une demi-vie de l'ordre de 20-30 ans voire inférieure ont déjà été mesuré par spectrométrie de masse :  $^{228}\text{Ra}$  (Hsieh and Henderson, 2011) ou  $^{210}\text{Pb}$  (Larivière et al., 2005; Sookdeo et al., 2016). Une nouvelle piste à envisager pour l'analyse du  $^{227}\text{Ac}$  de l'environnement serait donc la mesure par spectrométrie de masse d'autant que la demi-vie du  $^{227}\text{Ac}$  est dans l'ordre de grandeur pour lesquels les deux techniques d'analyses sont actuellement en concurrence en termes de sensibilité. Une méthode de mesure du  $^{227}\text{Ac}$  par spectrométrie de masse a été mise au point dans le cadre de la surveillance pour la non-prolifération atomique (Kayzar and Williams, 2015), mais les quantités de  $^{227}\text{Ac}$  sont 100 à 1000 fois supérieures à celles que l'on peut attendre dans l'eau de mer

et les limites analytiques de cette méthode n'ont pas encore été explorées.

### 2.3.2. Les données de $^{227}\text{Ac}$ existantes

Le  $^{227}\text{Ac}$ , comme présenté précédemment, est présent en de très faible concentration dans l'océan, entre 0 et 35 ag/kg (1 ag =  $10^{-18}\text{g}$ ). Ces faibles concentrations sont dues à la fois à la faible concentration du  $^{231}\text{Pa}$  dans l'eau de mer, de l'ordre de quelques fg/kg, et la demi-vie courte du  $^{227}\text{Ac}$  (21.8 ans) par rapport à celle du  $^{231}\text{Pa}$  (32500 ans).  $^{227}\text{Ac}$  n'est que peu étudié comme traceur dans l'océan, et encore aujourd'hui, les campagnes d'échantillonnages ne planifient que rarement des prélèvements de volumes d'eaux de mer suffisant pour sa mesure. Il est alors encore aujourd'hui aisé de compiler tous les travaux présentant les mesures du  $^{227}\text{Ac}$  de l'océan (Figure 1-12) avec des mesures sur toute la colonne d'eau et des études de traçage dans les eaux de surface.

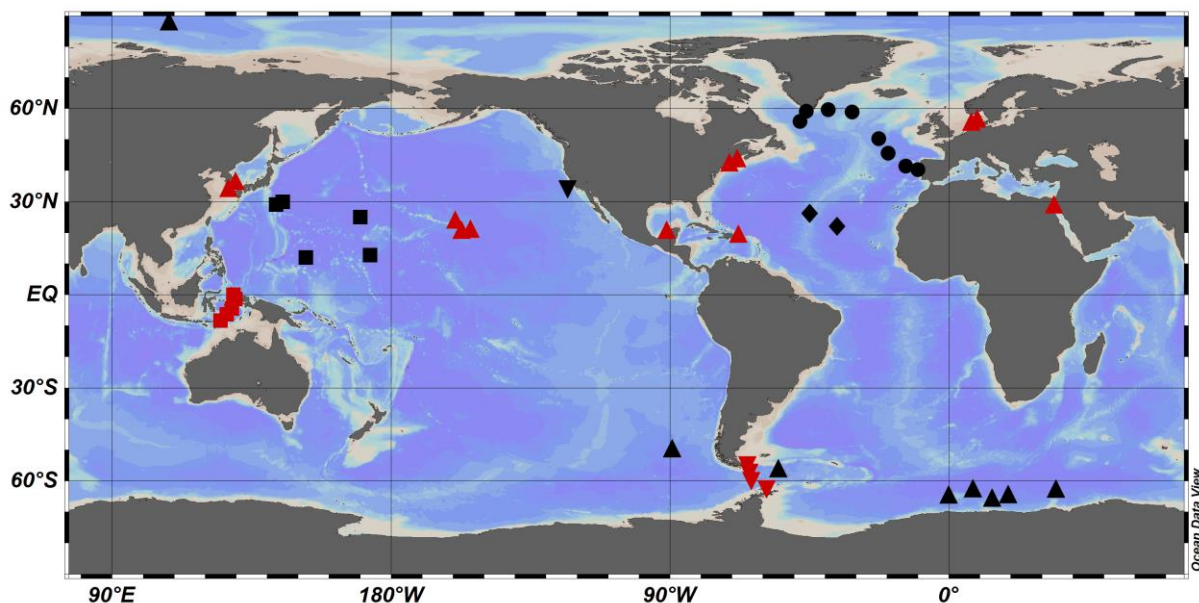


Figure 1-12 : Carte des stations analysées en actinium 227 dissous, en noir les stations profondes (triangle Geibert 2002 et Geibert et Vöge 2008 ; carré Nozaki 1984, 1990 ; rond Le Roy 2019 ; losange Kipp 2015, triangle inversé Shaw et Moore 2002) et en rouges les stations étudiées en surface uniquement (triangle inversé Shaw et Moore 2002, triangle Geibert et al. 2008 ; carré Koch-Larrouy 2015)

Les premières mesures de  $^{227}\text{Ac}$  effectuées dans l'environnement ont été concentrées dans le Pacifique Nord, au large du Japon (Nozaki, 1993, 1984; Nozaki and Horibe, 1983). Les mesures s'échelonnent de concentrations à l'équilibre séculaire avec le  $^{231}\text{Pa}$  en surface à des concentrations dépassant les 25 ag/kg dans les eaux profondes. La distribution de ces mesures est en adéquation avec le modèle théorique du  $^{227}\text{Ac}$  qui diffuse depuis le sédiment. Pour le développement de la méthode

par RaDeCC, un profil profond près de la Californie et des mesures de surface et de fond au niveau du passage de Drake ont été faites (Shaw and Moore, 2002). De nombreuses mesures ont été effectuées dans l'océan Austral lors de différentes campagnes. Le  $^{227}\text{Ac}$  dissous dans le gyre de Weddell est décrit comme essentiellement contraint par un upwelling des eaux de fond lors de leur entrée dans le gyre (Geibert et al., 2002; Geibert and Vöge, 2008).

Une source autre de  $^{227}\text{Ac}$  à l'océan est l'apport par l'eau douce enrichie par l'érosion des surfaces continentales. Ces apports continentaux mesurés dans les panaches d'eau douce dans les zones estuariennes ont permis d'évaluer les quantités de  $^{227}\text{Ac}$  apportées par les eaux de rivières et eaux souterraines à l'échelle globale, de l'ordre de  $4.5 \cdot 10^{15}$  dpm (= 28 g de  $^{227}\text{Ac}$ ) (Geibert et al., 2008). Cet apport est exploitable pour l'étude des mélanges dans les panaches d'eau douce dans les estuaires, au même titre que les isotopes du radium, mais n'est qu'une source infime au regard des quantités apportées par la diffusion depuis le plancher océanique ( $1.35 \cdot 10^{18}$  dpm = 8.4 kg de  $^{227}\text{Ac}$ ).

Une autre source mise en évidence est l'apport localisé de  $^{227}\text{Ac}$  par l'activité hydrothermale négligeable pour le bilan total de l'actinium dissous à l'échelle de l'océan, mais suffisamment important pour parasiter le signal provenant uniquement de diffusion depuis les sédiments (Kipp et al., 2015). Cette analyse a notamment été menée dans l'Océan Atlantique Nord qui a été par la suite présenté comme étant appauvri en  $^{227}\text{Ac}$ , même dans les eaux au contact avec le plancher océanique (Le Roy et al., 2019).

Les détroits indonésiens ont été le lieu d'une comparaison des différentes méthodes pour estimer le coefficient de diffusivité turbulente, montrant une bonne corrélation entre les différentes estimations dans les zones où l'écoulement turbulent est dominant dû aux nombreuses zones émergées (Koch-Larrouy et al., 2015). En compilant toutes les mesures existantes, on peut observer de nombreuses disparités entre chaque océan (Figure 1-13), où les mesures faites dans l'océan Pacifique sont très reproductibles alors qu'il y a une grande variabilité observée dans l'océan Atlantique Nord, où la source d'actinium semble plus être l'hydrothermalisme que l'apport par la diffusion depuis les sédiments.

D'autres études sur le  $^{227}\text{Ac}$  existent, présentées lors de conférences internationales, mais dont les résultats ne sont pas encore publiés, l'une dans l'océan Arctique (Hammond et al., 2017) et dans la partie sud de l'océan Atlantique (Geibert et al., 2011).

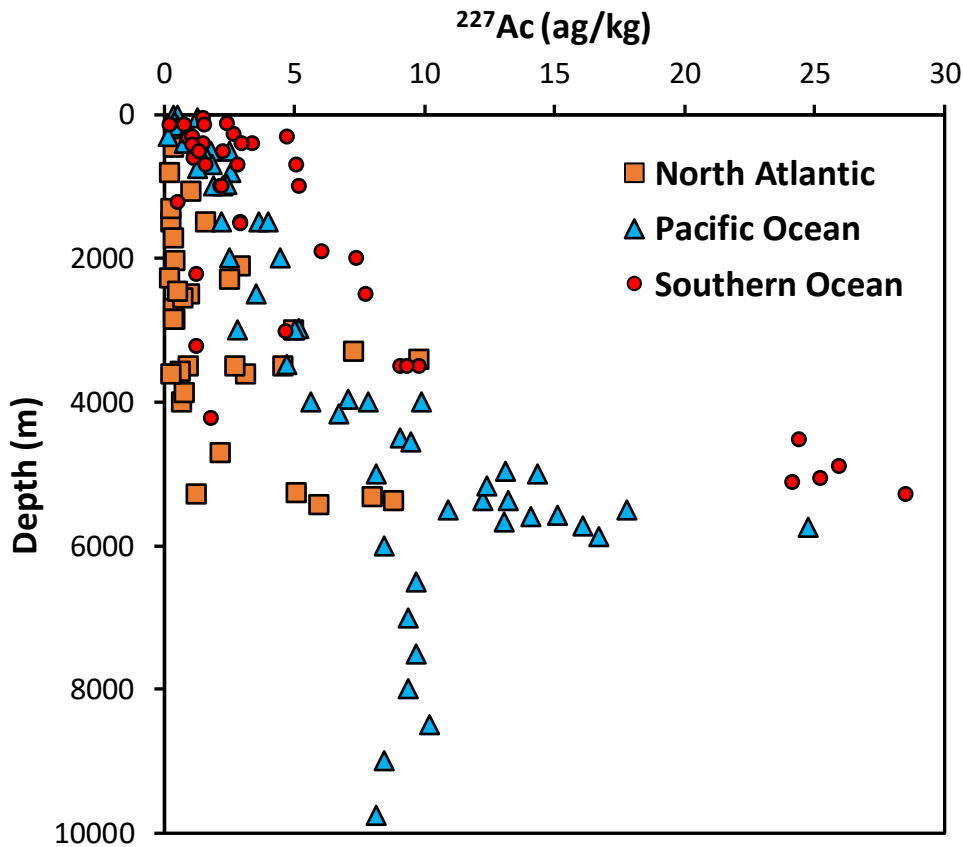


Figure 1-13 : Compilation des mesures effectuées sur des stations profondes, dans l'Atlantique Nord données de Kipp 2015 et Le Roy 2019, dans l'océan Austral données de Geibert 2002 et Geibert et Vöge 2008 et dans le Pacifique Nord, données de Nozaki 1984, 1990

### 2.3.3. Modélisation de la distribution du $^{227}\text{Ac}$ dissous

La distribution de l'actinium 227 en excès ( $^{227}\text{Ac}_{xs}$ ), c'est-à-dire l'actinium non supportée par la production *in situ* par la désintégration du  $^{231}\text{Pa}$ , est décrite dans l'océan comme présentant une unique source benthique qui diffuse vers les couches sus-jacentes, contrebalancée uniquement par la décroissance radioactive de l'isotope (Nozaki, 1984) en reprenant le modèle du radiocarbone de Munk (1966) en négligeant la composante verticale de l'advection (équation 1.2):

$$\frac{dAc_{xs}}{dt} = \frac{\partial}{\partial z} \left( Kz \frac{\partial Ac_{xs}}{\partial z} \right) - \lambda Ac_{xs} \quad (1.18)$$

Où  $Ac_{xs}$  est l'actinium 227 non supportée par la production par la décroissance du  $^{231}\text{Pa}$ ,  $\lambda$  la constante de désintégration radioactive du  $^{227}\text{Ac}$  et  $Kz$  le coefficient apparent de diffusion turbulente verticale. Dont il est possible d'estimer facilement  $Kz$  à partir des données en posant :

$$K_Z = \frac{z_{1/2}^2}{t_{1/2} \times \ln(2)} \quad (1.19)$$

Où  $z_{1/2}$  est la distance à laquelle la concentration en  $Ac_{xs}$  est égale à la moitié de la concentration maximale du fond océanique, et  $t_{1/2}$  le temps de demi-vie de l'actinium 227.

Les profils de  $^{227}Ac_{xs}$  du Pacifique Nord sont notamment bien décrits par ce modèle de distribution verticale. Pour améliorer l'accord entre le modèle et les données, Nozaki propose notamment de poser une valeur variable avec la profondeur du  $K_Z$  qui diminue en s'éloignant du plancher océanique (Nozaki, 1984). Cependant, certains profils mesurés ultérieurement diffèrent de ce modèle intégré verticalement. C'est notamment le cas dans le gyre de Weddell, où la distribution verticale de l'actinium est également impactée par l'upwelling des eaux entrant dans le gyre suivant la remontée des isopycnes (Geibert et al., 2002).

Les coefficients de mélange vertical estimés à partir des données d'actinium s'échelonnent d'environ 5  $cm^2/s$  au-dessus des systèmes hydrothermaux de l'océan Atlantique Nord (recalculé depuis Kipp et al., 2015) à environ 70  $cm^2/s$  (estimation biaisée par l'advection verticale dans le gyre de Weddell) (Geibert et al., 2002). Ces valeurs semblent généralement supérieures à celles estimées par l'étude des variations de microstructure de densité dans les mêmes zones lorsque l'on compare aux grandes campagnes de mesures par LADCP (Huussen et al., 2012; Kunze et al., 2006; Waterhouse et al., 2014). L'intérêt de ces valeurs estimées avec des radiotraceurs, c'est l'intégration du flux dans le temps, aux échelles de temps de l'ordre de leur demi-vie, donnant alors un flux moyen, non influencé par des effets de processus temporaires ou saisonnier. De plus, cette valeur apparente peut être utilisée directement dans des modèles simples pour étudier la distribution de certains traceurs qui possède un comportement similaire dans l'océan.

Les estimations du coefficient de la diffusion verticale turbulente obtenues grâce à l'actinium sont généralement supérieures aux valeurs estimées par l'étude des variations de micro densité, comme par exemple dans le Pacifique Nord, où les données physique sont de l'ordre de 0.2-0.5  $cm^2/s$  (Waterhouse et al., 2014) alors qu'avec le  $^{227}Ac$  ; le  $K_Z$  est estimé à  $\sim 20 cm^2/s$  (Nozaki, 1984). Ces disparités entre les valeurs mesurées de manières ponctuelles, à la fois dans l'espace et dans le temps, et la valeur qui est obtenue par la distribution d'un traceur qui intègre un phénomène à l'échelle décennale, peut être attribué à une forte variabilité de ce traceur dans le temps (Charette et al., 2007) ou à l'intégration de mélange fort qui est exporté vers des zones de plus faible mélange turbulent. Il est alors essentiel d'étudier l'impact des marges dans la distribution de l'actinium dans l'océan, notamment dans le sillage de courant après sa rencontre avec un haut fond océanique comme une

dorsale ou une marge continentale, et d'étudier la distribution géographique de l'estimation de ce coefficient pour étudier les zones de remobilisation principale des éléments présent dans le sédiment marin.

### **3. La campagne Bonus GoodHope**

#### **3.1. La zone d'étude**

L'océan Austral est un océan de forme annulaire entourant le continent antarctique situé au pôle sud du globe terrestre. La limite nord de cet océan n'est pas géographique mais hydrologique avec le front Subtropical (FST) qui est caractérisé par le resserrement des isothermes en surface, environ à 40°N. La largeur moyenne de l'océan Austral est de l'ordre de 3000 km avec un rétrécissement géographique au niveau du passage de Drake (65°W) caractérisé également par un changement brusque de topographie de fond. Du fait de sa forme annulaire, l'océan austral communique avec les trois principaux océans couvrant le globe et sert alors de véritable plaque tournante dans la circulation thermohaline. De plus, on observe également la formation d'eaux profonde au niveau de la mer de Weddell et de la mer de Ross, qui alimentent les eaux de fond de l'océan mondial.

L'océan Austral est également caractérisé par un climat constant sur toute sa surface, balayé par de violents vents d'ouest. Ces vents entraînent une circulation d'Ouest en Est des principaux courants marins tout autour de l'océan Austral, plus connu sous le nom de courant circumpolaire Antarctique (ACC). On définit différentes veines de ce courant qui sont séparées par différents fronts océaniques : le front subtropical (FST), le front polaire (PF) et la limite sud de l'ACC (SBy). La zone entre le FST et le PF est caractérisée par une veine de courant fort (0.5-1 m/s) et une remontée des isopycnes. La veine de courant entre FP et le SBy est caractérisée par un minimum de température (Figure 1-14).

La campagne Bonus GoodHope a eu lieu au cours de l'été austral 2008, en suivant un transect du cap de Bonne Espérance direction Sud-Ouest jusqu'au méridien de Greenwich puis plein sud jusqu'à l'entrée du gyre de Weddell à 65°S. Cette campagne a été programmée pour caractériser les cycles biogéochimiques de la zone ainsi que d'estimer la production saisonnière nette de diatomée.

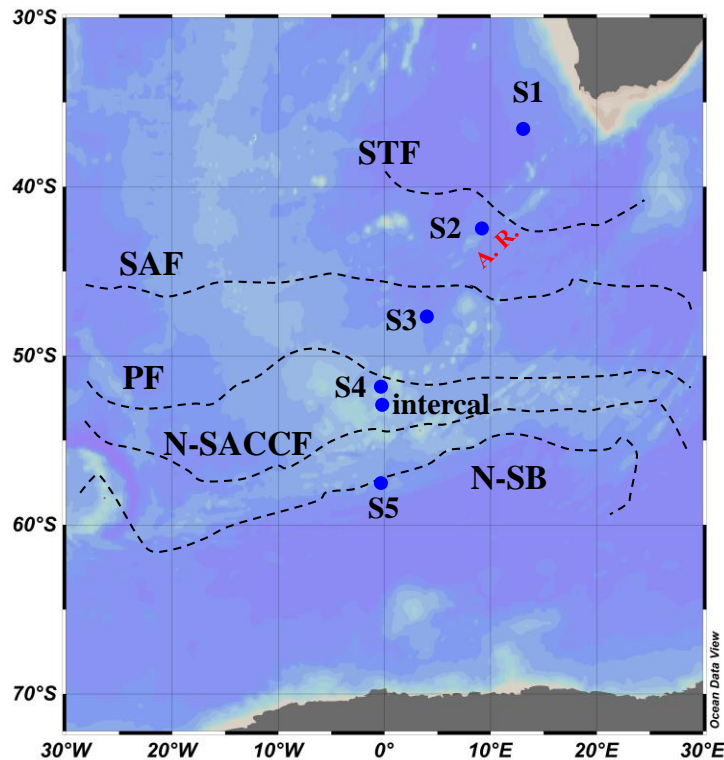


Figure 1-14 : Carte du secteur Atlantique de l'océan Austral, avec la position des différents fronts océanique caractéristiques de l'ACC.

### 3.2. Hydrographie du secteur Atlantique de l'océan Austral

La circulation dans le secteur Atlantique de l'océan Austral est essentiellement contrainte par le courant circumpolaire antarctique qui s'écoule d'ouest en est. Au nord du STF, près de la pointe africaine, le courant des aiguilles qui coule vers l'Ouest. Au sud de l'ACC, se situe le gyre cyclonique de Weddell qui circule dans la mer de Weddell et le bassin d'Enderby. Les eaux profondes sont principalement constituées par les eaux profondes Nord Atlantique (NADW) venant du Nord qui se mélangent aux eaux modales de l'océan austral. Cette masse d'eau modale remonte progressivement vers la surface du nord vers le sud en suivant les isopycnes inclinées. Enfin, les eaux antarctiques de fond (AABW) sont essentiellement formées par une plongée d'eau dans la mer de Weddell et dans la mer de Ross, qui a tendance à s'écouler vers le nord du transect. Cette circulation générale est en grande partie issue de l'interprétation de la distribution de la salinité (Figure 1-15) et de la Température potentielle, deux traceurs conservatifs dans l'océan, le long du transect (Figure 1-16).

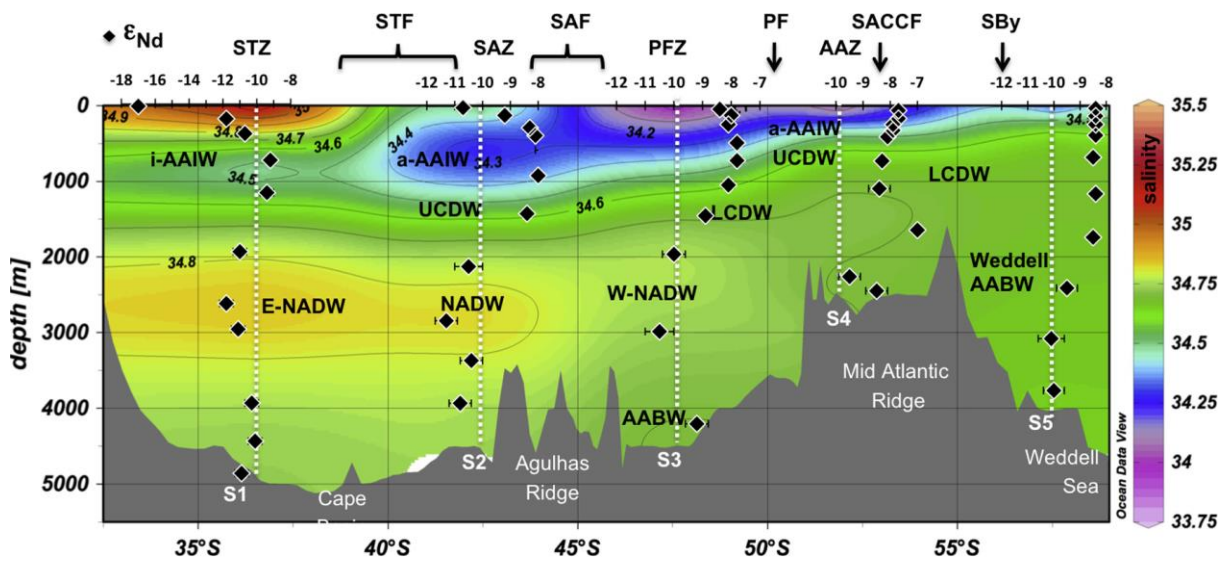


Figure 1-15 : Distribution de la salinité et de la signature  $\epsilon Nd$  le long du transect de la campagne Bonus GoodHope, mesurée avec la sonde CTD tout au long de du transect (Garcia-Solsona et al., 2014)

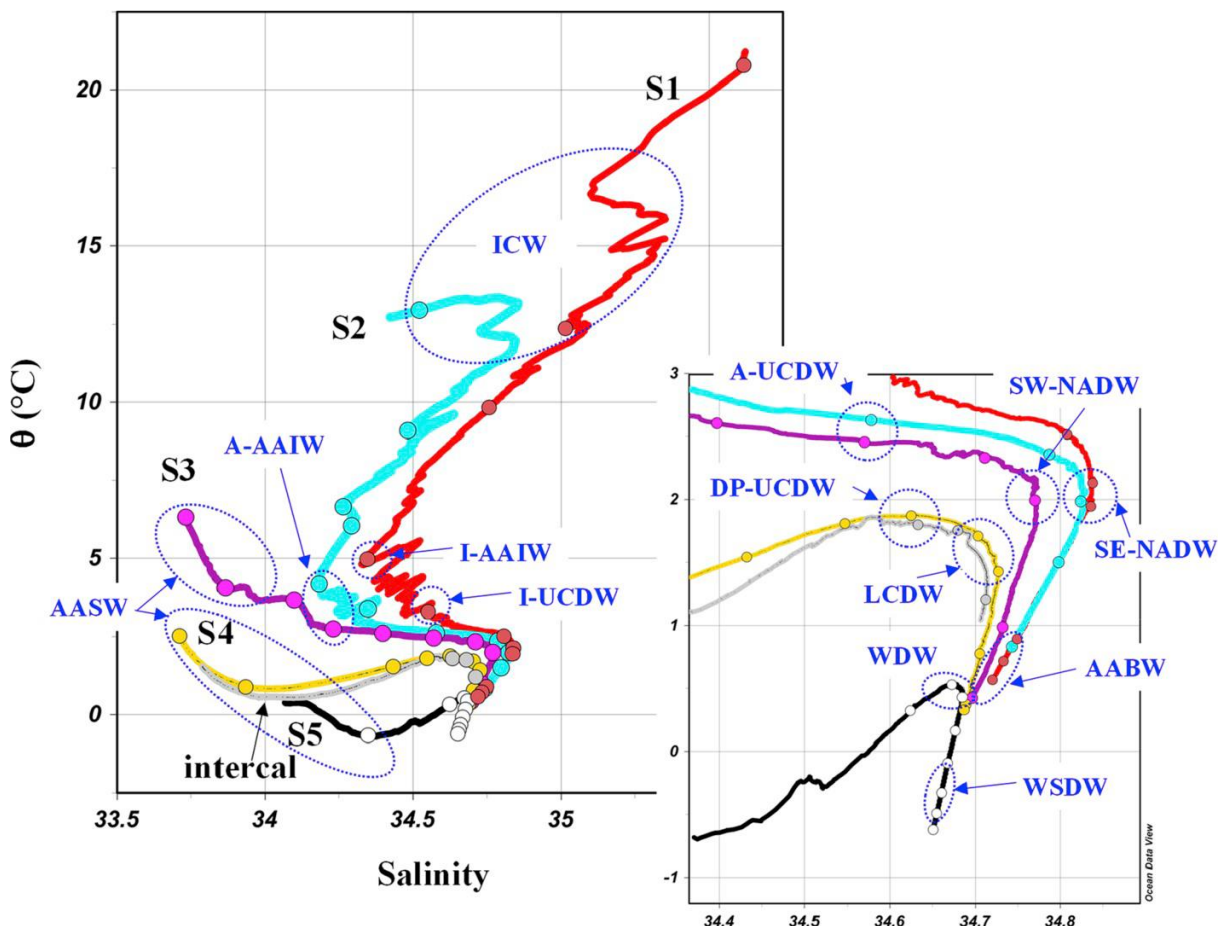


Figure 1-16 : Diagramme Température-Salinité obtenus à partir des profils CTD des Super stations de la campagne Bonus GoodHope (Roy-Barman et al. 2019)

Dans la circulation de fond (Figure 1-17) (Fieux, 2010), une veine de courant de l'AABW



contrainte dans la partie Est de l'atlantique Sud remonte vers le nord jusqu'à un cul-de-sac formé par la dorsale de Walvis (30°S), avant de revenir dans l'océan Austral. Dans la partie Ouest de l'Atlantique, l'AABW tapisse les fonds océaniques et s'écoule vers le nord jusque dans l'hémisphère nord pour se mélanger avec la NADW. Bien que la circulation dans l'ACC soit dominée par de puissant courant zonale orienté vers l'Est, une circulation méridienne plus ténue s'y superpose : au fond la AABW, poussée par la production d'eau de fond dans la mer de Weddell s'écoule essentiellement vers le Nord, tandis que la NADW s'écoule quant à elle vers le Sud à cause de la dissipation de l'écoulement intense provenant du Nord depuis l'Atlantique (Figure 1-18). Le transfert de traceur au travers de l'ACC est porté par l'advection et la diffusion le long des surfaces isopycnales, orientées selon la composante méridienne résiduelle de la masse d'eau.

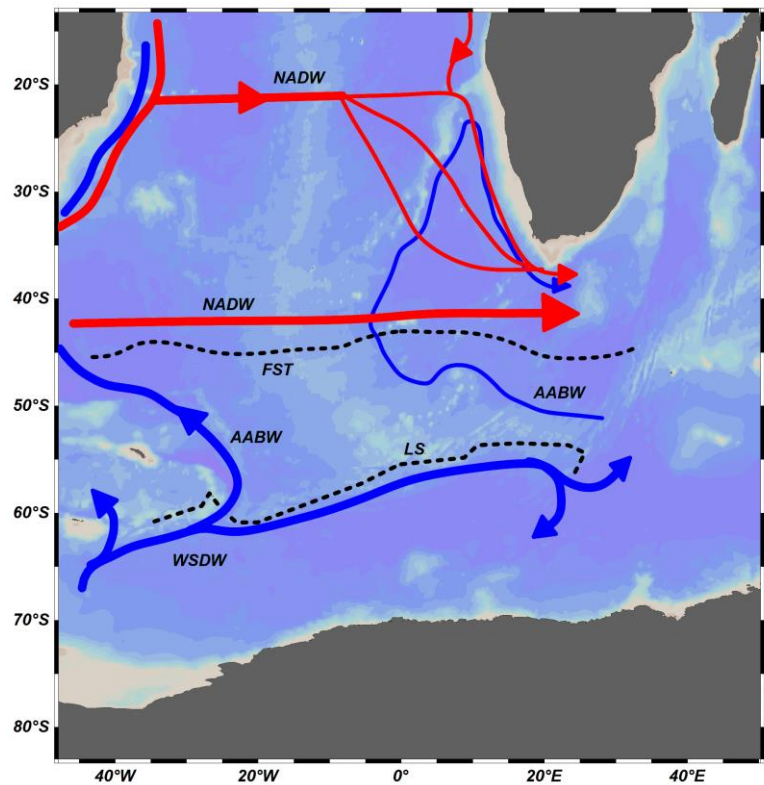


Figure 1-17 : Schéma de la circulation des eaux profondes dans le secteur Atlantique de l'océan Austral. En bleu : circulation de la Weddell Sea Deep water (WSDW) qui devient ensuite l'Antarctique Bottom Water (AABW). En rouge, circulation de l'eau profonde nord Atlantique (NADW), qui peut être distingué par son parcours par l'Est et l'Ouest de la dorsale Atlantique. Les limites nord (FST) et sud (LS) de l'ACC sont représenté par les lignes noires pointillées

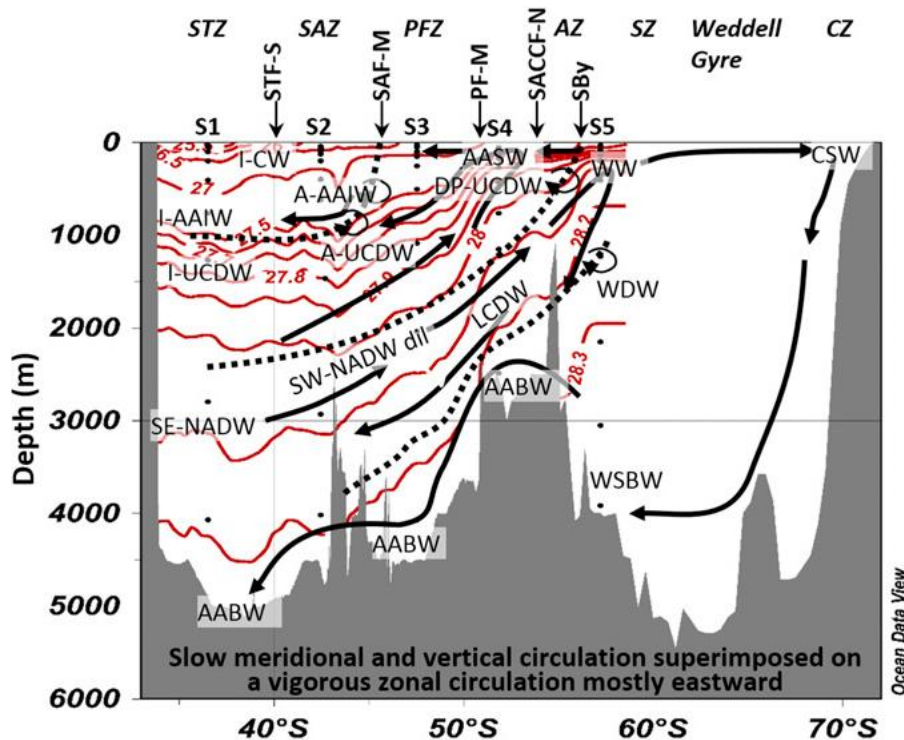


Figure 1-18 : Représentation schématique de la lente circulation méridional et vertical qui se superpose à la circulation zonale dominante dirigée vers l'est, le long du méridien de Greenwich (Abadie et al., 2017)

### 3.3. Les traceurs biogéochimiques lors de la campagne Bonus GoodHope

La campagne Bonus GoodHope a permis de mesurer la concentration de nombreux traceurs biogéochimiques au travers de l'océan Austral. Les principaux éléments nutritifs dissous tels que les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), les phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) et la silice (sous forme d'acide silicique,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) présentent une forte stratification de leur concentration dans la partie nord du transect avec des eaux très appauvries en surface et des eaux profondes riche (Figure 1-19). Les concentrations de surface augmentent vers les hautes latitudes à cause de la remontée des isopycnes vers la surface. Cet enrichissement en éléments nutritif entraîne un renforcement de l'activité biologique, essentiellement contrôlée par les diatomées dans l'océan Austral, observable au travers du maximum de silice biogène mesuré dans les particules et le minima mesuré pour le paramètre  $\text{Si}^*$  (Fripiat et al., 2011) qui est l'écart entre la consommation de la silice par rapport aux autres éléments nutritifs (Sarmiento et al., 2004). Les mesures de nutriments dissous sont homogènes avec les études précédentes qui présentent l'océan Austral comme une zone HNLC (High Nutrient Low Chlorophyle) qui se caractérise par la limitation de l'activité biologique par un micro-nutriment, ici le fer, nécessaire pour la synthèse de la chlorophylle (Le Moigne et al., 2013).

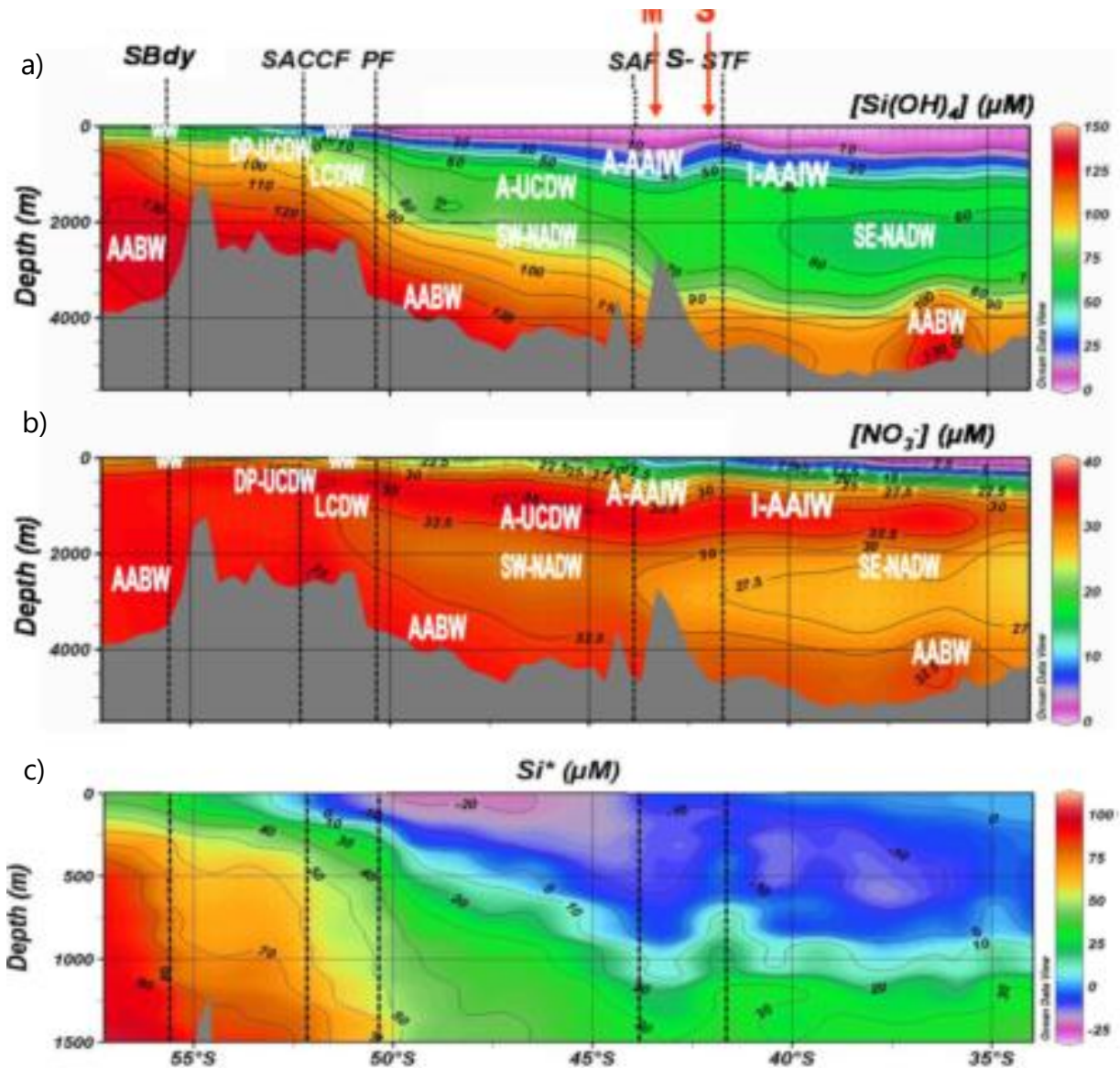


Figure 1-19 : Distribution des concentrations dissoutes (a) de la silice dissoute, (b) du nitrate et (c) du paramètre  $Si^*$ , le long du transect Bonus GoodHope (Le Moigne et al., 2013).

De nombreux éléments et certains de leurs isotopes présents à l'état de trace ont été quantifiés lors de la campagne, notamment de nombreux métaux de transition : le fer (Abadie et al., 2017; Chever et al., 2010), le cobalt (Bown et al., 2011), le cadmium, le cuivre, le manganèse et l'argent (Boye et al., 2012). Chacun de ces éléments possède des sources et/ou des puits différents dans l'océan Austral, permettant ainsi d'estimer leurs apports par l'hydrothermalisme et par l'érosion des hauts plateaux de l'océan de certains de ces éléments et leur contribution à la création de bloom de diatomées, ou encore leur comportement vis-à-vis des particules marines. On retrouve notamment des apports élémentaires provenant de l'érosion au niveau de l'arc de Scotia sont observables à la station S4 (52.5°S) avec une forte variation du traceur  $\delta^{56}Fe$  à environ 500m de profondeur (Figure

1-20), qui est également notée dans le gyre de Weddell. Cette signature influence fortement l'UCDW qui conserve sa signature dans tout l'océan austral, suggérant une composante méridienne dans la circulation majoritairement zonale de l'ACC (Abadie et al., 2017).

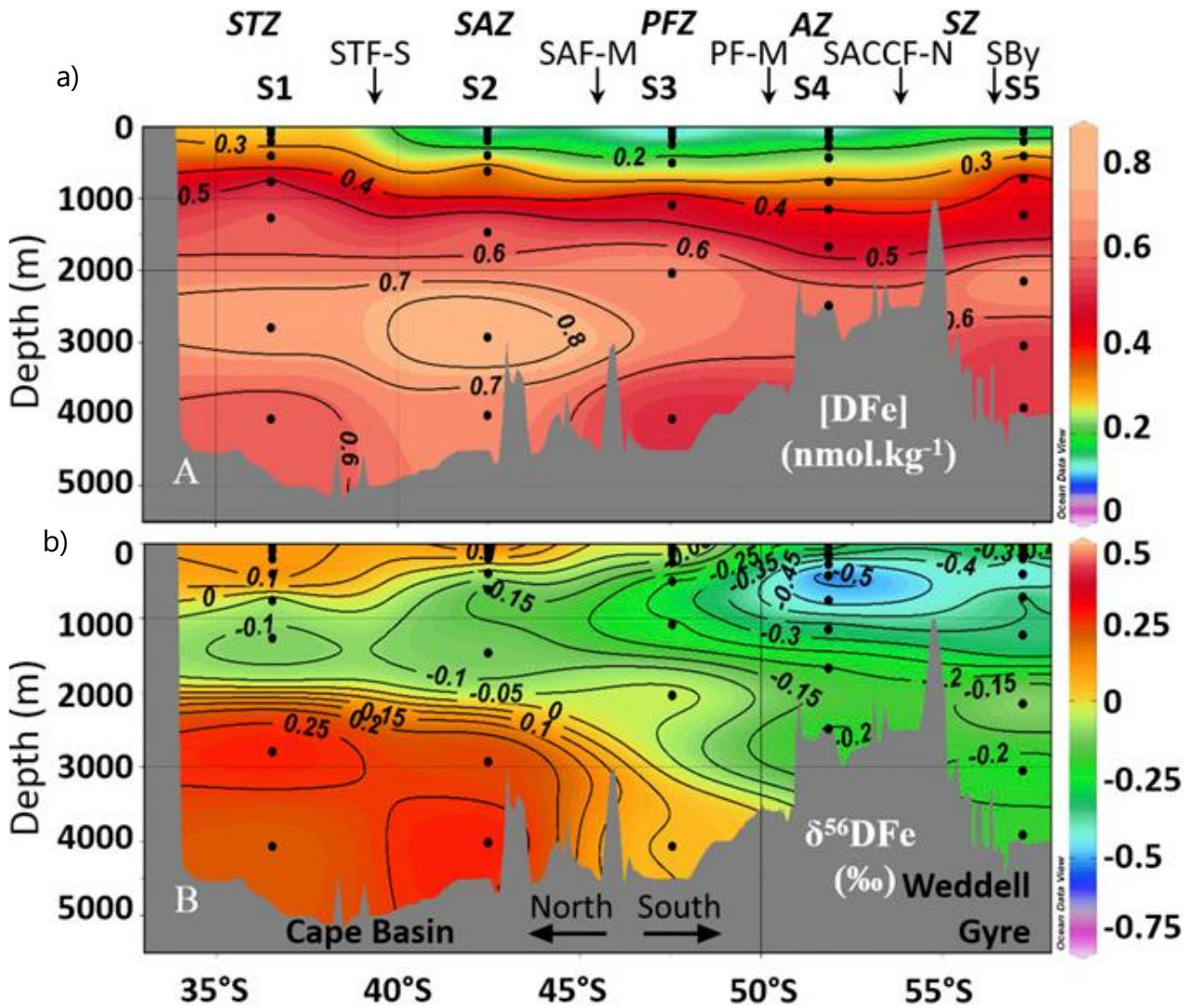


Figure 1-20 : Distribution de fer dissous (a) et de l'isotopie du fer (b) le long de la section Bonus GoodHope

La dynamique des particules marine a également été étudiée au cours de cette campagne. Dans l'océan Austral, elles sont essentiellement composées de particules produites par les microorganismes, avec une contribution de plus en plus forte des diatomées quand on se déplace vers le Sud. Les mesures des isotopes du thorium dans la fraction dissoute permettent d'estimer la vitesse de chute des particules dans la colonne d'eau au travers du modèle de scavenging réversible, avec une vitesse de chute de l'ordre de 380 m/an (Roy-Barman et al., 2019). Ces particules, lors de leur transit dans la colonne d'eau ont tendance à capter différents éléments de la fraction dissoute et les entraîner vers le sédiment. Les différentes mesures d'éléments dans la fraction particulaire montrent des processus de fond notables, avec une couche de néphéloïde de fond au nord de la section ,

caractérisé par un fort enrichissement en REEs (Garcia-Solsona et al., 2014) et en thorium (Figure 1-21) (Roy-Barman et al., 2019) et un appauvrissement de ces mêmes éléments à 47.5°S au-delà de 4000m de profondeur.

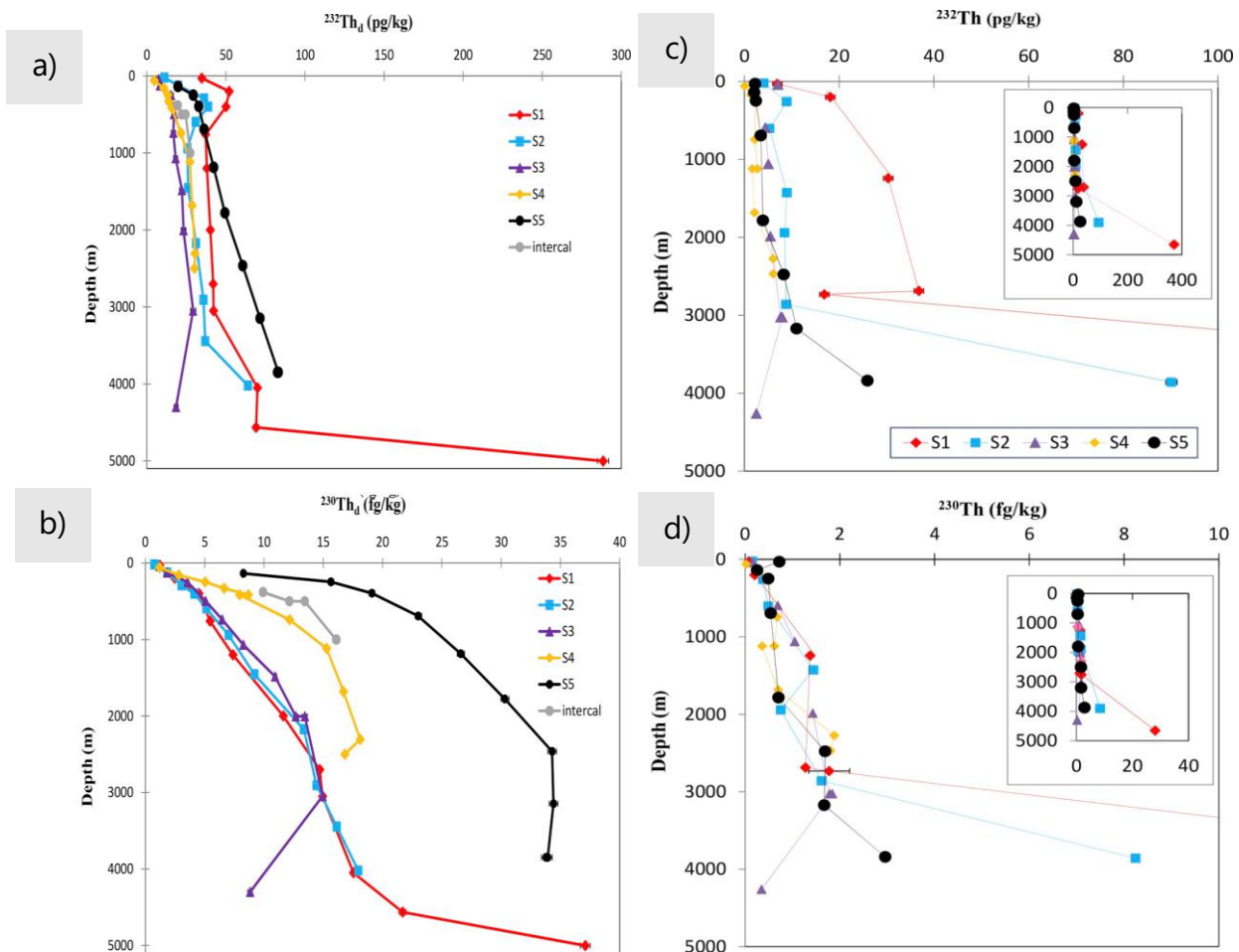


Figure 1-21 : Profils des isotopes du thorium en fonction de la profondeur de la colonne d'eau mesurés sur les échantillons de la campagne Bonus GoodHope,  $^{232}\text{Th}$  dans la phase dissoute (a) et particulaire (b),  $^{230}\text{Th}$  dans la phase dissoute (c) et particulaire (d) (Roy-Barman et al., 2019)

#### 4. La campagne Hydrosed

La campagne hydrosed a eu lieu au cours de l'été 2018 dans la mer de Chine du sud pour prélever plusieurs carottes de sédiments profonds pour des études du paléoclimat et de la paléocirculation. Des échantillons d'eau de mer ont également été prélevés pour étudier les interactions entre l'eau de mer les marges océaniques, notamment pour caractériser le comportement actuel des traceurs qui seront utilisés comme paléoproxy dans les sédiments.

La mer de Chine du Sud est un bassin océanique fortement contraint par les marges, avec celles du

continent asiatique et des îles de l'archipel des Philippines. Le bassin échange essentiellement avec l'océan Pacifique au Nord-Est par le détroit de Luzon et une ouverture au sud sur la mer de Java. Ce bassin est d'une taille relativement restreinte avec un plancher océanique profond (plus de 5000m) et le détroit le plus profond est celui de Luzon avec une profondeur de l'ordre de 600m. La circulation dans la mer de Chine du Sud est cyclonique, avec l'entrée de l'eau profonde Pacifique (Pacific Deep Water PDW) par le détroit de Luzon (Figure 1-22). Le temps de résidence des eaux à l'échelle du bassin est de l'ordre 20-30 ans, malgré les contraintes topographiques sur les eaux profondes (Li et al., 2017).

La mer de Chine du Sud a pour particularité de présenter une couche de néphéloïde (panache de particule lithogénique) permanente le long des marges du bassin, produite par l'interaction d'ondes internes (internal solitary wave) avec la marge continentale (Chen et al., 2007; Jia et al., 2019). Avec la présence d'une couche de néphéloïde presque constante, on s'attend à ce que les processus d'adsorption/désorption et de scavenging/remobilisation soient exacerbés pour les éléments réactifs aux particules (Th, Pa, Ac, REEs, ...).

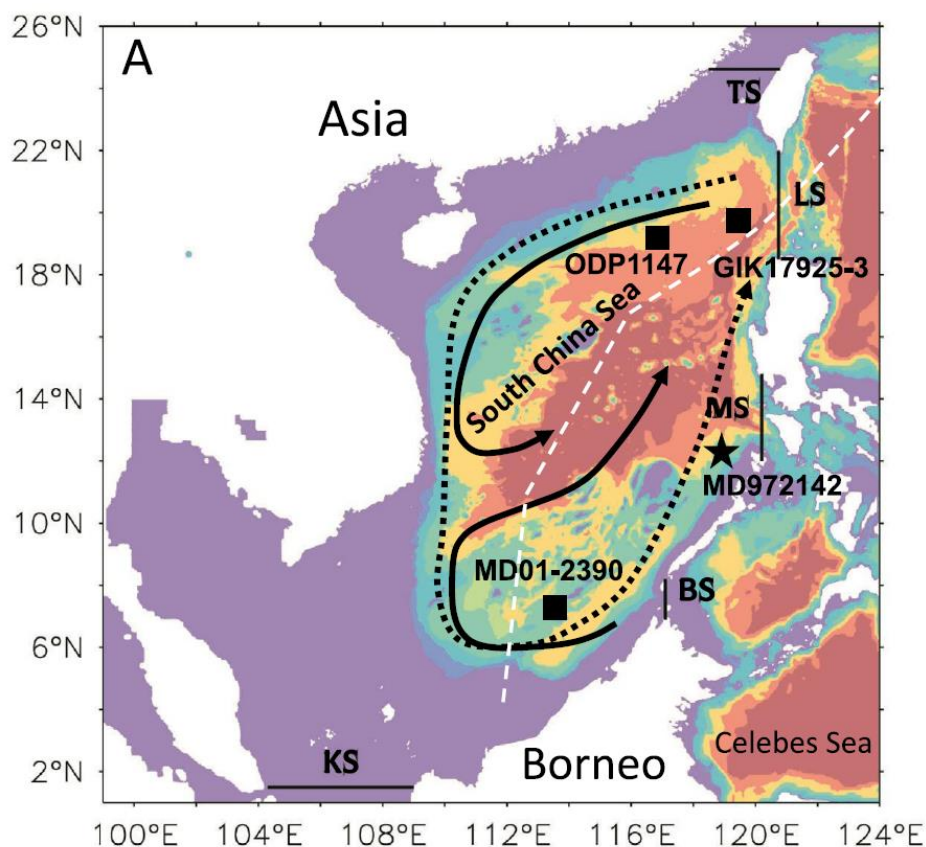


Figure 1-22 : Carte de la circulation des masses d'eau de la mer du Chine du Sud, pour le système hivernal (ligne pointillée) et pour le système estival (ligne pleine) sur fond de la carte bathymétrique. LS : détroit de Luzon, TS : détroit de Taiwan BS : Détroit de Balabac ; KS : détroit de Karimata et MS : le détroit de Mindoro (Li et al., 2017).

## 5. Objectif de la thèse

Au cours de ce chapitre, nous avons montré pourquoi  $^{227}\text{Ac}$  représente potentiellement un traceur important du mélange océanique et pourquoi, paradoxalement, les mesures sont si peu abondantes.

Mon projet de thèse a donc avant tout pour objectif, en s'appuyant sur les travaux de Kayzar et Williams (2015) et de Gdaniec et al. (2018), de (1) développer l'analyse de  $^{227}\text{Ac}$  à partir de 10-20 L en utilisant la spectrométrie de masse et la dilution isotopique, afin de faire de  $^{227}\text{Ac}$  un traceur échantillonnable à partir d'une simple rosette de bouteilles Niskin.

Au-delà de cet objectif premier, nous avons d'autres objectifs techniques et scientifiques. Du point de vue technique: (2) Caractériser la précision et la justesse d'un tel protocole pour pouvoir le comparer aux autres méthodes existantes. (3) Evaluer la capacité du protocole pour analyser le  $^{227}\text{Ac}$  particulière collecté par les pompes in situ. (4) Coupler la séparation chimique de  $^{227}\text{Ac}$  et de  $^{231}\text{Pa}$  à partir d'un même échantillon, et éventuellement d'autres traceurs facilitant alors une étude multi-proxy.

(4) Cartographier le coefficient de mélange vertical le long de la section Bonus GoodHope. (5) Etudier l'influence des marges et de la dorsale sur le coefficient de mélange verticale estimé à partir de profils de  $^{227}\text{Ac}$  dissous. (6) Etudier la distribution du  $^{231}\text{Pa}$  le long du transect Bonus GoodHope notamment en lien avec les isotopes du Th analysés sur la même section. (7) Utiliser les données acquises dans le cadre de BGH pour affiner l'interprétation de mes résultats.

Pour répondre à ces diverses questions explorées au cours de ce travail de thèse, je présente dans le chapitre II les différents développements analytiques qui permettent la mise en place d'un protocole de séparation commun à  $^{227}\text{Ac}$  et  $^{231}\text{Pa}$  et de leur analyse par spectrométrie de masse. Au chapitre III, je présente une étude approfondie de la distribution de  $^{231}\text{Pa}$  le long de la section Bonus GoodHope, notamment de son contrôle par le cycle de la silice et de son transport méridional le long du transect. Au chapitre IV, je présente l'importance du mélange vertical renforcé au niveau des marges et du transport isopycnal sur la distribution du  $^{227}\text{Ac}$  dans l'océan Austral. Au chapitre V, je donne les principales conclusions de mes travaux et j'en présente les perspectives.

## Chapitre 2 : DEVELOPPEMENT D'UN PROTOCOLE DE MESURE DE L'ACTINIUM DISSOUS

---

### 1. Introduction

L'actinium 227 ( $^{227}\text{Ac}$ ) est un isotope radioactif produit par la décroissance du  $^{231}\text{Pa}$  dans la chaîne de décroissance de l'uranium 235. Dans l'environnement marin, les concentrations de  $^{227}\text{Ac}$  sont extrêmement faibles, elles s'étendent de 0 dans les eaux de surface à 40 ag/kg dans les eaux profondes les plus enrichies. Les protocoles de mesures de l'actinium dissous disponibles jusqu'à maintenant utilisaient des techniques de comptage nucléaire, nécessitant de grandes quantités d'échantillon et présentant des incertitudes de mesures relativement importante, limitant ainsi grandement l'utilisation de ce traceur.

Le premier objectif de ce travail de thèse est donc de proposer un nouveau protocole d'analyse du  $^{227}\text{Ac}$  qui permettrait de réduire fortement les volumes d'échantillon nécessaire tout en améliorant les incertitudes de mesure. Pour cela, on s'appuie sur différents travaux afin de vérifier la faisabilité de notre projet. Le premier propose un protocole de mesure du  $^{227}\text{Ac}$  par spectrométrie de masse, sur des quantités de l'ordre de quelques centaines de femtogrammes ( $1 \text{ fg} = 10^{-15} \text{ g}$ ), dans le cadre de la non-prolifération nucléaire (Kayzar et al., 2015). Les autres études sont des développements de mesure de  $^{231}\text{Pa}$  par spectrométrie de masse à multi-collection (MC-ICPMS) sur des quantités infimes de protactinium, de l'ordre de 0.1 fg, provenant de la fraction dissoute d'échantillon d'eau de mer (Gdaniec et al., 2020, Roy-Barman et al., 2021).

Nous conditionnons notre futur protocole afin de répondre à différents enjeux. Le premier auquel il doit répondre serait de réduire la taille des échantillons nécessaire pour la mesure de  $^{227}\text{Ac}$ , aux volumes des bouteilles Niskin (12 L) utilisées couramment pour le prélèvement des échantillons. La quantité maximale de  $^{227}\text{Ac}$  totale pour une mesure serait alors de l'ordre de 0.4 fg, c'est-à-dire plus que les quantités mesurables de  $^{231}\text{Pa}$  les plus faibles. Le second objectif que l'on souhaite atteindre est de pouvoir effectuer une mesure couplée du  $^{231}\text{Pa}$  et du  $^{227}\text{Ac}$  à partir du même échantillon, et dans la mesure du possible, d'isoler d'autres traceurs de la dynamique des particules (isotopes du thorium) ou de la circulation océanique (isotopes du Nd). Enfin, un dernier objectif serait de réduire les incertitudes de mesure par rapport aux précédents protocoles de mesures de  $^{227}\text{Ac}$  dissous de l'océan. Enfin, nous souhaitons utiliser un protocole de dilution isotopique en utilisant un spike de  $^{225}\text{Ac}$  (Kayzar et al. 2015) pour s'affranchir des éventuelles pertes au cours de la séparation chimique et



obtenir la meilleure précision possible sur les mesures de  $^{227}\text{Ac}$ .

Ces objectifs nous ont conduits à effectuer différents développements en amont de la mesure :

- préparation d'un standard de  $^{227}\text{Ac}$ , nécessaire pour avoir une référence de nos mesures, vérifier la reproductibilité de la méthode, calibrer la masse 227 sur le spectromètre de masse, tester le rendement des colonnes chromatographiques en fonction de leur géométrie, ainsi que pour calibrer le traceur de  $^{225}\text{Ac}$  dans chacun des batchs d'analyse. Comme il n'y a pas de standard d'actinium commercialisé, nous allons donc développer notre propre standard à partir d'une uraninite.

- Afin d'améliorer la précision de la mesure nous avons utilisé un protocole de dilution isotopique, en utilisant un spike de  $^{225}\text{Ac}$  (demi-vie = 10 j) qui est l'isotope de l'actinium le plus stable après le  $^{227}\text{Ac}$ . Nous avons extrait le  $^{225}\text{Ac}$  à partir d'une source de  $^{229}\text{Th}$ , utilisée pour la mesure des isotopes du thorium par spectrométrie de masse. Nous avons notamment développé un protocole de « milking » du  $^{227}\text{Ac}$  à partir de  $^{229}\text{Th}$  pour profiter de la re-croissance rapide du  $^{225}\text{Ac}$  et ne pas gaspiller le  $^{229}\text{Th}$ , un isotope radioactif artificiel. Le  $^{225}\text{Ac}$  apporte cependant de nouvelles contraintes à la méthode du fait de sa demi-vie qui est de seulement 10 j, nécessitant alors de réduire au maximum le temps de préparation de l'échantillon et l'analyse au spectromètre de masse.

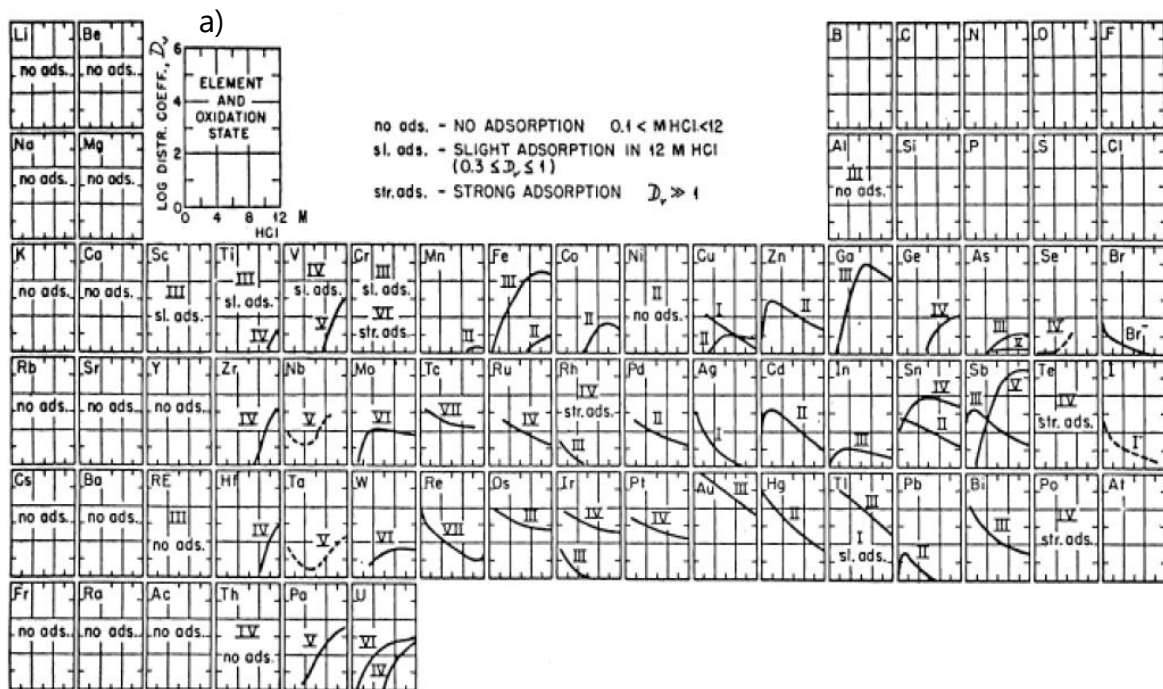
- Enfin la dernière contrainte à gérer est la mesure de niveau de concentration extrêmement faible, nécessitant un travail important pour réduire les blancs de chimie et machine, passant par une identification de tous les interférents pouvant contribuer au signal sur les masses 225 et 227. Ces développements sur les blancs et les interférents ont nécessité l'adaptation du protocole. D'autres modifications seront ensuite apportées pour la mesure de la concentration de  $^{227}\text{Ac}$  dans la fraction particulaire, dont les quantités attendues sont encore plus basses que celles attendues pour la fraction dissoute.

Dans ce chapitre, je détaille les étapes du développement des protocoles de séparation chimique et de mesure physique. Les protocoles auxquels nous avons abouti sont décrits sous forme d'un article (Levier et al. 2021). Enfin, les protocoles sont décrits pas à pas sont fournis en annexes pour reproduire ces analyses.

## **2. Développement d'un protocole de chimie**

### 2.1. Le comportement des résines vis-à-vis des différents éléments chimiques

La chromatographie sur résine échangeuse d'ions est couramment utilisée afin de purifier les éléments de la famille des actinides (Gdaniec et al., 2018; Jeandel et al., 2011; Roy-Barman et al., 2019). La résine utilisée de manière courante est la Dowex AG1X8, dont les coefficients d'adsorption de la plupart des éléments sont bien documentés (Figure 2-1) (Trémilion 1965). Cette résine est très efficace pour séparer les éléments traces des éléments majeurs, elle n'est cependant pas suffisante pour effectuer la purification de l'actinium, notamment vis-à-vis du radium et des REE. La séparation de l'actinium et du radium est importante pour la préparation du spike de  $^{225}\text{Ac}$ , car son élément père est le  $^{225}\text{Ra}$  est un interférent isobarique pour la mesure au spectromètre de masse. L'actinium 3+ n'a aucune affinité pour la résine de AG1X8, comme les REEs chargées 3+ ou le Ra+. Ceci permet notamment de séparer le protactinium de l'actinium pour effectuer la mesure couplée de ces deux éléments.



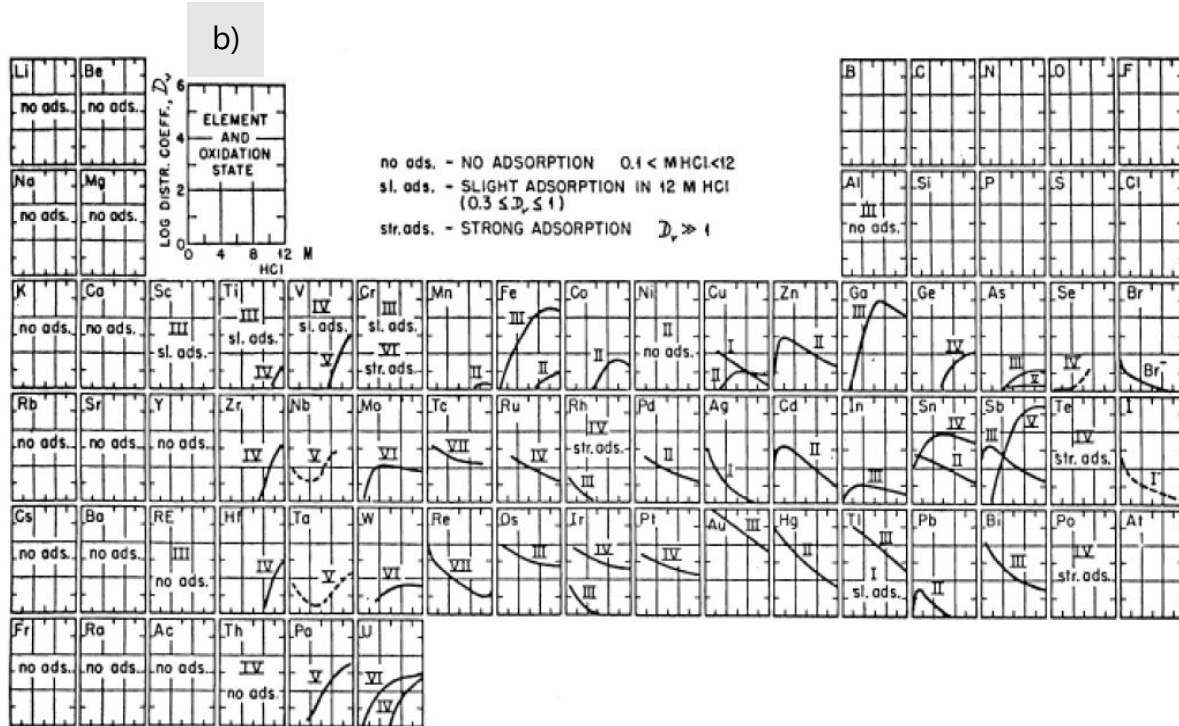


Figure 2-1 : Coefficients d'adsorption des différents éléments chimique sur la résine échangeuse d'ion Dowex 1x8 en fonction de la concentration de l'acide d'éluion, (a) HCl et (b) HNO<sub>3</sub>

L'actinium 225 est utilisé depuis peu dans différents domaines de recherche, notamment dans le cadre de la non-prolifération nucléaire (Kayzar et al. 2015) ou encore dans le domaine de la radiothérapie (Ostapenko et al., 2015; Radchenko et al., 2017, 2015; Zielinska et al., 2007). <sup>225</sup>Ac doit être purifié de ses parents dans la chaîne de désintégration : <sup>229</sup>Th et <sup>225</sup>Ra. Pour ce faire, les précédentes études ont privilégié l'utilisation d'une résine d'extraction, la résine DGA (TODGA). Le comportement de la plupart des éléments sur la résine a été recensé pour des éluions avec de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique (Figure 2-4, Pourmand et al. 2010) et complété pour le comportement de l'actinium par la suite (Radchenko et al. 2015, Zielinska et al. 2017).

Afin d'utiliser la résine DGA de manière efficace et avant d'obtenir un standard d'Ac avec notre géométrie de colonne (taille de grain = 50-100 μm, diamètre = 0.67 cm, hauteur = 3 cm), nous avons préalablement compilé les courbes des coefficients d'adsorption de la résine TODGA pour les éléments ayant été identifié comme ayant une réactivité similaire à l'actinium en matrice nitrique (Figure 2-2) ou chlorhydrique (Figure 2-3).

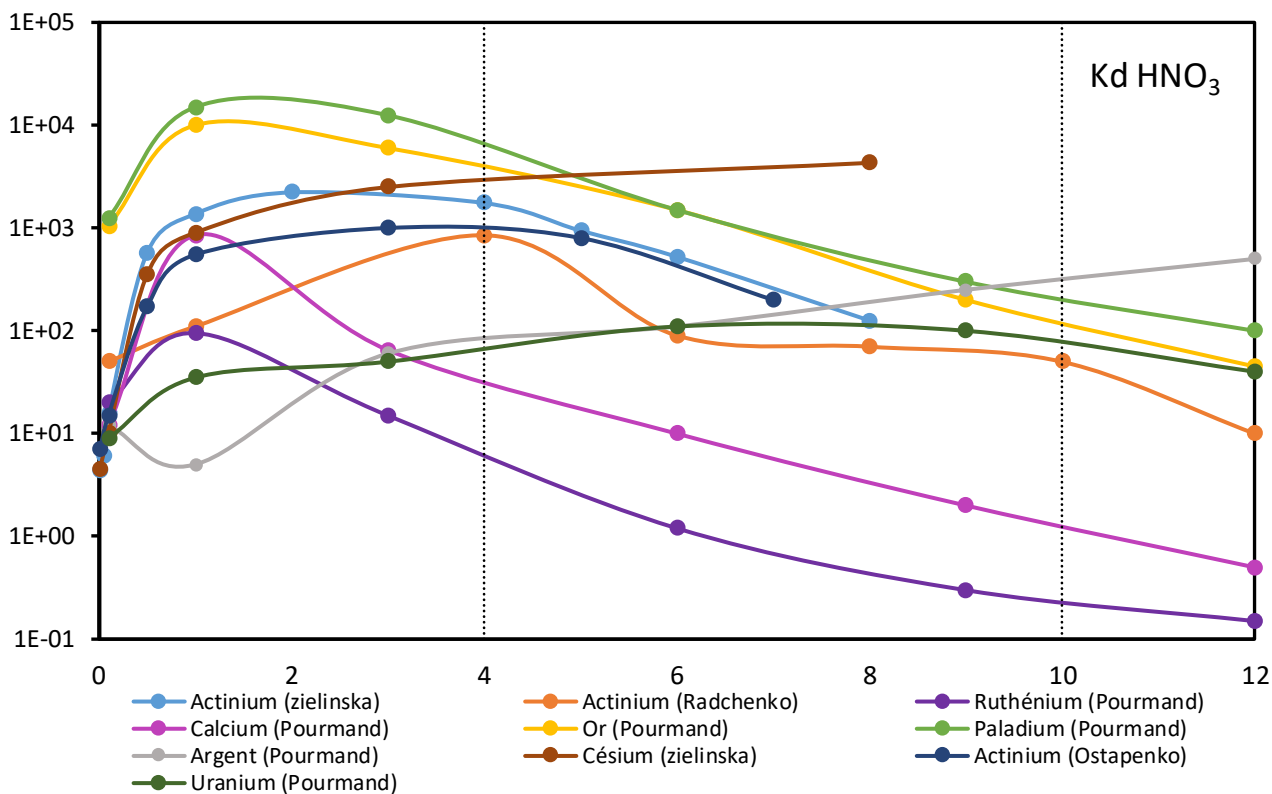


Figure 2-2 : Coefficients d'adsorption de l'actinium et d'autres éléments analogue sur résine TODGA en fonction de la concentration d'acide nitrique utilisée

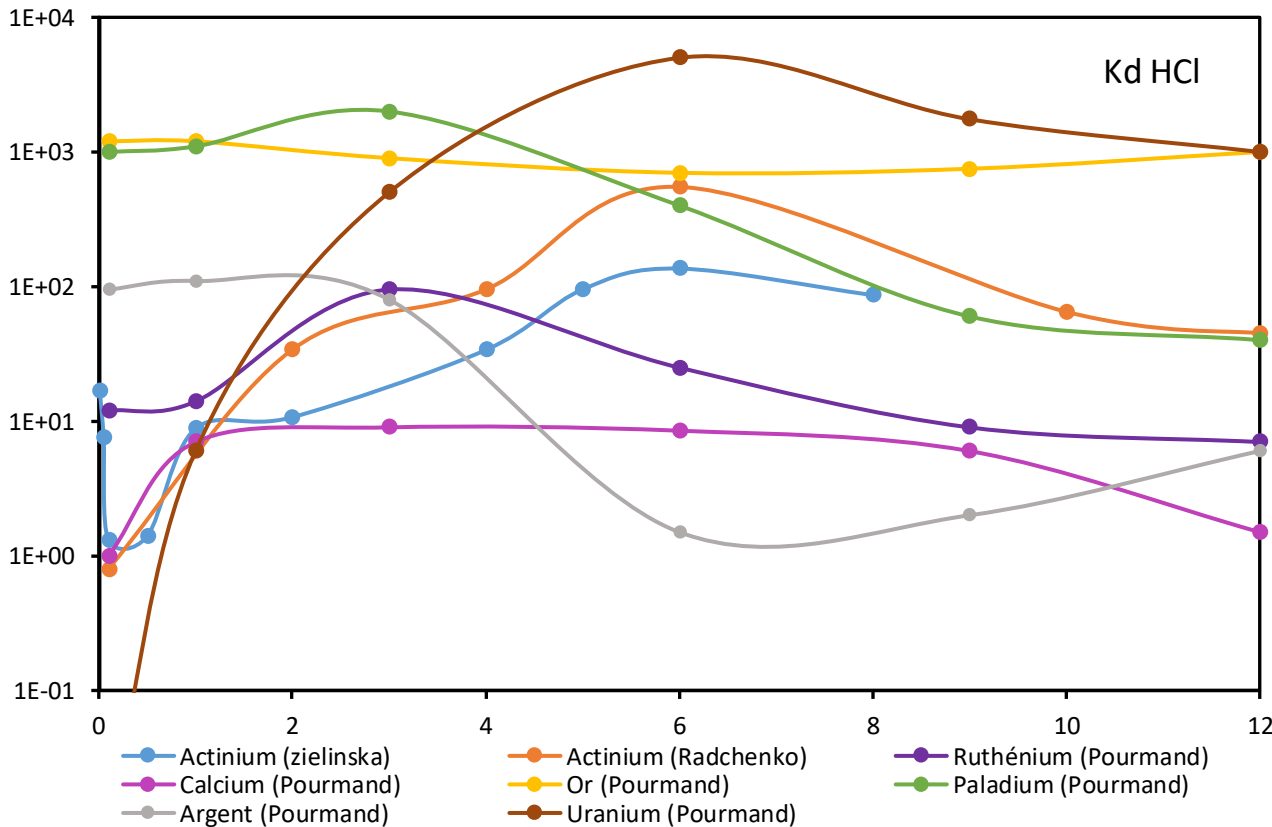


Figure 2-3 : Coefficients d'adsorption de l'actinium et d'autres éléments analogue sur résine TODGA en fonction de la concentration d'acide chlorhydrique utilisée

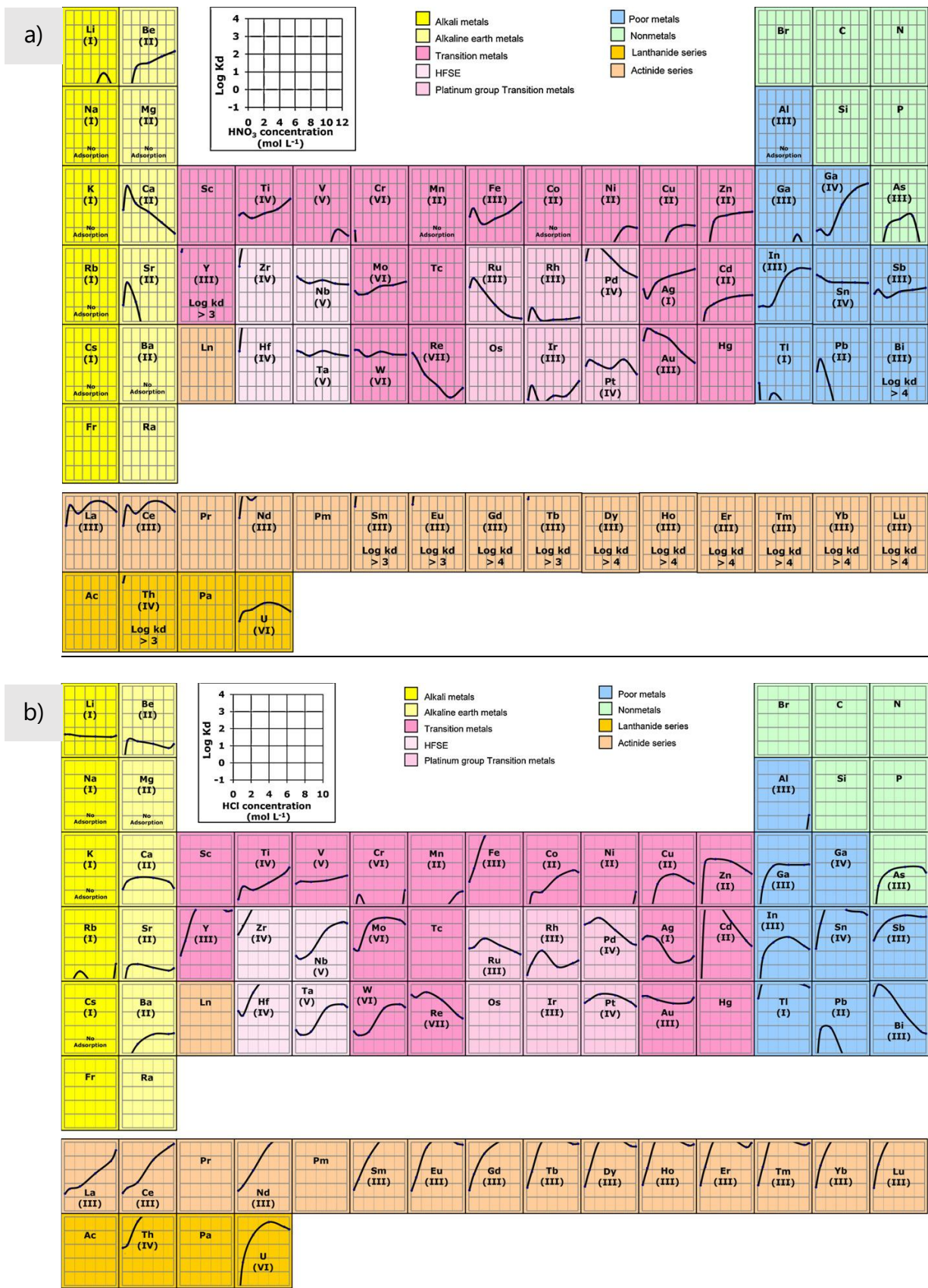


Figure 2-4 : Table des coefficients d'éluion sur résine TODGA en (a) acide nitrique et (b) en acide chlorhydrique (Pourmand et al. 2012)

Nous avons donc comparé les courbes d'élutions (Figure 2-5) attendues pour ces éléments analogues et d'autres éléments d'intérêt comme le lanthane ou le bismuth en appliquant le protocole d'élution décrit par Radchenko et al. (2017). Nous nous sommes notamment intéressés à l'or et au palladium qui sont les éléments avec la réactivité la plus similaire, mais avec une affinité globalement plus élevée, et le calcium avec une affinité plus faible. On constate une élution rapide du calcium dans la fraction prévue pour l'Ac et aucune élution du Pl et de l'Au. Ce qui suggère que notre géométrie de colonne réagit de manière similaire à celle utilisée dans l'étude de Radchenko et al. 2017, ce qui nous pousse à utiliser un protocole similaire pour l'élution de l'actinium. Le lanthane nous sert ici de repère les Terres rares (REEs) que nous souhaitons éluer séparément de l'actinium avec de l'acide chlorhydrique diluée (0.1 M). Le bismuth est un élément pouvant interférer sur la mesure de l'actinium (voir section 2.2), il est nécessaire de l'éliminer efficacement. On constate que le bismuth ne se décroche pas de la résine DGA, quel que soit l'acide utilisé ou sa molarité.

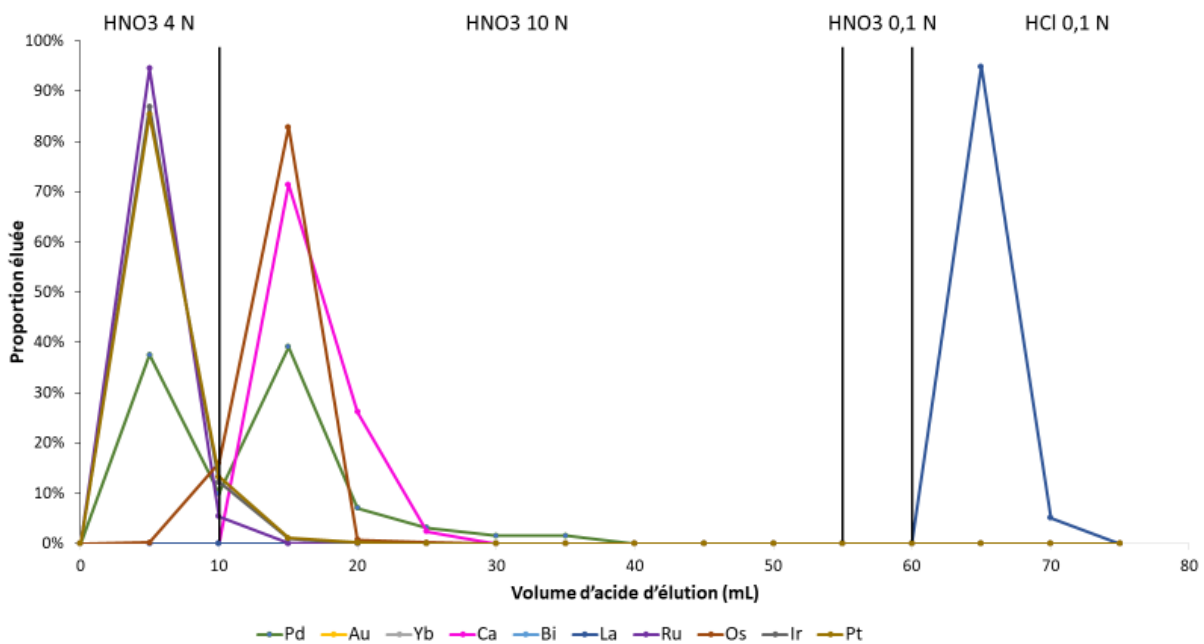


Figure 2-5 : Courbe d'élution de différents éléments sur la résine TODGA, suivant le protocole d'élution de Radchenko et al. (2017)

## 2.2. Préparation d'un standard d'actinium 227

Les mesures par spectrométrie de masse nécessitent de pouvoir s'appuyer sur un standard de concentration connue. Les standards d'actinium n'étant pas commercialisés, nous en avons produit

un en purifiant l'actinium depuis une uraninite, connue pour être à l'équilibre séculaire (HU1). La masse d'uraninite initiale était de 0.18 g, donc on estime une masse totale de  $^{227}\text{Ac}$  à l'équilibre séculaire de 38 pg. Pour purifier ce stock de  $^{227}\text{Ac}$ , nous avons effectué une séparation en deux étapes, la première une séparation sur AG1X8 adapté du protocole de Gdaniec et al. (2017) et la seconde séparation sur TODGA inspirée du protocole de Radchenko et al. (2017).

Une fois la purification d'un stock de  $^{227}\text{Ac}$  faite, il a été nécessaire de calibrer ce standard. Nous avons pour cela utilisé de l'équilibre séculaire existant entre le  $^{225}\text{Ac}$  et le  $^{229}\text{Th}$ . Nous nous sommes servis d'un spike de  $^{229}\text{Th}$  utilisé en routine pour la mesure des concentrations des isotopes du thorium par dilution isotopique, ayant été utilisé lors d'exercices d'inter calibration entre laboratoires (Anderson et al., 2012; Gdaniec et al., *in press*). Pour se faire nous avons mélangé du standard de  $^{227}\text{Ac}$  avec une quantité connue de  $^{229}\text{Th}$  à l'équilibre avec une quantité également connue de  $^{225}\text{Ac}$ . Ce mélange a été directement purifié sur colonne TODGA, pour enlever le  $^{225}\text{Ra}$  produit en amont du  $^{225}\text{Ac}$  dans la chaîne du  $^{229}\text{Th}$ , qui est un interférent isobarique pour la mesure du  $^{225}\text{Ac}$ . La fraction Ac purifiée a alors été directement analysée par spectrométrie de masse à source plasma et multi-collection (MC-ICPMS). Dans le cas d'un mélange entre l'isotope naturel  $^{227}\text{Ac}$  et un spike artificiel ne contenant que du  $^{225}\text{Ac}$ , la concentration initiale en  $^{227}\text{Ac}$  se retrouve par une simple règle de trois :

$$C_{std} = C_{sp} \times \left( \frac{^{227}\text{Ac}}{^{225}\text{Ac}} \right)_{mes} \quad (2.1)$$

Avec  $C_{std}$  la concentration du standard,  $C_{sp}$  la concentration en  $^{225}\text{Ac}$  et  $(^{227}\text{Ac}/^{225}\text{Ac})_{mes}$  le rapport isotopique du mélange mesuré par spectrométrie de masse. La mesure de la concentration du standard a été faite en une série de triplicat, confirmée 1 an plus tard avec un duplicat. Ces 5 mesures indépendantes donnent une valeur moyenne de concentration est de  $6.79 \pm 0,28$  fg/g à la date du 8 novembre 2019 pour la solution diluée.

L'utilisation d'un standard calibré nous permet notamment d'estimer les rendements de chimie de nos différentes étapes analytiques, telles que l'étape de co-précipitation de l'actinium ou encore sa purification sur résine (DGA et AG1X8). On a notamment utilisé notre standard pour sélectionner une géométrie de colonne ayant le meilleur compromis entre le temps d'élution des colonnes, le volume de résine nécessaire et le rendement de chimie final.

## 2.3. Purification de l'actinium à partir d'une matrice environnementale

### 2.3.1. Préconcentration

La première étape pour effectuer la mesure du  $^{227}\text{Ac}$  dans l'eau de mer est de préconcentrer l'actinium contenu dans l'échantillon dans un volume réduit. Pour cela, nous avons commencé par une coprécipitation aux hydroxydes de fer (Gdaniec et al. 2017). J'ai cependant identifié que la solution de fer contribuait de manière importante à la présence d'interférence aux masses 225 et 227 lors de l'analyse au MC-ICPMS. Nous avons donc changé pour une préconcentration avec des d'oxyde de manganèse (Ghaleb et al., 2004; Rutgers van der Loeff and Moore, 1999). On a donc utilisé une quantité de manganèse représentant 3.5 mg/L, en mélangeant du chlorure de manganèse et du permanganate de manganèse, afin d'effectuer la préconcentration à un pH de 9-10. La sédimentation des oxydes n'étant pas aussi marqué qu'avec les oxydes de fer, on récupère les oxydes de manganèse en passant l'échantillon sur un filtre Nucleopore 0.45  $\mu\text{m}$ . Cependant, le rendement des premiers échantillons était de l'ordre de 50 %, on a donc décidé de rehausser la quantité de manganèse à 7 mg/L pour atteindre un rendement de préconcentration de 95-98 % qui a été estimé par dilution isotopique (ajout du spike après l'étape de préconcentration).

### 2.3.2. Séparation chimique

La seconde étape a pour objectif de séparer l'actinium du protactinium, de l'uranium et du manganèse afin de pouvoir mesurer Ac et Pa à partir du même échantillon. Pour cela, on effectue une séparation sur résine échangeuse d'ion AG1x8 (200-400 mesh) pour séparer le Pa du reste des autres éléments (Gdaniec et al., 2020, 2018). D'autre part, il est nécessaire de purifier la fraction Ac de différents éléments pouvant interférer lors de la mesure par MC-ICPMS (voir section 3), qui sont éliminés au travers de différentes colonnes chromatographiques décrit plus loin avec la résolution des interférents. Ces différentes colonnes de purification permettent notamment de séparer d'autres fraction pouvant permettre l'étude d'autres traceurs de l'océan qui n'ont pas été considérés spécifiquement lors de ce développement, comme les terres-rares ou le radium.

Enfin, tous les réactifs utilisés lors de préconcentration et la purification de la fraction actinium ont été analysé séparément afin d'estimer leur contribution potentielle au blanc de chimie qui est analysé en parallèle des échantillons. Le protocole auquel nous avons finalement abouti est décrit dans les sections 4 (protocole détaillé) et 5 (article méthodologique) de ce chapitre.



### 3. Développement de l'analyse par spectrométrie de masse

#### 3.1. Généralité sur la spectrométrie de masse à source plasma et multi-collection (MC-ICPMS)

Dans cette étude, nous effectuons toutes nos mesures sur un spectromètre de masse à multi-collection à injection couplé d'un plasma (MCICPMS), modèle Neptune<sup>plus</sup> (ThermoFischer) avec une interface jet (système de pompage amélioré). Le principe de fonctionnement de base d'un spectromètre de masse est d'effectuer une séparation des ions présents dans un échantillon en fonction de leur masse et de leur charge :  $m/z$ . L'échantillon est introduit dans une matrice liquide jusqu'à un système de désolvatation qui transforme la solution en aérosol sec qui est poussé par flux de gaz chimiquement neutre (argon et diazote). L'échantillon est alors ionisé par un plasma d'argon puis poussé au travers des cônes qui permettent de focaliser le faisceau ionique en réduisant la dispersion lors de l'émission du faisceau vers le vide poussé de l'appareil et de contrôler le gradient de pression entre le vide de l'appareil et le plasma d'argon. Le faisceau est alors accéléré vers dans un système de séparation des ions, ici on utilise un champ magnétique imposé par un puissant électroaimant, pour distinguer les éléments en fonction de leur masse et de leur charge. Les faisceaux sont alors recueillis sur plusieurs systèmes d'acquisition du signal, sous forme de cage de Faraday ou de compteurs d'ions, pour que le faisceau ionique soit converti en signal électrique pouvant être interprété par le logiciel d'acquisition (Figure 2-6).

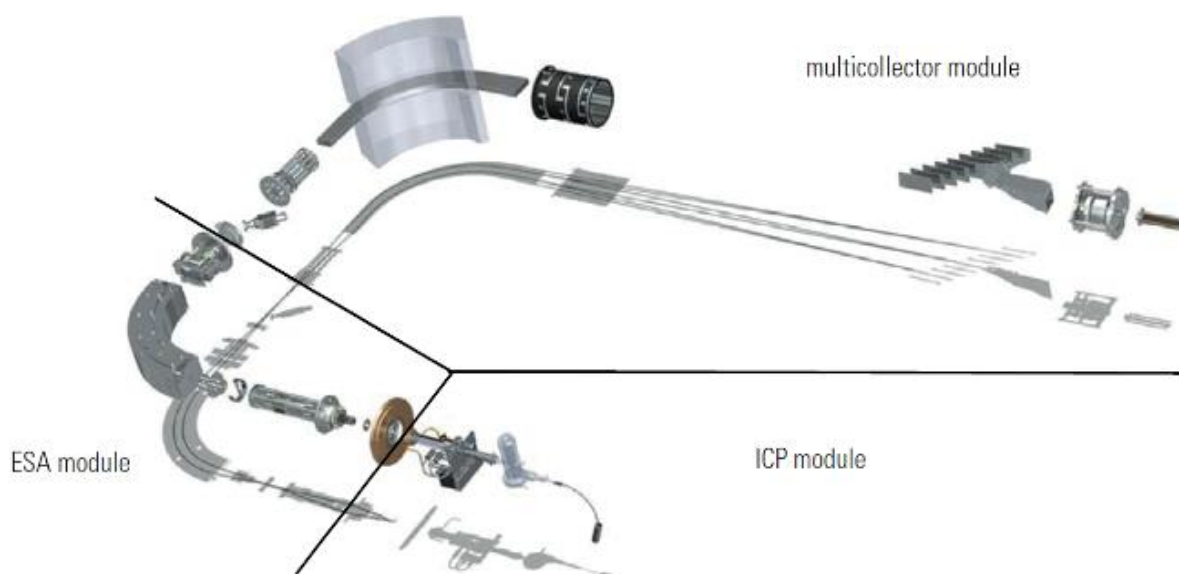


Figure 2-6 : Schéma de la disposition des composants d'un MC-ICPMS (Thermofisher)

Le Neptune<sup>plus</sup> présente une capacité de résolution  $\Delta m/m$  de l'ordre de 500 qui représente l'écart de masse entre le centre du pic et la base du pic (Figure 2-7a), et donc la capacité à distinguer deux masses adjacentes de manière indépendante et possède un pouvoir de résolutif de 1800, qui représente l'écart de masse le long du flanc de pic entre la base et le haut du pic (Figure 2-7b), ce qui permet de distinguer l'influence de deux pics de masse similaire (Ireland, 2013). Ces capacités de résolution sont obtenues en mode basse résolution grâce à un système de double focalisation magnétique, une meilleure résolution est possible sur notre spectromètre masse, mais entraîne une réduction de la sensibilité du signal. Afin d'améliorer l'efficacité d'ionisation, le Neptune<sup>plus</sup> est couplé à un système de désolvatation dont le principe est d'éliminer la solution dans laquelle l'échantillon est dissous. C'est alors un aérosol sec qui arrive dans le plasma améliorant grandement l'efficacité de l'ionisation de l'échantillon. Le nébuliseur utilisé injecte l'échantillon à un flux de 100 $\mu$ L/min. Par un contrôle précis de l'injection des gaz d'argon et d'azote dans la chambre de nébulisation la sensibilité obtenue sur le spectromètre est de l'ordre 100Mcps/ppb sur compteur d'ion avec un rendement entre le signal mesuré et la concentration injectée est de l'ordre de 2 %.

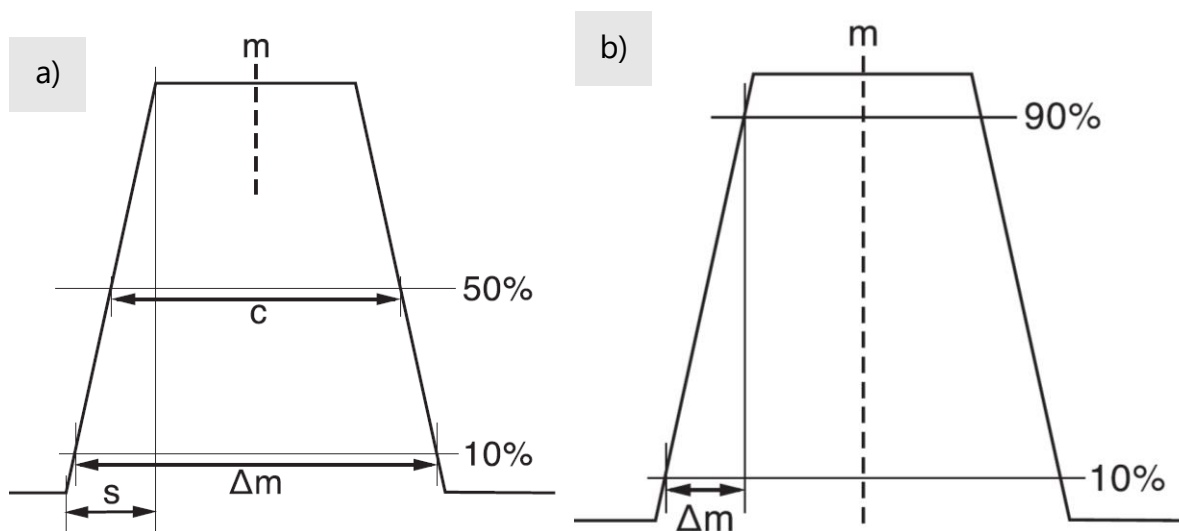


Figure 2-7 : définition des valeurs  $m$  et  $\Delta m$  pour le calcul de la résolution du spectromètre de masse et (b) la définition du pouvoir résolutif (Ireland, 2013)

### 3.2. Développement technique pour la mesure du <sup>227</sup>Ac

Afin d'effectuer la mesure du <sup>227</sup>Ac au MC-ICPMS Neptune<sup>plus</sup>, nous avons effectué différents tests et développements pour connaître les quantités minimales d'échantillon nécessaire pour chacune des mesures. Les concentrations de <sup>227</sup>Ac dans l'océan étant extrêmement faible, on s'attend à une très faible intensité du signal lors de la mesure, donc la première étape a été de réduire le blanc machine. Pour cela, nous avons essayé d'obtenir une intensité du signal dans le blanc machine, sur

les masses 225 et 227, inférieure à 1 cps (count per second, c'est-à-dire un ion détecté par seconde) sur les compteurs d'ions. Nous avons donc choisi le couple de compteurs d'ion présentant le plus faible bruit de fond (« darknoise »), pour avoir uniquement un signal correspondant aux ions entrant en contact avec le détecteur. Ce bruit de fond peut provenir de l'électronique ou à des coups produit par la désintégration d'éléments radioactifs fixés sur le compteur lors de précédentes analyses. D'autre part, afin d'améliorer le blanc machine, le matériel utilisé pour la mesure de l'actinium a été exclusivement attribué à cette analyse. Les composants que nous avons dédiés à la mesure de l'actinium sont : les cônes, le système de désolvatation Apex  $\Omega$  HF, le nébuliseur, la probe d'échantillonnage ainsi que les tubes contenant l'acide qui servent de rinçage entre les échantillons. Avant chacune des séquences d'analyse, les cônes dédiés à l'analyse de l'actinium sont nettoyés avec un bain d'acide dilué avec des ultrasons. Enfin, un long rinçage d'environ 24h est effectué avec l'acide qui sert de matrice aux échantillons : 1M HNO<sub>3</sub> + 0.01M HF avant chaque séquence de mesure de l'actinium pour optimiser la propreté de l'instrument au moment de commencer la séquence.

D'autre part, le volume d'échantillon d'eau de mer nécessaire pour une mesure a été estimé à partir du niveau de sensibilité atteint par notre instrument ainsi que l'incertitude et la reproductibilité des mesures de concentrations très faibles. Nous avons utilisé un nébuliseur avec un débit de 100  $\mu$ L/min. Nous avons estimé la sensibilité à environ 100 Mcps/ppb avec une transmission d'ions de l'ordre de 2 % (pourcentage des atomes injectés par seconde sont détectés sur les compteurs d'ions). Nous avons effectué la mesure d'une solution résultant d'un mélange de notre standard de <sup>227</sup>Ac avec du spike de <sup>225</sup>Ac ainsi que les dilutions successives par 2 de la concentration de cette solution, la gamme de concentration injectée allait alors d'environ 2 ag/g ( $10^{-18}$  g/g) à plus de 2000 ag/g (Figure 2-8). Les incertitudes augmentent grandement avec la diminution de la concentration injectée, et pour améliorer l'incertitudes finales, nous avons testé différents systèmes de désolvatation (Apex  $\Omega$ , Apex  $\Omega$  HF et Aridus II). Parmi eux, l'Apex  $\Omega$  HF a présenté un meilleur contrôle des flux de gaz pour améliorer la stabilité du signal tout en ayant le même gain de sensibilité qu'avec les autres systèmes (Figure 2-9). De plus, l'Apex  $\Omega$  HF possède une chambre de désolvatation en téflon permettant l'utilisation d'acide fluorhydrique dans l'acide de rinçage entre les échantillons.

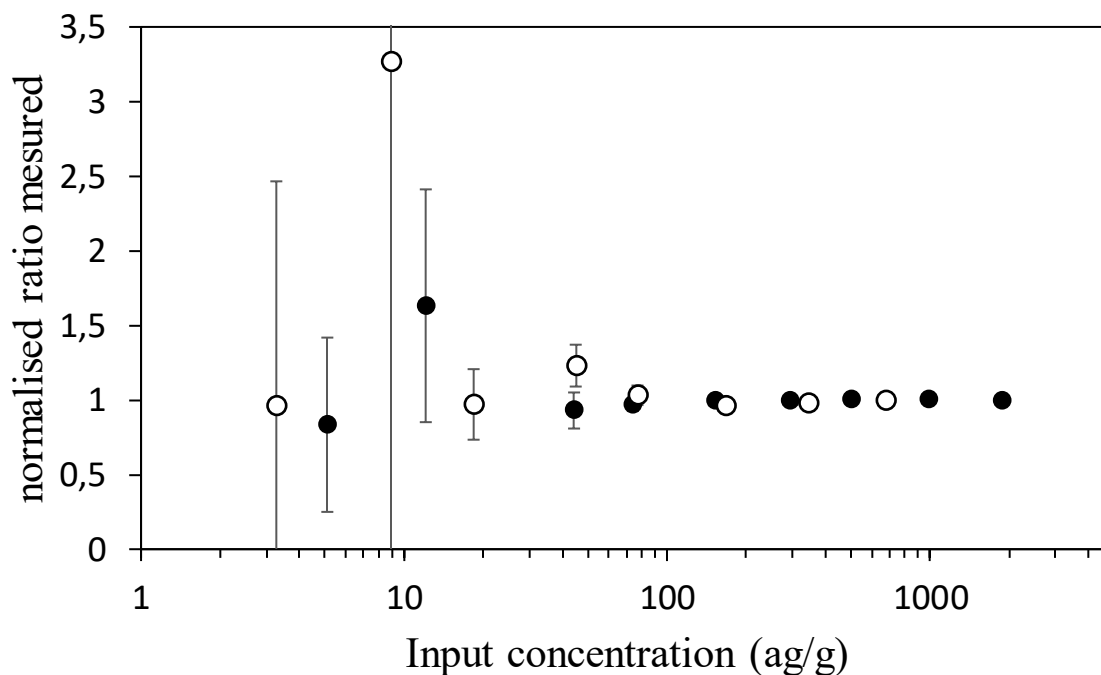


Figure 2-8 : Mesure du rapport  $^{227}\text{Ac}/^{225}\text{Ac}$  en fonction de la concentration injectée au fil de dilution successives d'une même solution. Les rapports sont normalisés au rapport mesuré dans la concentration la plus concentrée. Les points noirs et blancs représentent les mesures provenant de deux solutions mères différentes.

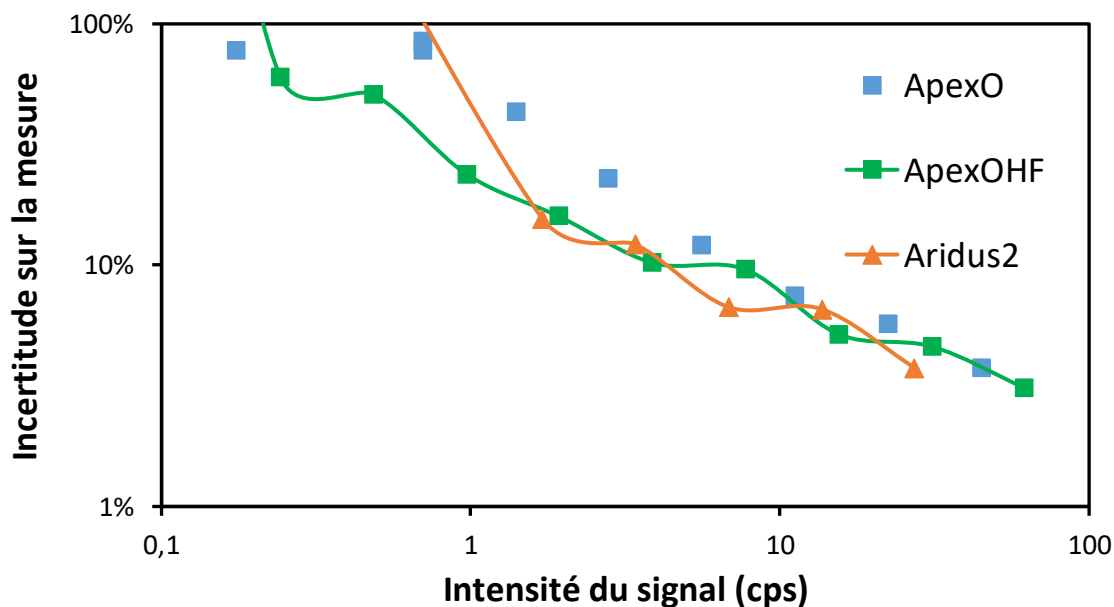


Figure 2-9 : Evolution de l'incertitude mesurée sur le rapport 227/225 au MC-ICPMS en fonction du signal mesuré sur la masse 227, avec l'utilisation de différents systèmes de désolvation : Apex  $\Omega$  (bleu), Apex  $\Omega$  HF (vert) et Aridus II (orange)

### 3.3. Les interférents

#### 3.3.1. Identification des interférents principaux

L'étape suivante a été d'identifier les interférences isobariques qui peuvent intervenir lors de la mesure de l'actinium par spectrométrie de masse, sur les masses 225 et 227. J'ai évalué ces interférences par ordre de probabilité d'être mesuré au spectromètre de masse, en commençant alors par les isotopes de la même masse que nos isotopes d'intérêts. Il n'y a pas d'isotopes naturels suffisamment stables pour interférer sur ces masses. Cependant, l'élément père du  $^{225}\text{Ac}$ , le  $^{225}\text{Ra}$ , sera à séparer en amont de l'incorporation du spike à l'échantillon.

J'ai ensuite évalué les différentes recombinaisons polyatomiques pouvant intervenir dans le plasma pouvant atteindre les masses 225 et 227. Plus la recombinaison est simple, plus son occurrence est probable. J'ai alors considéré principalement les recombinaisons ne faisant intervenir que deux isotopes dont l'un est apporté par la matrice portant l'échantillon. La matrice utilisée sur notre appareil est en général une solution de  $1\text{M HNO}_3 + 0.01\text{M HF}$  poussé par un flux d'argon et d'azote. J'ai recensé les principales recombinaisons possibles pour les masses 227 et 225 en calculant l'écart de masse entre l'isotope d'intérêt et l'interfèrent (Tableau 2-1 ; Tableau 2-2).

Tableau 2-1 : Liste des recombinaisons isobarique pouvant interférer sur la masse du  $^{227}\text{Ac}$  au spectromètre de masse et l'écart à la masse théorique

Interférent	Écart de masse		Interférent	Écart de masse
Combinaison simple			Combinaison multiple	
209Bi18O	0,048192	Composés azotés	185Re(14N)3	0,065575
208Pb19F	0,052697		198Pt15N14N	0,056676
207Pb20Ne	0,059415		196Pt17O14N	0,060595
206Pb21Ne	0,05944		195Pt18O14N	0,060726
193Ir34S	0,096959		194Pt19F14N	0,063595
192Os35Cl	0,097419		184Os29Si14N	0,95704
190Os37Cl	0,103402		185Re28Si14N	0,094797
191Ir36Ar	0,099613		184W29Si14N	0,097262
189Os38Ar	0,106872		183W30Si14N	0,100685
187Os40Ar	0,109618		182W31P14N	0,102712
187Os40Ca	0,109511	Composés oxygénés	209Bi16OH2	0,036559
187Re40Ar	0,109616		196Pt15N16O	0,067777
187Re40Ca	0,109508		195Pt16O2	0,073132
184Os43Ca	0,116496		194Pt17O16O	0,071026
185Re42Ca	0,116179		193Ir18O16O	0,07075
184W43Ca	0,118054		192Os19F16O	0,072954
183W44Ca	0,122047		183W28Si16O	0,105688
130Xe97Mo	0,218222627		182W29Si16O	0,108149
129Xe98Mo	0,217564527		208Pb18OH	0,043999
127I100Mo	0,2158021		207Pb18OH2	0,0368142
226Ra1H	0,005482728		194Pt15N18O	0,065802
			191Ir18O2	0,068836
			192Os17O18O	0,679779
			190Os19F18O	0,0717408
		Composés Argon	186Os40ArH	0,103591
			186Re40ArH	0,1024429
			185Re40ArH2	0,096534
			186W40ArH	0,103065
		Composés fluorés	207Pb19FH	0,045512
			206Pb19FH2	0,039004
			193Ir15N19F	0,066314
			191Ir17O19F	0,069623
			189Os19F2	0,072798

Tableau 2-2 : Liste des recombinaisons isobarique pouvant interférer sur la masse du  $^{225}\text{Ac}$  au spectromètre de masse et l'écart à la masse théorique

Interférents	Écart de masse		Interférent	Écart de masse
<b>Combinaison simple</b>			<b>Combinaison multiple</b>	
<b>209Bi16O</b>	<b>0,047916</b>	<i>Composés azotés</i>	183W(14N)3	0,063785
208Pb17O	0,047446		<b>209Bi14NH2</b>	<b>0,023877</b>
<b>207Pb18O</b>	<b>0,048172</b>		196Pt14N15N	0,055095
206Pb19F	0,050361		195Pt16O14N	0,064499
204Pb21Ne	0,056339		194Pt17O14N	0,058344
193Ir32S	0,088232		193Ir18O14N	0,058068
191Ir34S	0,094769		192Os19F14N	0,060272
192Os33S	0,09029		183W28Si14N	0,093006
190Os35Cl	0,09593		182W29Si14N	0,095447
189Os36Ar	0,097537	<i>Composés oxygénés</i>	<b>208Pb16OH</b>	<b>0,043723</b>
188Os37Cl	0,101489		<b>207Pb16OH2</b>	<b>0,036538</b>
187Os38Ar	0,104747		194Pt15N16O	0,065526
187Re38Ar	0,104744		193Ir16O2	0,070474
<b>185Re40Ar</b>	<b>0,107891</b>		191Ir18O16O	0,06856
185Re40Ca	0,107784		192Os17O16O	0,067703
183W42Ca	0,114389		190Os19F16O	0,071465
182W43Ca	0,116259		<b>206Pb18OH</b>	<b>0,041663</b>
<b>138Ba87Sr</b>	<b>0,209105</b>		192Os15N18O	0,062479
<b>137Ba88Sr</b>	<b>0,21179</b>		190Os17O18O	0,06649
<b>131Xe94Mo</b>	<b>0,213058885</b>		189Os18O2	0,06676
<b>130Xe95Mo</b>	<b>0,213879485</b>		188Os19F18O	0,069827
<b>129Xe96Mo</b>	<b>0,213770685</b>	<i>Composés Argon</i>	<b>184Os40ArH</b>	<b>0,1004174</b>
<b>128Xe97Mo</b>	<b>0,213676785</b>		184W40ArH	0,1019753
<b>127I98Mo</b>	<b>0,213348385</b>		183W40ArH2	0,0947435
		<i>Composés fluorés</i>	204Pb19FH2	0,035903
			191Ir15N19F	0,064123
			189Os17O19F	0,067547
			187Os19F2	0,070673
			187Re19F2	0,07067

On remarque alors que le Rhénium peut former interagir avec l'argon pour interférer sur les masses 225 ( $^{185}\text{Re}^{40}\text{Ar}$ ) et 227 ( $^{187}\text{Re}^{40}\text{Ar}$ ), d'autant que  $^{185}\text{Re}$  et  $^{187}\text{Re}$  sont les deux seuls isotopes naturels de cet élément. Pour les autres recombinaisons, les interférences sur le 225 et le 227 semblent moins importantes du fait de l'abondance naturelle des différents isotopes pris en considération. Si ces recombinaisons affectent les masses 225 et 227, il suffira d'effectuer un balayage autour des masses pour essayer d'identifier les ions interférant.

Parmi les principaux interférents identifiés, on a cherché à estimer le rapport entre la concentration d'une solution élémentaire d'un élément et le signal interféré sur les masses 225 ou

227. Le premier élément considéré est le Re, dont une solution mono-élémentaire de 1ppb produit avec l'argon environ 1000 cps sur les masses 225 et 227. D'autres éléments ont été testés de la même manière, telle que le Pb (5 cps/ppb sur la masse 225) ou le Bi (20 cps/ppb sur la masse 225). Le W apporte alors environ 600 cps/ppb tandis que le mélange Ba+Sr apporte environ 0.5 cps/ppb sur la masse 226, sans apporter de signal significatif sur la masse 227 (Tableau 2-3). La présence de tous ces interférents est possible, car ils sont contenus dans l'eau de mer. La suppression de ces interférents polyatomiques est faite en éliminant les éléments correspondants durant la purification de l'Ac ( section 3.3).

Tableau 2-3 : Signal d'interférence des recombinaisons polyatomiques identifiées

Composé	Masse interférée	Signal (cps/ppb)
ReAr	225/227	1000
WAr	226	600
PbF	225	5
BiO	225	20
BaSr	226	0.5

### 3.3.2. Identification des interférents résiduels

Après l'identification et l'élimination des interférents listés plus tôt, certains signaux d'interférences subsistent et empêchent d'effectuer des mesures fiables d'actinium. Nous avons notamment noté un « encrassement » de l'instrument au fur et à mesure des analyses (Figure 2-10). Le signal résultant d'une telle interférence, > 100 cps, dépasse grandement le signal attendu pour des échantillons d'eau de mer, < 5 cps.

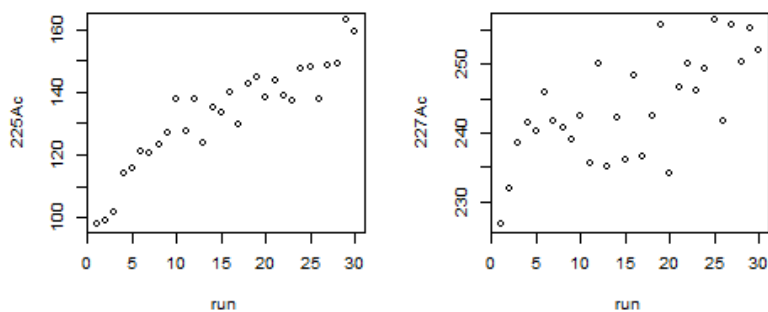


Figure 2-10 : Evolution du signal mesuré sur un échantillon d'eau de mer interféré



Afin d'identifier l'origine de cette interférence, j'ai analysé les reliquats d'échantillons ayant produit de fortes interférences, afin de balayer les masses adjacentes aux masses 225 et 227. Ce balayage permet de visualiser les autres masses interférées pour d'identifier l'élément à l'origine de ces interférences. Cette approche nous a permis notamment d'identifier une interférence à base de molybdène (Figure 2-11). Le molybdène a réagi avec un élément de masse 127, que l'on attribue à l'iode,  $^{98}\text{Mo}^{127}\text{I}$ .

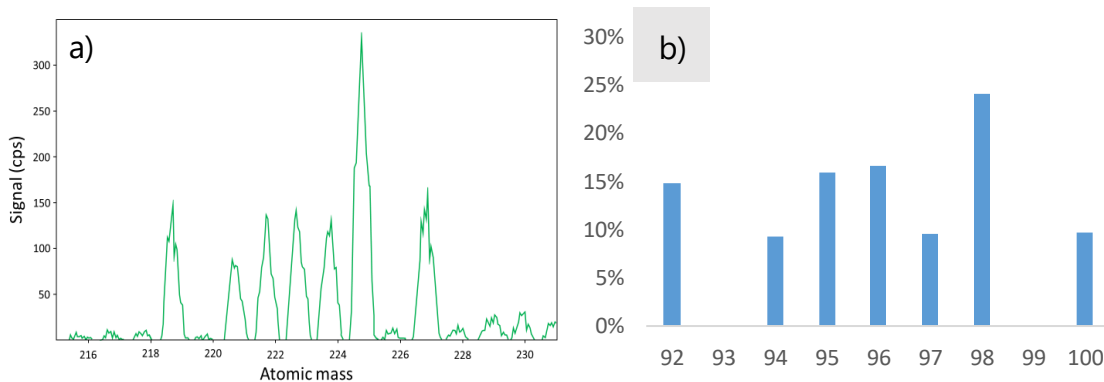


Figure 2-11 : (a) Spectres de masses mesurés sur un échantillon interféré avec (b) la distribution naturelle des isotopes du molybdène

Malgré l'identification du MoI et d'autres ions polyatomiques possibles, des interférences, pouvant atteindre une dizaine de cps sur les masses 225 et 227 subsistent. On n'a cependant pas réussi à en identifier la cause, car le spectre des pics ne correspond pas à l'abondance isotopique d'un élément chimique (Figure 2-12) donné. La figure d'interférence est récurrente, avec des proportions similaires à chaque mesure de l'interférence, mais elle semble être l'impact de recombinaison provenant de plusieurs éléments.

Nous avons donc utilisé une approche différente pour tenter d'identifier les interférents sur les masses 225 et 227, en estimant précisément la masse centrale des pics à partir des masses des flancs à mi-hauteur des pics. La masse de l'interférent est donc environ de 226.84 amu (atomic mass unit) pour l'interférent de masse 227, dont la différence de masse est similaire à celle attendue par des recombinaisons avec pour élément central le samarium ( $^{147}\text{Sm}^{40}\text{Ar}_2$  est le plus vraisemblable) ou l'euporium ( $^{151}\text{Eu}^{76}\text{Ge}$  ou  $^{153}\text{Eu}^{74}\text{Ge}$ ). Pour comparaison,  $^{227}\text{Ac}$  est centré sur la masse 227,02775 amu et Re Ar sur la masse 226,9181. Ces écarts de masse peuvent donc être résolus (Figure 2-7b). On n'a cependant pas été capable de reproduire artificiellement cette interférence à partir de solution riche en terres-rares. On suggère alors que cette interférence résulte d'une recombinaison polyatomique plus compliquée, mais que l'on n'arrive toujours pas à identifier.

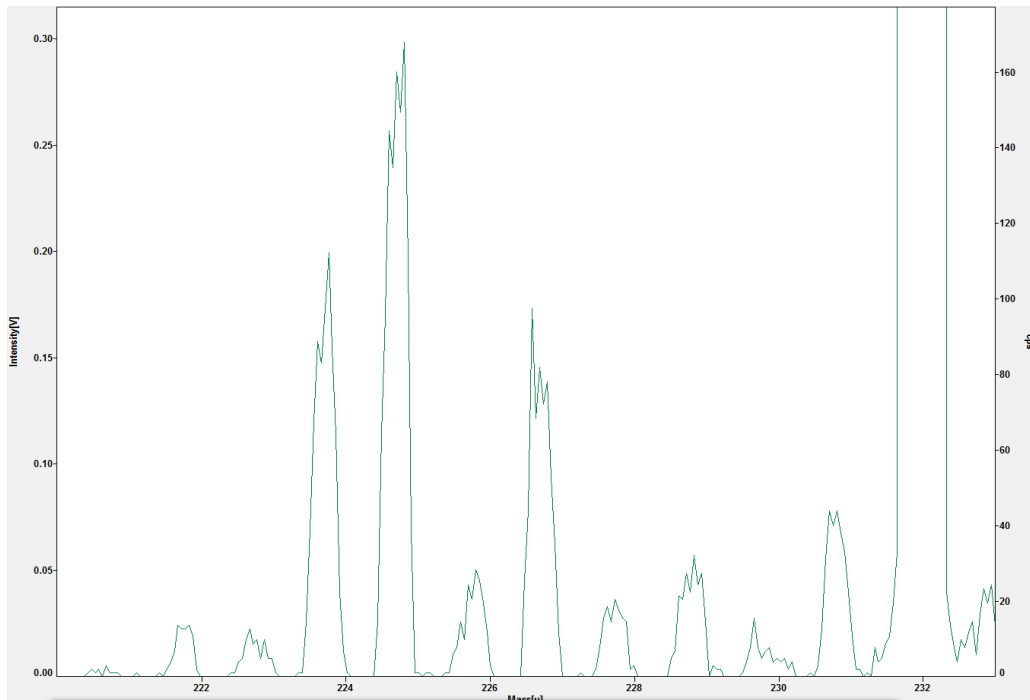


Figure 2-12 : Figure d'interfèrent résiduel malgré les purifications successives par chromatographie

### 3.3.3. Résolution des interférences

Afin de s'affranchir des différents interférents identifier précédemment, j'ai regardé leur comportement au travers de la séparation Pa/Ac et de la purification de l'actinium sur la résine TODGA. Certains éléments sont efficacement éliminés lors de ces deux colonnes de chromatographie, comme le plomb, le bismuth ou le radium. D'autres éléments comme le rhénium ne sont cependant pas éliminés. J'ai donc consulté les tables d'élutions (Figure 2-1 ; Figure 2-4) pour choisir un protocole d'élimination du rhénium, dont une élution en acide chlorhydrique diluée ( $<1$  mol/L) sur résine AG1X8 est théoriquement efficace ( $k_d \approx 10^4$ ). J'ai testé la capacité de séparation du rhénium attendu dans 10-30 L d'eau de mer ( $\sim 800$  ng) sur 2 mL la résine AG1X8, qui permet de réduire la concentration d'un facteur  $10^5$ . Ce taux de séparation n'est cependant pas suffisant pour réduire le signal interférent en dessous de 1 cps, j'ai donc décidé d'ajouter une seconde colonne de purification pour éliminer le Re. Pour les autres éléments interférents identifiés, j'ai testé l'efficacité du protocole de purification en préparant une solution avec les quantités attendues dans 10-30L d'eau de mer. Le signal mesuré dans la fraction actinium après le protocole de purification a montré qu'il est suffisamment efficace pour permettre la mesure de l'actinium dissous de l'eau de mer. D'autre part, on a estimé le rendement de chimie comme étant supérieur 90 %, ce qui est rassurant au vu du nombre de colonnes de chromatographie utilisées.

Malgré le développement d'un protocole de purification théoriquement efficace, un signal d'interférence subsiste. Pour s'en affranchir, nous avons décidé d'utiliser la puissance résolutive du spectromètre de masse en complément des purifications par chromatographie. L'écart de masse estimé précédemment entre l'interfèrent résiduel et la masse réelle du  $^{227}\text{Ac}$  est d'environ 0.13 amu, ce que le pouvoir de résolution du MCICPMS permet théoriquement de distinguer ( $RP = 1800 \Rightarrow \Delta m \approx 0.12$  amu). On utilise alors une méthode similaire à celle exploitée dans l'étude de l'isotopie de la silice (Yuan et al., 2016), en ne mesurant pas au centre du pic de  $^{227}\text{Ac}$  mais en se décalant au bord du pic de  $^{227}\text{Ac}$  du côté des masses élevées afin de ne mesurer que le signal provenant du  $^{227}\text{Ac}$  (Figure 2-13). L'interfèrent se retrouve alors en dehors de la fenêtre d'analyse. Il est nécessaire d'effectuer un réglage très précis, car si on se place sur une masse trop légère le signal de  $^{227}\text{Ac}$  risque d'être interféré. Par ailleurs, si on se place sur une masse trop lourde, on arrive sur le flanc du pic, diminuant l'intensité et la stabilité signal capté sur le détecteur, ce qui n'est pas acceptable pour analyser les faibles signaux de  $^{227}\text{Ac}$ .

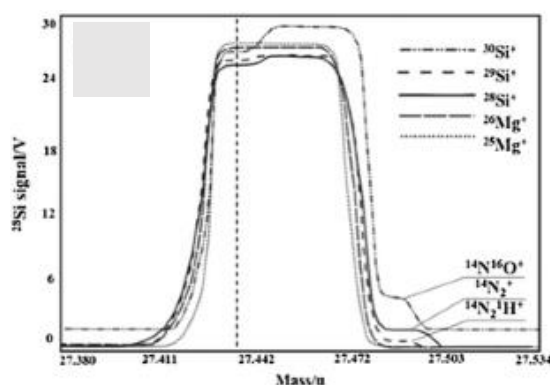


Figure 2-13 : Figure présentant comment est configuré la masse d'analyse des isotopes du silicium pour s'affranchir de l'interférence par l'oxyde d'azote (Yuan et al. 2016)

Dans la pratique, nous utilisons les compteurs d'ions, qui sont physiquement fixés sur une des cages de Faraday et séparés de 2 amu, pour mesurer les isotopes de l'actinium. Les pics masses 227 et 225 sont calées avec une solution contenant environ 1 fg/g de  $^{227}\text{Ac}$  (solution de standard) et 2 fg/g de  $^{225}\text{Ra}$  préalablement élué juste avant le  $^{225}\text{Ac}$  sur la colonne de  $^{229}\text{Th}$ . La première étape est donc de caler une masse fictive permettant de détecter chacun des deux isotopes, puis d'aligner les flancs de pics du côté des masses importantes en appliquant de la déflexion au faisceau (en utilisant le zoom optique). Enfin, on change légèrement la masse fictive d'analyse pour caler la fenêtre d'analyse sur le plat de pic près du flanc de pic des masses plus lourdes (Figure 2-14).

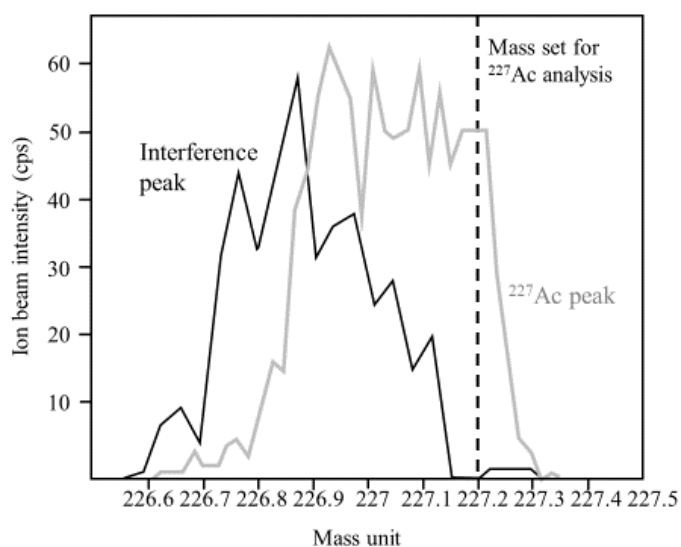


Figure 2-14 : Figure présentant le positionnement du centre de la fenêtre d'analyse par rapport à l'actinium 227 et le spectre de l'interférent

#### 4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, en s'appuyant sur de nombreuses études et plus particulièrement sur celle de Kayzar et Williams (2015), nous avons développé une méthode de séparation chimique de l'actinium dissous de l'eau de mer. Ce protocole est adapté à quantité d'actinium 100 à 1000 fois plus faible que les précédentes études, rendant compatible avec l'analyse précise 10 L d'eau de mer par MC-ICPMS. Il reste néanmoins à identifier des interférences résiduelles afin d'optimiser la chimie et ainsi la mesure sur l'instrument.

Ce protocole est alors par la suite appliqué à des échantillons d'eau de mer et d'eau continentales, pour dans un premier temps, éprouver la méthode et, dans un second temps, étudier la distribution de l'actinium dans l'océan Austral avec des échantillons d'archives prélevés en 2008.

## 5. Article méthodologique

### Résumé :

L'ensemble des développements précédemment présentés ont permis la conception d'un protocole analytique permettant l'analyse de l'actinium dissous présent dans l'eau de mer et dans des eaux de rivières, sur des volumes moindres que ce qui est couramment utilisé par d'autre méthode analytique. J'y présente avec mes co-auteurs les principales étapes permettant de reproduire le protocole de purification de l'actinium ainsi que les paramètres nécessaires pour effectuer la mesure au spectromètre de masse, qui permettent d'effectuer la mesure sur des échantillons de l'ordre de 10L d'eau de mer. Les performances de ce protocole analytique (précision et fiabilité) ont été estimées avec notre standard maison au travers d'exercices de reproductibilité de la méthode sur des échantillons d'eau de mer enrichie en  $^{227}\text{Ac}$  et des échantillons d'eau de mer artificielle et d'un duplicat sur une eau de rivière. La mesure couplée du  $^{227}\text{Ac}$  et du  $^{231}\text{Pa}$  provenant d'un même échantillon permet de discriminer le  $^{227}\text{Ac}$  supporté par la production in situ par la désintégration du  $^{231}\text{Pa}$  du  $^{227}\text{Ac}$  diffusé depuis le sédiment profond. Les premières mesures ont été effectuées sur 29L d'échantillon d'eau de mer prélevé dans la mer de Chine de Sud, dont les concentrations s'étalent de notre limite de détection dans les eaux de surface ( $\sim 0.5$  ag/kg sur 30L) à  $3.4 \pm 0.5$  ag/kg à 2760m de profondeur (toutes les incertitudes sont exprimées en  $2\sigma_n$ ). L'eau de mer de la station la plus au sud du transect de la campagne Bonus Good Hope, situé dans le Gyre de Weddell, ont également été analysés, avec des concentrations de  $^{227}\text{Ac}$  s'étalant de  $4.2 \pm 0.4$  ag/kg à  $10.9 \pm 1.0$  ag/kg. Ces mesures sont consistantes avec des mesures précédemment effectuées dans le sud et le centre de le Gyre de Weddell (Geibert et al. 2002, Geibert et Vöge, 2008).

# Determination of low level of actinium 227 in seawater and freshwater by isotope dilution and mass spectrometry (2021)

M. Levier<sup>1</sup>, M. Roy-Barman<sup>1</sup>, C. Colin<sup>2</sup>, A. Dapoigny<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université Paris-Saclay, CNRS, CEA, UVSQ, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, 91191 Gif-sur-Yvette, France, [martin.levier@lsce.ipsl.fr](mailto:martin.levier@lsce.ipsl.fr), [matthieu.roy-barman@lsce.ipsl.fr](mailto:matthieu.roy-barman@lsce.ipsl.fr), [arnaud.dapoigny@lsce.ipsl.fr](mailto:arnaud.dapoigny@lsce.ipsl.fr)

<sup>2</sup>Université Paris-Saclay, CNRS, GEOPS, 91405, Orsay, France, [christophe.colin@universite-paris-saclay.fr](mailto:christophe.colin@universite-paris-saclay.fr)

Published in *Marine Chemistry*, 233 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.103986>

Abstract :

By diffusing from the sediments into the ocean, <sup>227</sup>Ac (half-life = 21.7 y) is a powerful tracer of vertical mixing in the deep ocean on decadal time scales. However, its use is limited by its very low concentration resulting in large volumes (hundreds of L) of water required for its analysis. We have developed a new method of <sup>227</sup>Ac analysis by isotope dilution and MC-ICPMS that significantly improves the measurement accuracy and reduces the sample size (10-30 L). After spiking water samples with <sup>225</sup>Ac milked from a <sup>229</sup>Th solution, actinium isotopes are preconcentrated by manganese co-precipitation, purified by chromatographic methods and then measured by MC-ICPMS. The performance of the analytical method (accuracy, precision) was estimated with a homemade actinium standard solution. An internal quality control was carried out to validate the method by repeated measurements of 2 L of surface seawater doped with <sup>227</sup>Ac (1000 ag/kg) and duplicates of the Vienne river water (6.1 ± 1.7 ag/kg and 4.1 ± 1.3 ag/kg). <sup>231</sup>Pa was also co-precipitated, purified during the chromatography and analysed by MC-ICPMS. The combined measurement of <sup>227</sup>Ac and <sup>231</sup>Pa from the same sample allows discriminating <sup>227</sup>Ac supported by <sup>231</sup>Pa decay from the <sup>227</sup>Ac released by remobilization from the sediments. The <sup>227</sup>Ac concentrations measured on the first seawater samples of 29 L from the South China Sea water range from below the detection limit in surface water (~ 0.5 ag/kg for 30 L) to 3.4 ± 0.5 ag/kg at 2760 m depth (uncertainties are given in 2σ<sub>n</sub>). The <sup>227</sup>Ac measured in the deep South China Sea waters entering through the Luzon strait are consistent with previous data obtained in the same water mass in the Pacific Ocean (PDW). Seawater from the southernmost station of Bonus GoodHope, in the Weddell Gyre, were also analysed, with <sup>227</sup>Ac concentration ranging from 4.2 ± 0.4 ag/kg to 10.9 ± 1.0 ag/kg in good agreement with previous measurement in the Weddell Gyre by Geibert et al. (2002, 2008).

## 1. Introduction

Natural radioelements of the uranium decay and thorium chains are recognized chronometers of ocean processes.  $^{227}\text{Ac}$  (half-life = 21.8 y) is produced by radioactive decay of  $^{231}\text{Pa}$  (half-life = 32400 y), its precursor in the  $^{235}\text{U}$  decay chain. In the ocean, highly insoluble  $^{231}\text{Pa}$  is scavenged by marine particles and transported to the seafloor where it decays to  $^{227}\text{Ac}$ . Then soluble  $^{227}\text{Ac}$  is released to the bottom water where it becomes a chronometer of the vertical eddy diffusion (Nozaki, 1993, 1984). The  $^{231}\text{Pa}$  of seawater must be determined to calculate the excess of  $^{227}\text{Ac}$  ( $^{227}\text{Ac}_{\text{ex}}$ ) compared to the  $^{227}\text{Ac}$  expected at the equilibrium with  $^{231}\text{Pa}$  (also called supported  $^{227}\text{Ac}$ ). However,  $^{227}\text{Ac}$  measurement is rarely used in oceanographic studies due to its very low concentration in seawater: from 0.5 ag/kg to 30 ag/kg (1 ag/kg =  $10^{-18}$  g/L; 1 dpm/m<sup>3</sup> = 6.23 ag/kg) and the need for large seawater volumes that are needed to perform each measurement, limiting the use of this tracer. Initially,  $^{227}\text{Ac}$  measurements were made by alpha-spectrometry after processing of several hundred litres of seawater (Geibert et al., 2002; Nozaki, 1984). Subsequent developments on alpha spectrometry allowed (1) reducing sample size below 100 litres and (2) using  $^{225}\text{Ac}$  as yield tracer (Bojanowski et al., 1987; Geibert and Vöge, 2008). Recently,  $^{227}\text{Ac}$  analysis by Radium Delay Coincidence Counting (RaDeCC) was introduced, with actinium being concentrated on cartridges with *in situ* pump, requiring thousands litres of seawater (Le Roy et al., 2019; Shaw and Moore, 2002, Kipp et al, 2015). Since then, RaDeCC has become the only method used to analyse  $^{227}\text{Ac}$  in seawater within the GEOTRACES international program (Geibert, 2015). However, aside from the large volume requirements, RaDeCC brings also large analytical uncertainties due to poor counting statistics and to uncertainty of the preconcentration yield. Also, RaDeCC does not allow determination of the  $^{231}\text{Pa}$  concentration.

Recently, the analysis of  $^{227}\text{Ac}$  by isotope dilution (ID) and MultiCollector Induced Coupled Plasma mass spectrometry (MC-ICPMS) was developed for nuclear forensic applications (Kayzar and Williams, 2015). This method was applied to  $^{227}\text{Ac}$ -rich samples (uranium oxide, geological samples) typically allowing the analysis of around 100000 ag of  $^{227}\text{Ac}$ , which is a factor 200 to 5000 more than what we can expect in ~10-30 L of seawater. Recent developments made at LSCE allow us to measure quantities as low as 0.1 fg (100 ag) of  $^{231}\text{Pa}$  by MC-ICPMS (Gdaniec et al., 2020; Roy-Barman et al., 2020), a level comparable to the  $^{227}\text{Ac}$  content of a few tens of litres of deep seawater. In the present work, we build on Kayzar and Williams (2015) to propose a new protocol to pre-concentrate and purify  $^{227}\text{Ac}$  from 10-30 L of seawater or continental water and analyse it by isotopic dilution and MC-ICPMS, with a precision at least equivalent to the alpha counting or RaDeCC.

## 2. Methods

### 2.1. Standard, spike and samples

All reagents were prepared with Normatom™ trace element analytical grade acids and 18.2 MΩ MilliQ™ water.

Several uranium and thorium solutions and an uraninite powder were used as sources of actinium isotopes and references for concentration calibration during the course of this work.

*<sup>229</sup>Th and <sup>225</sup>Ac spikes:* a <sup>229</sup>Th spike solution from Eckert and Ziegler (<sup>229</sup>Th concentration ≈1 ng/g) was used as source of <sup>225</sup>Ac spike. At secular equilibrium, 1.0 ng of <sup>229</sup>Th (half-life = 7917 y, Varga et al., 2014) is at equilibrium with 3370 ag of <sup>225</sup>Ac (half-life = 9.92 d, Pommé et al., 2012). This <sup>229</sup>Th spike was calibrated against a <sup>232</sup>Th standard described below.

*<sup>232</sup>Th standard:* a <sup>232</sup>Th (+ <sup>230</sup>Th) in-house standard solution was used to calibrate the <sup>229</sup>Th spike. The concentration of this <sup>232</sup>Th standard is relatively well known. It is used at LSCE as reference to calibrate new <sup>229</sup>Th spikes solutions for seawater analysis, in particular during the GEOTRACES intercalibration process (Anderson et al., 2012, Gdaniec et al., in prep.). Therefore, we consider that we know its concentration with an expanded uncertainty within 1 or 2%.

*Harwell Uraninite:* We used the Harwell Uraninite (HU1) that is known to be at secular equilibrium for the <sup>235</sup>U decay chain (Komura et al., 1990) to prepare a purified <sup>227</sup>Ac solution.

Moreover, different samples artificially enriched in <sup>227</sup>Ac were prepared to test the method:

- *Artificial seawaters enriched in <sup>227</sup>Ac* (hereafter referred to as “Artificial seawaters”) were prepared by dissolving 8.75 g of NaCl in 250mL of water, and adding 200 ng of Re (equivalent Re in 10~30 L of seawater). These artificial seawaters were then enriched by adding 2000 ag of <sup>227</sup>Ac (grossly the <sup>227</sup>Ac amount expected in 30 L of deep water) from our stock solution.

- *surface Mediterranean water enriched in <sup>227</sup>Ac* (hereafter referred to as “enriched Mediterranean seawater”) were also prepared by adding 2000 ag of <sup>227</sup>Ac to 2 L of surface seawater (depth = 60 m) collected in the Sicily Strait. Due to very low <sup>231</sup>Pa content of this water (Gdaniec et al., 2018), the contribution of <sup>227</sup>Ac initially present in the sample was less than 0.2% of the added <sup>227</sup>Ac (<sup>227</sup>Ac in this surface water = 2 ag/kg).

Different water samples were collected to test the analytical procedure:



- freshwater from the Vienne river (46°24.25'N, 0°42.12'E), a river draining a strongly granitic watershed;
- freshwater from the “mare du Rusquec”, a small pond in Brittany (France, 48°19.68'N, 3°48.63'W), where very high  $^{227}\text{Ac}$  concentrations in the pond sediments have been observed previously;
- seawater from a vertical profile in the South China Sea (21°26.49'N, 120°12.57'E) collected during the HYDROSED cruise in June 2018. All the samples were filtered on board using AcroPak 500 capsule filter (porosity: 0.8-0.45 $\mu\text{m}$ ) before being acidified to  $\text{pH}<2$  with ultra-pure 6M hydrochloric acid. HYDROSED seawater samples were sub-sampled to measure Pa and Th independently with 4L.
- Seawater samples from the Atlantic sector of the southern Ocean (57°55'S, 00°03'W) were collected during the Bonus GoodHope cruise in 2008 (Roy-Barman et al., 2019). They were filtered (Nuclepore, 90mm diameter, 0.4  $\mu\text{m}$  pore size) and acidified on board ( $\text{pH} = 2$ ).

## 2.2. Chemical protocols

We developed several protocols:

- (1) to prepare a  $^{227}\text{Ac}$  standard from an uraninite powder,
- (2) to calibrate the  $^{227}\text{Ac}$  with a  $^{229}\text{Th}$  spike at secular equilibrium with  $^{225}\text{Ac}$ ,
- (3) to extract  $^{225}\text{Ac}$  by “milking” of a  $^{229}\text{Th}$  source to avoid using large quantities of  $^{229}\text{Th}$  for sample analysis (both for saving spike and for safety purpose),
- (4) finally, to preconcentrate and purify Ac from natural water samples.

### 2.2.1. $^{227}\text{Ac}$ standard preparation

We prepared a  $^{227}\text{Ac}$  stock solution by extracting and purifying  $^{227}\text{Ac}$  from the HU1 uraninite. 200 mg of HU1 powder were dissolved in 8M  $\text{HNO}_3$ .  $^{227}\text{Ac}$  was then separated by chromatographic methods. The first column (Triskem, 0.67 cm, h = 6 cm) was filled with 2 mL of anion exchange resin Dowex AG1x8 200-400 mesh (Gdaniec et al., 2020, 2018). To prevent the resin saturation by U, we

split the dissolved uraninite into four columns eluted simultaneously in parallel. We extracted three fractions: first, thorium (Th), radium (Ra) and actinium (Ac) were eluted with 10 mL 9M HCl, then protactinium (Pa) was eluted with 10mL 9M HCl + 0.1M HF and finally, uranium (U) was recovered eluted with 6 mL of MilliQ water. The Ac-Th-Ra fraction was evaporated on a hotplate and then dissolved in 4M HNO<sub>3</sub>. A second column was used to separate Ac from Ra and Rare Earth Elements (REE) which could produce isobaric interferences during the measurement by MC-ICPMS (see measurement section). This second column was filled with 1 mL ( $\varnothing= 0.67$  cm, h=3cm) of an extraction resin: the Triskem TODGA 200-400 mesh resin (Kayzar and Williams, 2015; Marinov et al., 2016; Radchenko et al., 2015). First, Ra was eluted with 15 mL 4M HNO<sub>3</sub>. Then, purified Ac was recovered with 30mL of 10M HNO<sub>3</sub>. The <sup>227</sup>Ac stock was diluted to a concentration close to 10 fg/g.

### 2.2.2. Calibration of the <sup>227</sup>Ac standard

The <sup>227</sup>Ac stock solution concentration needed to be calibrated because the yield of the procedure described in the previous section may not be 100%. Around 2000 ag of <sup>227</sup>Ac were used to calibrate the concentration of the stock solution. The calibration was made by isotopic dilution by adding 1 ng of <sup>229</sup>Th at equilibrium with <sup>225</sup>Ac. We separated actinium from the thorium with a 1 mL TODGA column. The <sup>225</sup>Ra was eluted with 15 mL of 4M HNO<sub>3</sub> and then actinium isotopes were eluted with 30 mL 10M HNO<sub>3</sub>. The actinium fraction was evaporated and dissolved in 1M HNO<sub>3</sub> + 0.013M HF. The solution was filtered at 0.4  $\mu$ m to remove any resin grain before analysis by MC-ICPMS.

### 2.2.3. Milking <sup>225</sup>Ac

A purified <sup>225</sup>Ac spike was used for the actinium analysis in seawater samples by isotopic dilution. The spike was produced by milking <sup>225</sup>Ac from 8 ng of a <sup>229</sup>Th solution. The separation of <sup>225</sup>Ac from <sup>229</sup>Th and <sup>225</sup>Ra was done through a chromatographic column (Triskem TODGA 1 mL). Radium was eluted with 15 mL of 4M HNO<sub>3</sub> (no Ra sorption in nitric acid on TODGA, while Ac K<sub>d</sub> is 1000), the actinium was eluted with 30 mL of 10M HNO<sub>3</sub> (Radchenko et al., 2015). Thorium has a very strong affinity for the TODGA resin (K<sub>d</sub> > 10<sup>4</sup>, Pourmand and Dauphas, 2010), so the <sup>229</sup>Th cow is stored directly on the column until the next milking. For this purpose, the column was filled with 4M HNO<sub>3</sub> and tightly closed to avoid the drying of the resin.

#### 2.2.4. Artificial and natural water processing

Analysing 10-30L seawater samples required to pre-concentrate  $^{227}\text{Ac}$  through an iron or manganese coprecipitation step. The different iron solutions used for our initial tests of co-precipitation brought around 250 cps of isobaric interferences on the masses 225 and 227. Co-precipitation tests made with manganese revealed no obvious interferences. Therefore, manganese was selected. We tested every other reagent of the chemistry to estimate their contribution to interferences.

To process samples, we added around 1000 ag of milked  $^{225}\text{Ac}$  and around 3 fg of  $^{233}\text{Pa}$  to each sample. The relatively large amount of  $^{225}\text{Ac}$  used here took into account its decay during the 2-3 week's duration of the protocol. We carried out a manganese oxide coprecipitation by adjusting the pH to 8-9 and adding 9 mg of  $\text{KMnO}_4$  (300  $\mu\text{L}$  of 30 g/L  $\text{KMnO}_4$  solution) and 24 mg of  $\text{MnCl}_2$  (240  $\mu\text{L}$  of 100 g/L  $\text{MnCl}_2$  solution). We let the reaction occur for at least 8 hours (Ghaleb et al., 2004; Rutgers van der Loeff and Moore, 1999). When the water processed had a high dissolved silica content (eg; deep Pacific waters),  $\text{MnO}_2$  precipitation also produced silica gel formation (Gdaniec et al., 2017). The Mn oxides (and silica gel) were recovered by filtration on a Nuclepore™ filter (diameter: 142 mm, pore size: 0.45 $\mu\text{m}$ , nitrocellulose). The precipitate was rinsed on the filter with at least 2L of MQ to leach out major elements as Na and Ca from the precipitate. We dissolved the Mn oxide from the filter in a bath of 75mL of 6 M HCl with 100  $\mu\text{L}$  of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and 100  $\mu\text{L}$  of 27M HF during 30 min. After manganese oxides dissolution, the filter was rinsed with 6M HCl. The dissolution bath was evaporated to dryness and the residue dissolved in 10 mL of HCl, 6M. This silica gel was separated from the solution by centrifugation (5 min at 4000 rpm). After removal of the supernatant, the silica gel “sink” was washed with 6M HCl and separated again by centrifugation before dissolution with 100 $\mu\text{L}$  of 27M HF. The solution was dried and dissolved with 80  $\mu\text{L}$  of 12M HCl saturated with boric acid. The resulting solution was added to the supernatants to be dried and dissolved in 9M HCl.

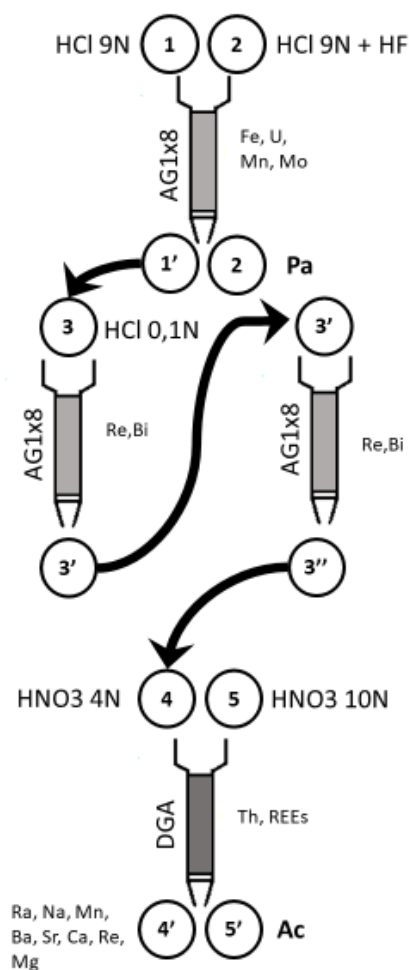


Figure 2-15 : Column sequence of actinium purification with element separation during the protocol. The column 2 is repeated to improve the rhenium removal

To purify actinium from the Mn precipitate and potential interfering element, we used several chromatographic columns, summed up in Figure 2-16 and Tableau 3-3. The first column was filled with 2 mL of AG1x8 200-400 mesh and preconditioned with 9M HCl. After sample loading, Th, Ra and Ac were eluted with 10mL HCl 9M, then Pa was eluted with 10 mL 9M HCl + 0.1M HF, while most Mn stayed adsorbed on the resin. The Th-Ra-Ac fraction was dried and dissolved in 0.1M HCl. The second column was added to remove Re, Bi, Pb, Mo ..., some of the most troublesome element that could interfere during mass spectrometry analysis. It was filled with 2 mL of AG1X8, but preconditioned with 0.1M HCl. Th, Ac and Ra were eluted directly in 0.1 M HCl while Re and Bi were kept on the resin. This step was performed twice as preliminary tests had shown that a single column was not sufficient to remove all the seawater Re. The resulting Ac-Th-Ra fraction was dried and dissolved in 4M HNO<sub>3</sub>. The last column was filled with 1 mL of TODGA resin 200-400 mesh, preconditioned with 30 mL of 0.1M HCl and 20 mL of 4M HNO<sub>3</sub>. After loading the sample, the radium fraction was eluted with 15 mL of 4M HNO<sub>3</sub>, together with Ba, Ca and Sr and the leftover of

Mn. Ac was eluted with 30 mL of 10M HNO<sub>3</sub>. The last fraction, containing Th and REEs, was eluted with 15 mL of 0.1M HCl. The Ac fraction was converted in 1mL of 1M HNO<sub>3</sub> + 0.013M HF and filtered at 0.4 μm to remove any resin grain before analysis by MC-ICPMS.

For seawater samples from the South China Sea (HYDROSED) samples, 4L of seawater were subsampled to analyse <sup>231</sup>Pa and Th isotopes independently. The preparation protocol used was the same as Gdaniec and al. (2018), except that co-precipitation was carried out with Mn oxides like the Ac preparation protocol presented above. For the Southern Ocean seawater samples (Bonus GoodHope), <sup>231</sup>Pa was extracted directly from the 9 L samples using the full protocol (Figure 2-16).

### 2.3. Mass spectrometry

The analyses were done on a ThermoScientific Neptune<sup>plus</sup> Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS) equipped with a Jet interface, hosted at LSCE. An Aridus II and an Apex Omega HF were used as desolvating systems for Pa analysis (Gdaniec et al., 2018) and for Ac, respectively. Comparison of these two desolvating systems showed that they lead to the same sensitivity improvement (around 10<sup>8</sup> cps/ppb, corresponding to an ion yield of 2%), but the signal was more stable with the Apex Ω HF system due to a better gas flow control which allows reducing uncertainties for samples analysis and the instrumental blank. The nebulizer had an uptake flow of 100 μL/min. To improve the stability of low level signals, we used the ion counters with the lowest dark noises. To reduce potential interferences and keep the background as low as possible, we used a sample introduction system (cones, probe, nebulizer, Apex Omega HF) specifically dedicated to Ac analyses. This introduction system was rinsed for at least 12h with 1M HNO<sub>3</sub> + 0.013M HF before the first analysis. The measurements were made in static mode, one ion counter by isotope, by counting 30 runs of 8.4s integration time. The mass calibration of the instrument and peak positioning were made with a solution prepared by diluting some <sup>227</sup>Ac stock solution and adding <sup>225</sup>Ra recovered from the milking (mass deviation between <sup>225</sup>Ra and <sup>225</sup>Ac = 0.0004 amu).

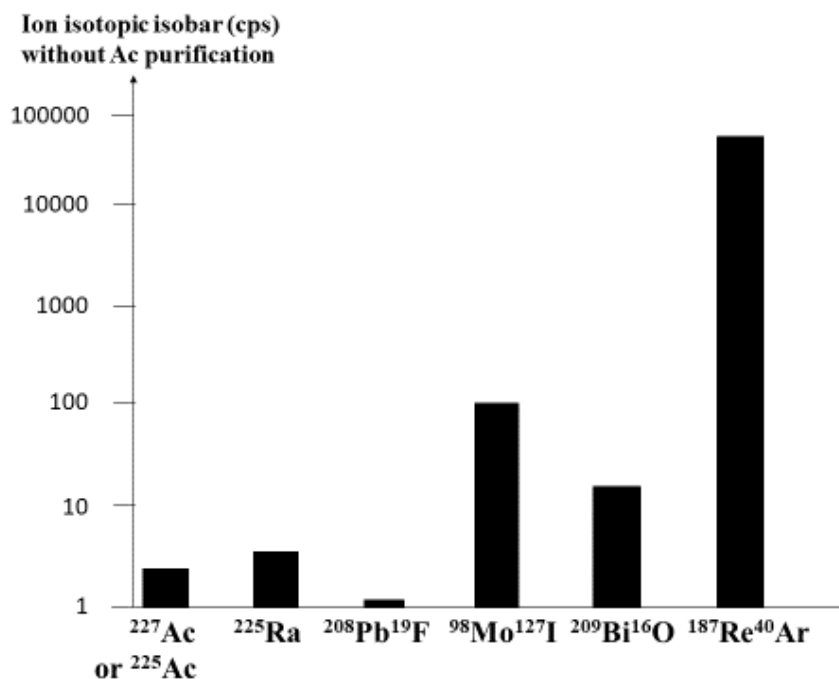


Figure 2-16 : Expected signal on MC-ICP-MS at mass 227 or mass 225 assuming a ratio 1:1 from actinium isotopes and the different interfering recombination from main elements brought by seawater matrix and by the reagents

When measuring very low ion signals, it is necessary to consider possible interferences with polyatomic ions (Foster et al., 2004). Mass to charge ratios of  $^{225}\text{Ac}$  and  $^{227}\text{Ac}$  might potentially be interfered by isobaric interference made of mono or polyatomic ions (Figure 2-16). The most obvious one was  $^{225}\text{Ra}$  from the spike. Several elements producing significant isobaric interferences if they are concentrated from the seawater samples were specifically removed during the chemical purification (Figure 2-16): Bi ( $^{209}\text{Bi}^{16}\text{O}$ ), Re ( $^{185}\text{Re}^{40}\text{Ar}$  and  $^{187}\text{Re}^{40}\text{Ar}$ ), Pb ( $^{208}\text{Pb}^{19}\text{F}$ ), Mo ( $^{98}\text{Mo}^{127}\text{I}$ ), REE (although the precise nature of the ions was not determined, REE standard solution analysed at ppb level yielded peaks at mass 225 and 227). In spite of the cautions taken (use of a desolvator system, a nebulizer, tubing and cones dedicated to Ac isotopes only), some parasitic peaks were still observed close to mass 225 and 227 with count rates of 2 to 10 cps. These interferences were often observed even while the introduction system was rinsed with 1M  $\text{HNO}_3$  + 0.01M HF. These peaks were lighter by  $\sim 0.17$  amu compared to the actinium isotope masses (Figure 2-17). This is why, during Ac analysis, we did not carry out the measurement on the true  $^{225}\text{Ac}$  and  $^{227}\text{Ac}$  masses (225.0232 and 227.0278 amu), but we shifted to higher masses (around 225.12 and 227.12) to collect ions over the non-interfered part of the Ac peaks. It reduced the background level to  $\sim 0.2$  counts per second, without Ac signal loss compared to the analysis at the peak centre.

The analysis was done in the low resolution of the Neptune (the mass resolution was  $m/\Delta m \approx 500$

where  $\Delta m$  is the peak width and the resolving power was  $m/\Delta m \approx 1800$  where  $\Delta m$  is the width of the peak side; Ireland, 2013), because at medium or high resolution, due to the ion transmission reduction, the sensitivity was too low to obtain sufficient counting statistics.

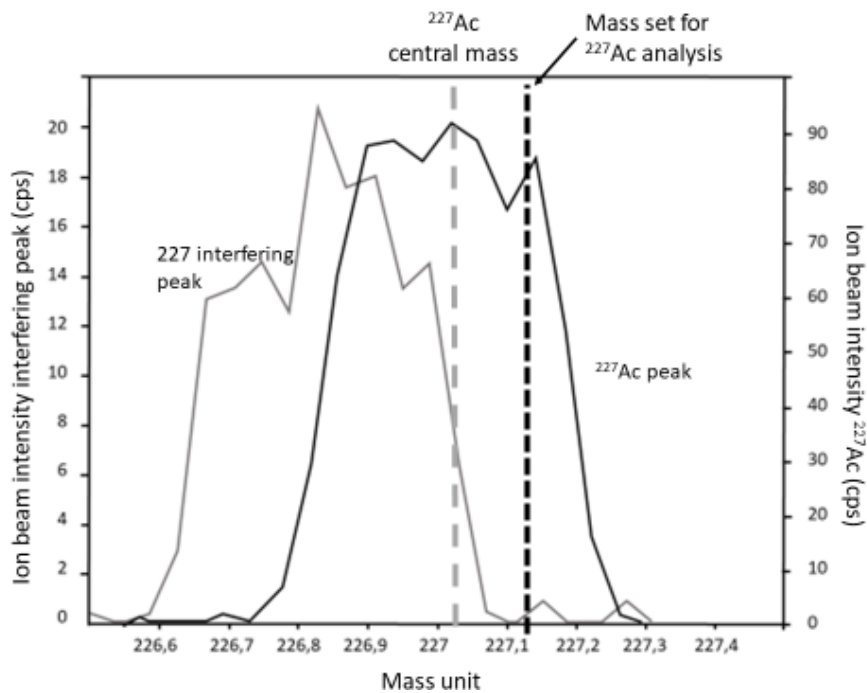


Figure 2-17 : <sup>227</sup>Ac peak and its interfering peak close to  $m/z = 227$ . Composite figure showing the partial overlap between <sup>227</sup>Ac (black) and the isobaric peak (grey). The black dotted line at  $m/z = 227.12$  is located where the <sup>227</sup>Ac peak was measured while the grey dotted line is at  $m/z = 227.02$  which is the mass center

### 3. Results

#### 3.1. Standard analyses and calibration

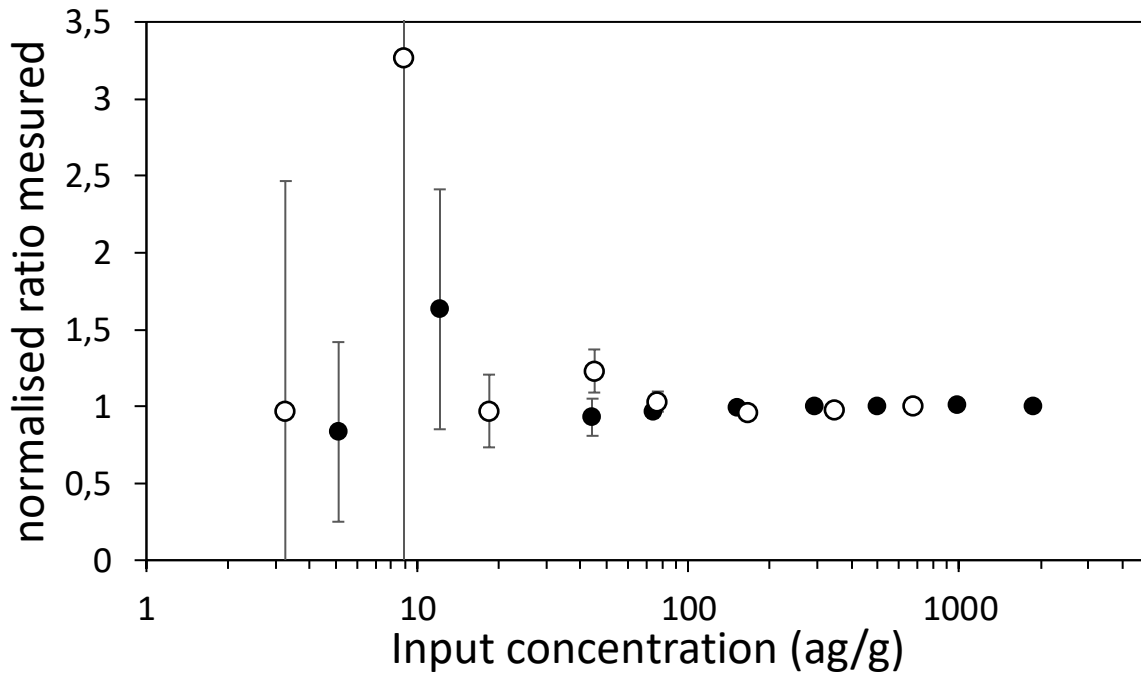


Figure 2-18 : Normalised ( $^{225}\text{Ac}/^{227}\text{Ac}$ ) ratio measured by MC-ICP-MS versus the Ac content for two series of successive dilutions of a spiked actinium solution (uncertainties in  $2\sigma_n$ )

A sensitivity test was made with successive dilutions of an Ac solution, with  $^{225}\text{Ac}$  and  $^{227}\text{Ac}$  at a ratio 1:1, from 2000 ag/g to 5 ag/g (Figure 2-18). We used the ratio measured with the highest concentration input as a reference to normalisation of the measured ratios. When the concentration introduced in the instrument decreased, the measured ratio remained constant while the uncertainties grew significantly. For instance, the relative expanded uncertainty (confidence interval = 95%) is 30% with a concentration of 20 ag/g introduced into the instrument. These lowest concentrations correspond to a signal of  $\sim 1\text{cps}$  for each Ac isotopes, whereas a noise of 0.2 cps is typically measured for the acid blanks. The uncertainties of the most diluted solutions were dominated by the noise from the very low signal acquired by MC-ICPMS, while the uncertainties for the least diluted solution were dominated by the uncertainties on the  $^{225}\text{Ac}$  spike concentration. The uncertainties were estimated through 20 runs of measurement and propagated by Monte Carlo through all the signal treatment and isotopic dilution calculation.

The standard calibration was done twice in February 2019 and three time in October 2019. The concentrations measured in October 2019 were corrected from the  $^{227}\text{Ac}$  decay to be compared with the February data. The average concentration was at  $6800 \pm 200 \text{ ag/g}$  ( $2\sigma_n$ ) (Figure 2-19).



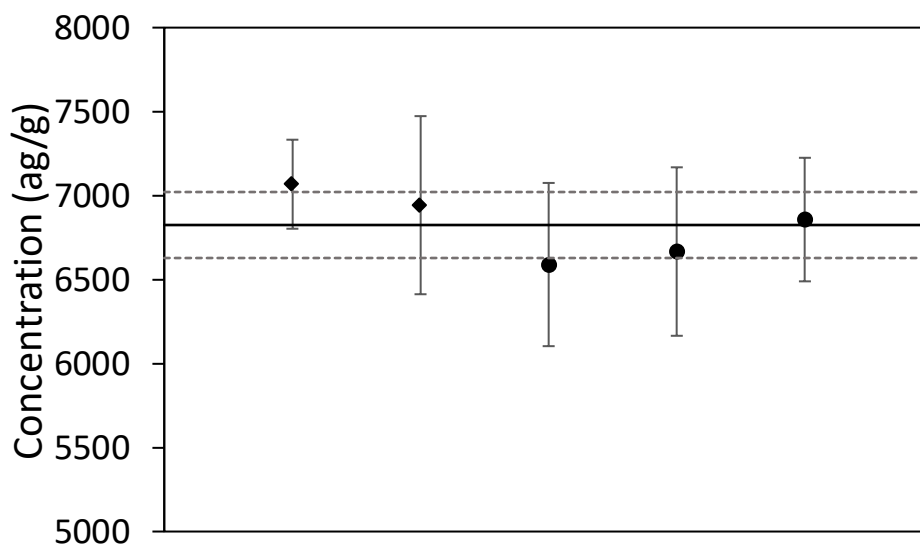


Figure 2-19 : Repeated measurements of the standard calibration solution, carried out in February 2019 (diamonds) and in October 2019 (circles). The concentration measured in February 2019 were corrected from the  $^{227}\text{Ac}$  decay to be compared with the October data. The solid line represents the average value of the all the measurements and the dotted lines the 95% confidence interval

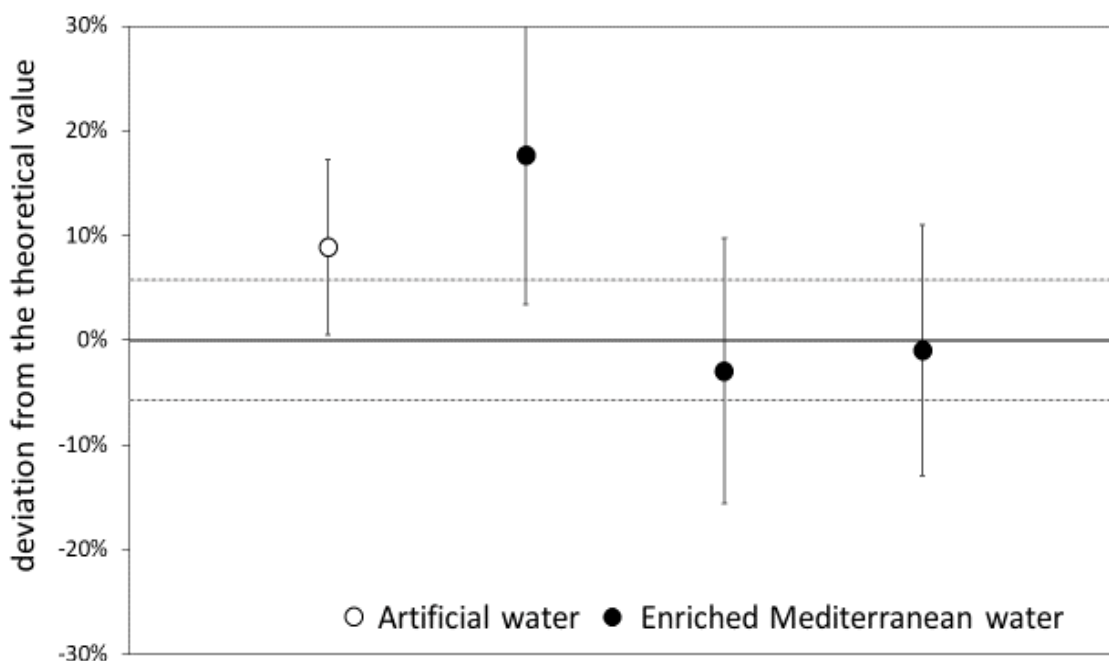


Figure 2-20 : Deviation of the concentration measured against the concentration calculated from the dilution of our standard in artificial water (blank) and in Mediterranean seawater (black). The solid line represents the concentration of the home standard and the dotted lines the 95% confidence interval over the concentration of the home standard.

The  $^{227}\text{Ac}$  concentrations in artificial seawaters and Mediterranean seawaters enriched in  $^{227}\text{Ac}$  from the stock solution were measured and compared to the calculated concentration. There is a good

agreement between the theoretical concentration and the concentrations measured directly by MC-ICPMS (Figure 2-20).

*Tableau 2-4 : Actinium recovery yield for column chemistry and total protocol estimated from the signal intensity acquired on MC-ICPMS for different preparations*

	Standard solution without chemistry	Column chemistry only	Mn precipitation + Column chemistry	Mn precipitation
Signal intensity 29 L (cps)	5.80	5.11	2.8	
Yield 29 L		88%	48 %	55 %
Signal intensity 10 L (cps)	16.2	14.7	12.86	
Yield 10L		91%	79 %	87%

The chemical yield was estimated for the different steps of the purification process based on the intensity of the  $^{225}\text{Ac}$  signal measured by MC-ICPMS after different processing (Tableau 2-4) during the seawater sample HS6 analyse batch (29 kg of seawater). The yield of the ion exchange protocol was 88%. The full procedure yield was estimated to be  $\sim 48\%$ . Comparing the yield of the column chemistry (88%) and the full protocol suggests that the precipitation yield on 30 L was  $\sim 0.48/0.88 = 55\%$ . We also determined the Mn preconcentration yield from 10 L of seawater sample and using the same amount of Mn as for 29 L of seawater. This yield was estimated to 87% by the ion counting comparison. The improvement compared to the precipitation with 29 L is certainly due to the threefold increase of the Mn/sample ratio. The Mn preconcentration yield was also performed by isotope dilution on 10 L of artificial water and the same amount of Mn, the yield measured were 92% and 98% that is in good agreement with the ion counting estimation.

Chemical blanks were triplicated for each analysis batch and the detection limit was defined from these measurements. The blanks ranged from 4.8 ag to 8.5 ag with a standard deviation of 2.5 ag. The detection limit of  $^{227}\text{Ac}$  was estimated at 7.5 ag of  $^{227}\text{Ac}$  (3 times the blank standard deviation) introduced in the MC-ICPMS. For the HS6 samples, the detection limit (LD) was 0.3 ag/kg for 30 L of seawater. For the “Bonus GoodHope” sample, the LD was 0.8 ag/kg for 10L of seawater.

### 3.2. Water samples

Pa data are corrected from the ingrowth of  $^{231}\text{Pa}$  from the  $^{235}\text{U}$  decay and from the  $^{231}\text{Pa}$  decay as follows:

$$N_{Pa}^0 = e^{t\lambda_{Pa}} \times \left( N_{Pa}^t + \frac{\lambda_U}{\lambda_{Pa} - \lambda_U} \times N_U^0 \times (e^{-t\lambda_{Pa}} - e^{-t\lambda_U}) \right)$$

With  $N_{Pa}$  the atom concentration of  $^{231}\text{Pa}$ , at the sampling time ( $t = 0$ ) and analysis time ( $t$ ),  $N_U$  the atom concentration of  $^{235}\text{U}$ , estimated from the salinity of seawater (Owens et al., 2011).  $\lambda_{Pa}$  and  $\lambda_U$  are the decay constant respectively for  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{235}\text{U}$ , respectively.

The  $^{227}\text{Ac}$  concentration is corrected by considering the decay of  $^{227}\text{Ac}$  and its ingrowth from  $^{231}\text{Pa}$  decay and the radioactive decay of  $^{231}\text{Pa}$  and its ingrowth from  $^{235}\text{U}$  decay (that can be significant, especially in surface water) between the sampling time and the analysis time (Bateman, 1910):

$$\begin{aligned} N_{Ac}^0 = & e^{t\lambda_{Ac}} \times \left( N_{Ac}^t \right. \\ & - N_U^0 \times \lambda_{Pa} \lambda_U \\ & \times \left( \frac{e^{-t\lambda_U}}{(\lambda_{Ac} - \lambda_U)(\lambda_{Pa} - \lambda_U)} + \frac{e^{-t\lambda_{Pa}}}{(\lambda_{Ac} - \lambda_{Pa})(\lambda_U - \lambda_{Pa})} + \frac{e^{-t\lambda_{Ac}}}{(\lambda_{Pa} - \lambda_{Ac})(\lambda_U - \lambda_{Ac})} \right) \\ & \left. - \frac{\lambda_{Pa}}{\lambda_{Ac} - \lambda_{Pa}} \times N_{Pa}^0 \times (e^{-t\lambda_{Pa}} - e^{-t\lambda_{Ac}}) \right) \end{aligned}$$

With  $N_{Ac}$  the atom concentration of  $^{227}\text{Ac}$ , at the sampling time ( $t = 0$ ) and analysing time ( $t$ ), and  $\lambda_{Ac}$  the constant decay of  $^{227}\text{Ac}$ .

The Ac concentration supported by the Pa decay in ag/kg (Fig. 7.a) is calculated from Pa (conversion factor around 0.66), with  $M_{Ac}$  the molar mass of  $^{227}\text{Ac}$  and  $M_{Pa}$  the molar mass of  $^{231}\text{Pa}$ :

$$Ac_{supported} (ag/kg) = Pa (fg/kg) \times \frac{M_{Ac}}{M_{Pa}} \times \frac{\lambda_{Pa}}{\lambda_{Ac}} \times 10^3$$

For continental waters,  $^{227}\text{Ac}$  concentrations of  $4.1 \pm 1.3$  ag/kg and  $6.1 \pm 1.7$  ag/kg were measured in 20 L and 35 L water samples from Vienne River, respectively (Tableau 2-5). By contrast, a  $^{227}\text{Ac}$  concentration as high as  $2640 \pm 260$  ag/kg was measured in a water sample from the Rusquec pond, in Britany (France), characterized by a high environmental Ac background level.

$^{227}\text{Ac}$  concentrations measured for seawater samples from HS6 station ranged from below the

detection limit ( $0.5 \text{ ag/kg}$ ) to  $3.9 \pm 1.0 \text{ ag/kg}$  at 1800 m (Figure 2-21a), followed by a sharp decrease at 2400 m ( $2.0 \pm 0.5 \text{ ag/kg}$ ) and then an increase at the seafloor ( $3.3 \pm 0.7 \text{ ag/kg}$ ). The concentration of  $^{231}\text{Pa}$  was also measured at this station, allowing to calculate the concentration of  $^{227}\text{Ac}_{\text{supported}}$ . The  $^{227}\text{Ac}_{\text{supported}}$  was  $0.23 \text{ ag/kg}$  in surface waters, increased to  $1.5 \text{ ag/kg}$  at a depth of 2000 m and then decreased in deeper waters. This profile is similar to the  $^{230}\text{Th}$  profile (Figure 2-21b), with an increase from  $1 \text{ fg/kg}$  in surface waters to  $13 \text{ fg/kg}$  at 1800 m and a lower and roughly constant concentration of  $7 \text{ fg/kg}$  in deeper water.

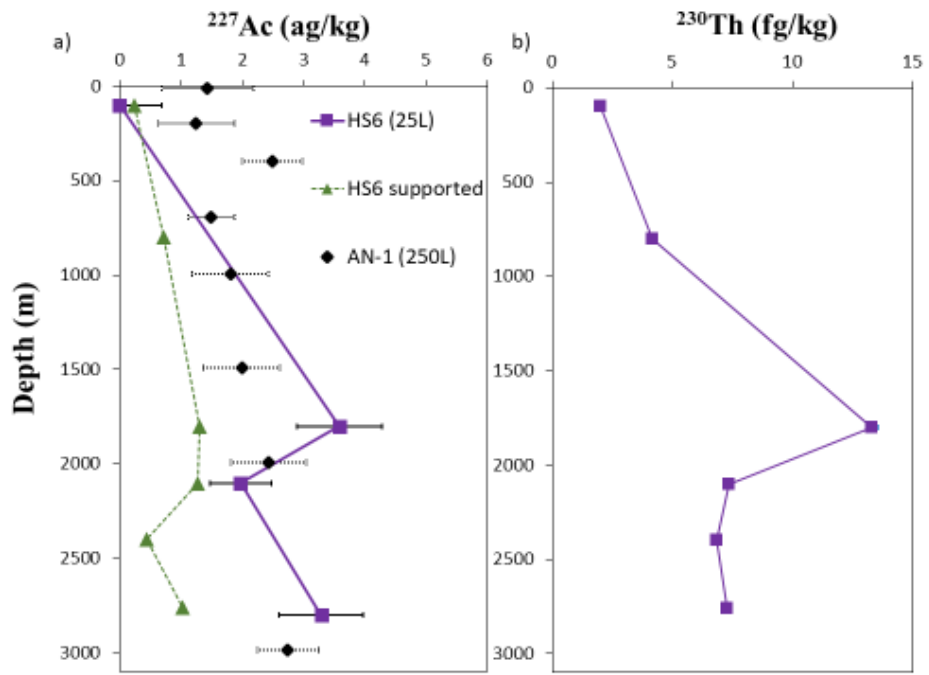


Figure 2-21 : (a)  $^{227}\text{Ac}$  concentration profile in China Sea (purple square), with the actinium concentration supported by the Pa decay (green triangle), and the concentration measured in west Pacific (black diamond) by Nozaki (1990), (b)  $^{230}\text{Th}$  profile at the station HS6 in the China Sea. All the uncertainties are expressed at  $2\sigma$

Tableau 2-5 :  $^{227}\text{Ac}$  concentrations measured in environmental water. All the concentrations are corrected from the decay between sampling time and analysis time.

Sample	sample mass (kg)	$^{227}\text{Ac}$ (ag/kg) (2 $\sigma$ n uncertainties)	$^{231}\text{Pa}$ (fg/kg) (2 $\sigma$ n uncertainties)
<b>Seawater</b>			
<b>Hydrosed</b>			
HS6 100 m	29	$0.1 \pm 0.7$ (<LD)	$0.36 \pm 0.03$
HS6 800 m	4		$1.08 \pm 0.06$
HS6 1800 m	29	$3.9 \pm 1.0$	$1.99 \pm 0.09$
HS6 2100 m	29	$2.0 \pm 0.5$	$1.93 \pm 0.07$
HS6 2400 m	4		$0.67 \pm 0.04$
HS6 2760 m	29	$3.3 \pm 0.7$	$1.56 \pm 0.05$
<b>Bonus GoodHope</b>			
Super V 134 m	9.4	$4.1 \pm 1.1$	$0.42 \pm 0.04$
Super V 247 m	10.2	$3.9 \pm 1.8$	$0.98 \pm 0.05$
Super V 396 m	9.4	$6.7 \pm 1.3$	$1.84 \pm 0.03$
Super V 692 m	10.6	$5.1 \pm 1.6$	$1.90 \pm 0.09$
Super V 1185 m	8.8	$5.2 \pm 2.0$	$2.29 \pm 0.11$
Super V 1776 m	9.1	$6.3 \pm 1.2$	$2.39 \pm 0.06$
Super V 2462 m	9.0	$7.8 \pm 1.3$	$2.12 \pm 0.08$
Super V 3848 m	9.5	$9.9 \pm 1.6$	$3.45 \pm 0.06$
<b>Continental water</b>			
Vienne river	20	$6.1 \pm 1.7$	
Vienne river	35	$4.1 \pm 1.3$	
Rusquec pond	1	$2640 \pm 261$	

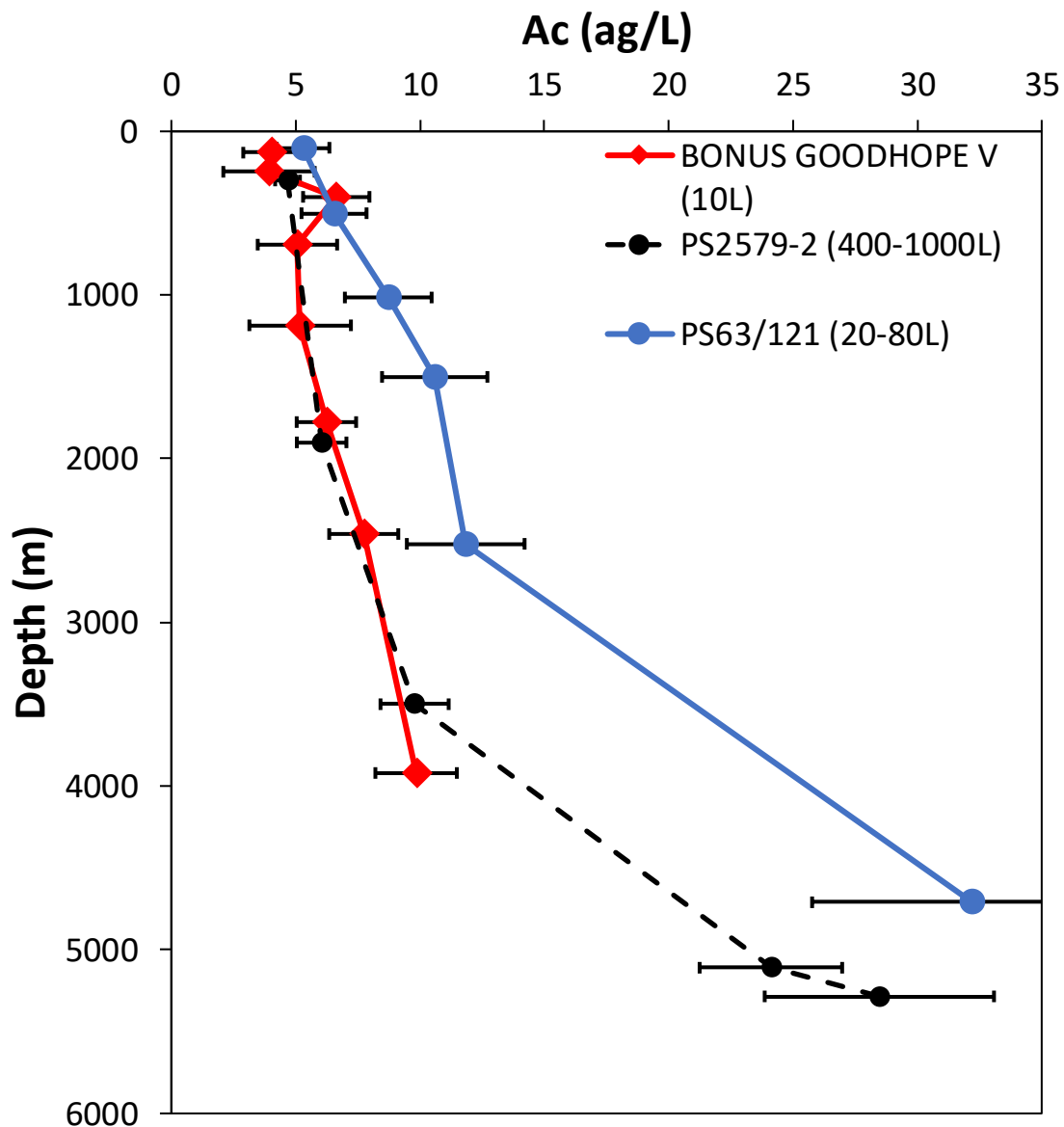


Figure 2-22 : Seawater  $^{227}\text{Ac}$  profiles in Weddell Gyre, at station Super V from Bonus GoodHope cruise, measured by mass spectrometry (red diamonds) and at station PS2579-2 (Geibert, 2002) (black dot) and PS63-121 measured by alpha-spectrometry (Geibert and Vöge, 2008) (blue dots). All uncertainties are expressed at  $2\sigma$

The  $^{227}\text{Ac}$  concentrations measured in Bonus GoodHope samples from the Weddell gyre increase steadily with depth, from  $4.1 \pm 1.1$  ag/kg at 136 m, to  $9.9 \pm 1.6$  ag/kg at 3848 m (Figure 2-22). The average uncertainty is around 20% (expressed as  $2\sigma_n$ ). Samples at 247 m, 692 m and 1185 m have larger uncertainties because their analysis had to be delayed by more than 2 weeks due to a breakdown of the MC-ICPMS, leading to a loss of more 50% of the  $^{225}\text{Ac}$  spike during this period. The  $^{227}\text{Ac}$  profile is in good agreement with the data from the Weddell Gyre (Geibert et al., 2002; Geibert and Vöge, 2008). We did not have a sample from just above the seafloor at 3932 m to observe the expected large increase in  $^{227}\text{Ac}$  concentration due to diffusion from the sediment.

## 4. Discussion

### 4.1. ID-MC-ICPMS method assessment

The main challenge of this protocol for  $^{227}\text{Ac}$  analysis in natural waters is to remove every element which could produce isobaric interferences with  $^{227}\text{Ac}$  or  $^{225}\text{Ac}$  (Figure 2-16). First, we identified likely interferences which consist of isobaric recombination between elements from the sample and from the matrix ( $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ ) in the plasma, in order to remove problematic elements during the chromatographic purification. Most of the interfering peaks were removed, but some remained. Then, we tried to identify the remaining interferences with two different methods. First, we compared mass scans from mass 215 to mass 231 with the isotopic abundance patterns of elements which may constitute the poly-atomic ions. This allowed us to identify, during a particular run, the MoI recombination that had not been considered before. The second method consisted in the precise determination of the masses of the interfering peaks. This was done by averaging the masses at half-maximum peak height of the interfering peaks. For mass 227, the  $^{227}\text{Ac}$  atomic mass is 227.028, while the atomic mass of the interfering peak was around 226.83. Interestingly, the atomic mass of  $^{187}\text{Re}^{40}\text{Ar}$  is 226.92 amu, which is significantly higher than the measured mass of the interference, discarding Re as the cause of the interference. Some atomic combination could have similar masses like  $^{147}\text{Sm}^{40}\text{Ar}_2$  (226.840) but the mass scan around the 227 mass did not show the pattern that would be expected with this element. Moreover, there was no signal at the masses around the 225 and 227 and only 200 cps were recorded at  $m/z$  of  $^{187}\text{Re}$ , which is too low to expect a significant interference from  $\text{ReAr}$ . Therefore, as of now the nature of these interferences at masses 225 and 227 remains undetermined. Nevertheless, we took advantage of this mass offset to analyse  $^{225}\text{Ac}$  and  $^{227}\text{Ac}$  peaks on the high side of these peaks at masses where the interfering ions can be neglected (Figure 2-17).

In addition, we performed different tests to assess the robustness of our new  $^{227}\text{Ac}$  analysis method. First, we tested the reproducibility of the measurement by MC-ICPMS by the analyses of successive dilutions of a single solution (Figure 2-16), carried out several times with a consistent result whatever the dilution and the dates of these experiments. This demonstrates that our settings for the MC-ICPMS is suitable to analyse low level signals of Ac isotopes and the statistical uncertainty estimated allow us to expect good reliability for the seawater concentrations. Most published  $^{227}\text{Ac}$  measurements (RaDeCC and alpha spectrometry) in seawater are given with a  $1\sigma_n$  relative standard uncertainties around 10-20%, so we choose a  $2\sigma_n$  relative expanded uncertainty of 20% as suitable uncertainty for our measurements by MC-ICPMS. For smaller signals, uncertainties of the MC-ICPMS measurements increase significantly (Figure 2-18). The required concentration of

the solution injected into the plasma to have a measurement with a statistical relative expanded uncertainty of 20% was around 20 ag/g, corresponding to a count rate of around 1 cps for  $^{225}\text{Ac}$  and  $^{227}\text{Ac}$  (Figure 2-18). These limits allow us to make reliable measurements with 10 L samples with  $^{227}\text{Ac}$  concentrations of  $\sim 2$  ag/kg with a detection limit around 0.7 ag/kg estimated from our chemical blank.

Then, we tested the robustness of the chemical process by duplicating some experiments. The calibration of our  $^{227}\text{Ac}$  standard against a  $^{229}\text{Th}$  spike at secular equilibrium with  $^{225}\text{Ac}$  was repeated for different periods, in different batches of samples giving consistent results (Figure 2-18). Similarly, the replication of the measurements of artificial and doped seawaters processed through the whole chemistry gave consistent results in good agreement with concentrations prepared by dilution of the  $^{227}\text{Ac}$  stock solution (Figure 2-20). The reproducibility of the results from the above experiments make us very confident in the successful application of our protocol for analysis of natural waters. This relies on the use of isotope dilution that removes uncertainties on the Mn coprecipitation and purification yields.

The first samples analysed were from South China Sea, near the Luzon strait. The surface concentration of  $^{227}\text{Ac}$  was below our detection limit (10 ag from 30L of sample) for  $^{227}\text{Ac}$ . Within analytical uncertainties, this result is not significantly different from the concentration of  $^{227}\text{Ac}$  supported by the  $^{231}\text{Pa}$  decay (HS6-100 m :  $^{227}\text{Ac}_{\text{supported}} = 0.24$  ag/kg) as expected for surface water. For the deep samples,  $^{227}\text{Ac}$  concentrations are generally consistent with the signature of Pacific Deep Water (PDW) (Nozaki et al., 1990). However, the  $^{227}\text{Ac}$  profile seems affected by scavenging below the Luzon strait (highlighted by the sharp decrease of the  $^{230}\text{Th}$  concentrations below 1800 m) and diffusion from the seafloor (suggested by the increase between the concentration at 2400 m and 2700 m) (Figure 2-21b). We also analysed waters from the Weddell Gyre (Figure 2-22). Our measurements are in good agreement with previously published data (Geibert et al., 2002, 2008), despite the use of only 10 L of seawater, collected 12 years before analysis. One of the unexpected results obtained by Geibert was the relatively high concentration  $^{227}\text{Ac}$  in surface water in the Weddell Gyre, a feature that we confirm with ID-MC-ICPMS.

To our knowledge, there is no river data to compare the  $^{227}\text{Ac}$  concentration measured in the Vienne River. Nevertheless, the 2 analyses of the same water sample agree within uncertainties. Despite concentrations similar to seawater, the uncertainties are still 20-25% ( $2\sigma_n$ ), probably due to a lower precipitation yield because the filters needed to be changed several times during the co precipitation step.



Overall, these different experiments strengthen our trust in the reliability of the  $^{227}\text{Ac}$  concentration measurement by ID-MC-ICPMS for seawater and freshwater samples.

#### 4.2. Comparison with other methods

The different tests that we have performed in this study give a  $^{227}\text{Ac}$  detection limit of around 10 ag, with a  $2\sigma_n$  uncertainty of  $\sim 20\text{-}25\%$ . This detection limit allows us to measure sample with around 10L, that size is comparable to the volume of the Niskin bottle generally used during oceanographic cruise. This is a very significant improvement compared to methods used until now. The method based on measurement by alpha-spectrometry used by Nozaki allowed to measurements of samples with  $^{227}\text{Ac}$  concentrations of  $\sim 1$  ag/kg but required around 250 L (Nozaki, 1993). This method had a good reliability for the concentration measurement, thanks to the measurement of  $^{227}\text{Th}$  which is at equilibrium with  $^{227}\text{Ac}$ , after 100 days of equilibration, spiked with  $^{230}\text{Th}$ . However, the yield of the preconcentration on Mn fibers for Ac was not well-known and is only assumed to be equal to the extraction efficiency of Ra.

Alpha spectrometry was also used for analysis of samples from the Weddell Gyre (Geibert et al., 2002; Geibert and Vöge, 2008).  $^{227}\text{Ac}$  in the Weddell Gyre is more concentrated than in the Pacific Ocean, so only 20 to 80L of seawater were required. The implemented method was the same as the one of Nozaki, but spiking with  $^{225}\text{Ac}$  was performed before the preconcentration step to have a better estimate of the yield and to decrease the total uncertainties on the measurement. The lowest volume (20 L) was used to analyse the most concentrated sample (32 ag/kg with a  $2\sigma$  uncertainty of 18%). This must be compared with our results from the HYDROSED profile for which 29 L of seawater were used to analyse concentrations of the order of 3 ag/kg (with a  $2\sigma_n$  uncertainty of 25%).

The RaDeCC method requires pumping over 1000L of seawater through a Mn-Cartridge to perform measurement at around 0.4 ag/kg with a  $2\sigma$  uncertainty of  $\pm 34\%$  (Le Roy et al., 2019) which is less precise and requires much larger volume than our method. This protocol is derived from the measurement of Ra isotopes with RaDeCC (scintillation cells) by measuring the activity of  $^{223}\text{Ra}$  and  $^{219}\text{Rn}$  at the equilibrium with  $^{227}\text{Ac}$  after at least 3 months of equilibration (Shaw and Moore, 2002). With this method, the yield of Ac recovery on Mn-cartridge yield ranged from 31 to 78% with a mean value ( $47 \pm 12\%$ ) that is arbitrarily used for all the low concentration samples for which the yield could not be directly determined. Keeping in mind that RaDeCC analysis requires 100 times more water than ID-MC-ICPMS, it has a lower detection limit (detection limit estimated around 400 ag or

0.1 ag/kg, if the yield on the Mn cartridge is taken into account).

At last, it is necessary to measure the dissolved  $^{231}\text{Pa}$  to calculate the unsupported  $^{227}\text{Ac}$ , which is the parameter for interpreting  $^{227}\text{Ac}$  data in seawater. Our method by ID-MC-ICPMS allows to measure the two elements from the same water sample.  $^{231}\text{Pa}$  is adsorbed on Mn oxide (Rutgers van der Loeff and Moore, 1999) and is purified during the first anion exchange chromatography (Gdaniec et al., 2018). Other tracers can be recovered during the chemical process, i.e. a Ra fraction with alkaline earth elements that could be used for  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  analyse, and a fraction with the Th and REEs that could be used for the measurement of the isotopic composition of Nd and relative abundance of the different REEs. Pa cannot be analysed with the RaDeCC protocol, but it can be measured by alpha spectrometry.

## 5. Conclusion

This study presented the first analytical protocol for measurement of the dissolved  $^{227}\text{Ac}$  in natural waters by means of a thorough chemical purification-concentration procedure, MC-ICPMS and quantification of  $^{227}\text{Ac}$  by isotopic dilution with  $^{225}\text{Ac}$ . This method has an improved sensitivity and lower uncertainties than the methods based on nuclear counting. It allows significantly reducing the sample size to the volume of common sampling bottle (i.e. 10-30 L) and it will be particularly useful to analyse pore water or hydrothermal fluids (Geibert et al, 2008, Kipp et al, 2015). This method also provides purification-concentration of other oceanic tracers like  $^{231}\text{Pa}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ , REEs or  $\epsilon_{\text{Nd}}$ . Some improvements are still needed to reduce the interferences on MC-ICPMS and to carry out inter-calibration of standards to strengthen the reliability of the Ac measurement. This new method paves the way for the analysis of  $^{227}\text{Ac}$  by laboratories which are not equipped with nuclear counting systems, but which are already able to measure  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{230}\text{Th}$  by MC-ICPMS. This will allow a rapid growth of the use of  $^{227}\text{Ac}$  as an ocean tracer.

## Acknowledgement

The authors would like to thank Edwige Pons-Branchu, Eric Douville, Lorna Foliot for advices on the chemistry and mass spectrometry development and Nadine Laborde and François Thil for the opportunist sampling of Vienne sample. Philippe Bonté kindly provided the “mare du Rusquec” sample. We acknowledge all the sampling team on board the Marion Dufresne during the HYDROSED

cruise and Bonus GoodHope cruise. We thank Fabien Pointurier for his thorough review of the manuscript. This work benefited from the French government support managed by the ANR under the “Investissement d’avenir” programme [ANR-11-IDEX-0004-17-EURE-0006], supported by the COMUE Paris Saclay University. This work was also supported by the French National program LEFE (Les Enveloppes Fluides et l’Environnement).

## References

- Bateman, H., 1910. Solution of a system of differential equations occurring in the theory of radioactive transformations. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 15, 423–427.
- Bojanowski, R., Holm, E., Whitehead, N.E., 1987. Determination of  $^{227}\text{Ac}$  in environmental samples by ion-exchange and alpha spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 115, 23–37. <https://doi.org/10.1007/BF02041973>
- Foster, D. A., Staubwasser, M., & Henderson, G. M., 2004. Ra-226 and Ba concentrations in the Ross Sea measured with multicollector ICP mass spectrometry. *Marine Chemistry*, 87, 59-71.
- Gdaniec, S., Roy-Barman, M., Foliot, L., Thil, F., Dapoigny, A., Burckel, P., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Mörth, C.-M., Andersson, P.S., 2018. Thorium and protactinium isotopes as tracers of marine particle fluxes and deep water circulation in the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 199, 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.12.002>
- Gdaniec, S., Roy-Barman, M., Levier, M., Valk, O., van der Loeff, M.R., Foliot, L., Dapoigny, A., Missiaen, L., Mörth, C.-M., Andersson, P.S., 2020.  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{230}\text{Th}$  in the Arctic Ocean: Implications for boundary scavenging and  $^{231}\text{Pa}$   $^{230}\text{Th}$  fractionation in the Eurasian Basin. *Chem. Geol.* 532, 119380. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119380>
- Geibert, W., 2015. Assessment criteria for radionuclides in Geotraces IDP2017.
- 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. *Marine chemistry*, 109, 409-420.
- Geibert, W., Vöge, I., 2008. Progress in the determination of  $^{227}\text{Ac}$  in sea water. *Mar. Chem.* 109, 238–249. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.07.012>
- Ghaleb, B., Pons-Branchu, E., Deschamps, P., 2004. Improved method for radium extraction from environmental samples and its analysis by thermal ionization mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 906. <https://doi.org/10.1039/b402237h>
- Ireland, T. R., 2013. Recent developments in isotope-ratio mass spectrometry for geochemistry and cosmochemistry. *Review of Scientific Instruments* 84, 011101.
- Kayzar, T.M., Williams, R.W., 2015. Developing  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{227}\text{Ac}$  age-dating techniques for nuclear forensics to gain insight from concordant and non-concordant radiochronometers. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 307. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4435-4>
- 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. *Marine Chemistry*, 177, 583-590.
- Komura, K., Yzamoto, M., Ueno, K., 1990. Abundance of Low-energy gamma rays in the decay of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{214}\text{Pb}$ . *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 295, 461–465.
- Le Roy, E., Sanial, V., Lacan, F., van Beek, P., Souhaut, M., Charette, M.A., Henderson, P.B., 2019. Insight into the measurement of dissolved  $^{227}\text{Ac}$  in seawater using radium delayed coincidence counter. *Mar. Chem.* 212, 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.04.002>
- Marinov, G.M., Marinova, A.P., Medvedev, D.V., Dadakhanov, J.A., Milanova, M.M., Happel, S.,

- Radchenko, V.I., Filosofov, D.V., 2016. Determination of distribution coefficients ( $K_d$ ) of various radionuclides on UTEVA resin. *Radiochim. Acta* 104. <https://doi.org/10.1515/ract-2016-2582>
- 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., 1984. Excess  $^{227}\text{Ac}$  in deep ocean water. *Nature* 310, 486–488. <https://doi.org/10.1038/310486a0>
- 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>
- Owens, S.A., Buesseler, K.O., Sims, K.W.W., 2011. Re-evaluating the  $^{238}\text{U}$ -salinity relationship in seawater: Implications for the  $^{238}\text{U}$ – $^{234}\text{Th}$  disequilibrium method. *Mar. Chem.* 127, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.07.005>
- Pommé, S., Marouli, M., Suliman, G., Dikmen, H., Van Ammel, R., Jobbágy, V., Dirican, A., Stroh, H., Paepen, J., Bruchertseifer, F., Apostolidis, C., Morgenstern, A., 2012. Measurement of the  $^{225}\text{Ac}$  half-life. *Appl. Radiat. Isot.* 70, 2608–2614. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.07.014>
- Pourmand, A., Dauphas, N., 2010. Distribution coefficients of 60 elements on TODGA resin: Application to Ca, Lu, Hf, U and Th isotope geochemistry. *Talanta* 81, 741–753. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.01.008>
- Radchenko, V., Engle, J.W., Wilson, J.J., Maassen, J.R., Nortier, F.M., Taylor, W.A., Birnbaum, E.R., Hudston, L.A., John, K.D., Fassbender, M.E., 2015. Application of ion exchange and extraction chromatography to the separation of actinium from proton-irradiated thorium metal for analytical purposes. *J. Chromatogr. A* 1380, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.12.045>
- Roy-Barman, M., Folio, L., Douville, E., Leblond, N., Gazeau, F., Bressac, M., Wagener, T., Ridame, C., Desboeufs, K., Guieu, C., 2020. Contrasted release of insoluble elements (Fe, Al, REE, Th, Pa) after dust deposition in seawater: a tank experiment approach (preprint). *Biogeochemistry: Open Ocean*. <https://doi.org/10.5194/bg-2020-247>
- Roy-Barman, M., Thil, F., Bordier, L., Dapoigny, A., Foliot, L., Ayrault, S., Lacan, F., Jeandel, C., Pradoux, C., Garcia-Solsona, E., 2019. Thorium isotopes in the Southeast Atlantic Ocean: Tracking scavenging during water mass mixing along neutral density surfaces. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 149, 103042. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2019.05.002>
- Rutgers van der Loeff, M., Moore, W.S., 1999. Determination of natural radioactive tracers., in: *Methods of Seawater Analysis*. pp. 365–397.
- 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)
- Varga, Z., Nicholl, A., Mayer, K., 2014. Determination of the Th 229 half-life. *Phys. Rev. C* 89. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.89.064310>

## 6. Protocole détaillé

La méthode développée pour la mesure de l'actinium 227 dans des échantillons d'eau environnementales repose sur l'utilisation d'un traceur radioactif, le  $^{225}\text{Ac}$ , appartenant à la chaîne de désintégration du  $^{237}\text{Np}$ , un isotope radioactif artificiel. Cet isotope a la particularité d'avoir un temps de demi vie de 10 jours, ce qui implique que tout le protocole de chimie soit effectué sur une période la plus restreinte possible et qu'elle soit immédiatement suivie par l'analyse au MC-ICPMS. Pour ce faire, avant de commencer le protocole de préparation des échantillons, il est important de planifier les différentes étapes de chimie jour par jour jusqu'à la session au spectromètre de masse qui doit être réservée à l'avance (Tableau 2-6). Il également vérifier que tout le matériel est propre et prêt à être utilisé.

Tableau 2-6 : Rétroplanning pour l'organisation du protocole d'analyse du  $^{227}\text{Ac}$

	Semaine 1		Semaine 2		Semaine 3	
	AM	PM	AM	PM	AM	PM
Lundi	Milking Ac	Milking Ac	Evaporation	Attaque Si	Colonne 4	Colonne 4
Mardi	Pesées	Equilibrage	Attaque Si	Attaque Si	filtration	Filtration
Mercredi	préconcentration	Homogénéisation	Colonne 1		Analyse ICP	Analyse ICP
Jeudi	Filtration	Filtration	Colonne 2			
Vendredi	filtration	dissolution	Colonne 3	Préparation colonne 4		

### 6.1. Préparation du protocole

#### 6.1.1. Conditionnement de la résine TODGA

Afin de préparer des colonnes de purification avec de la résine DGA, il est nécessaire de la mettre en solution, afin qu'elle sédimente contre le fritté de la colonne, important pour que la solution permettant l'élution rentre en contact avec toute la résine. Il faut pour cela mettre la résine TODGA sèche dans un bain d'éthanol 5%. D'expérience, il faut compter environ une semaine pour mouiller la résine, en agitant régulièrement la bouteille d'éthanol + résine.

#### 6.1.2. Préparation de la colonne de $^{229}\text{Th}$

La colonne de  $^{229}\text{Th}$  doit être dimensionné de manière à pouvoir effectuer les mesures de tout une séquence d'analyse. Comme présenter sur le rétroplanning (**Erreur ! Source du renvoi**

**introuvable.** Tableau 2-6), il faut compter environ 15-20 jours entre le milking du  $^{225}\text{Ac}$  et l'analyse au spectromètre de masse. Il faut donc compter environ 1 fg de  $^{225}\text{Ac}$  par solution (échantillon, blanc ou calibration du spike), sachant que 75% sera perdu par décroissance. 1ng de  $^{229}\text{Th}$  produit 3,44fg de  $^{225}\text{Ac}$ , il faut donc prévoir environ 6ng de  $^{229}\text{Th}$  pour avoir suffisamment de  $^{225}\text{Ac}$  pour tous les échantillons.

1mL de résine TODGA est coulée dans une colonne Triskem<sup>®</sup> (h= 3cm ;  $\varnothing=0,67\text{cm}$ ). La résine est coulée avec une matrice éthanol 5% de manière à ce quelle sédimente correctement contre le fritté. Il est important qu'il n'y ait aucune de bulle d'air piégée dans la résine. La résine est fixée en ajoutant un second fritté au-dessus de la résine. On fixe le  $^{229}\text{Th}$  en conditionnant la résine avec 15mL de  $\text{HNO}_3$  4M, puis en versant le  $^{229}\text{Th}$  en solution dans par une matrice de  $\text{HNO}_3$  4M. Les deux extrémités de la colonne sont bouchées avec un volume de  $\text{HNO}_3$  4N pour que la résine ne sèche pas lorsqu'elle est stockée.

Entre chaque mesure, il est nécessaire d'attendre au moins 3 mois que le  $^{225}\text{Ac}$  revienne à 80% de l'équilibre séculaire.

### 6.1.3. Protocole de nettoyage du matériel

Pour les béchers en téflon : rincer 3 fois à l'eau MQ, puis avec du papier joseph frotter pour enlever les éventuels résidus de résine, puis rincer de nouveau 3 à l'eau MQ. Mettre un fond d'eau régale + 0,1%HF dans chaque bécher et les mettre sur plaque à 80°C au moins 6h (Vérifier que le bouchon ne soit pas fermé hermétiquement pour éviter la suppression avec le dégazement du  $\text{Cl}_2$  de la réaction). Rincer de nouveau 3 fois à l'eau MQ puis faire un bain de  $\text{HNO}_3$  diluer (4-5 gouttes de  $\text{HNO}_3$  conc dans un peu d'eau) et faire chauffer au moins 12h à 80°C. Répéter le rinçage et le bain de  $\text{HNO}_3$ . Rincer de nouveau l'acide 3 fois avec de l'eau MQ et mettre les béchers à sécher à l'étuve à 50°C pendant au moins 6h)

Pour les colonnes Triskem (HDPE), les rincer 3 fois à l'eau MQ puis les mettre en bain d'Extran dilué pendant au moins 24h (cela permet d'attaquer les grains de résine présent sur le fritté). Rincer 5 à 6 fois les colonnes à l'eau MQ puis les placer dans un bain d' $\text{HNO}_3$  dilué pendant au moins 24h. Enfin rincer le bain par 3 fois avec de l'eau MQ et les stocker dans un bain de MQ

Pour les piluliers Neptune : Rincer une fois à l'eau MQ puis les placer dans un bain de  $\text{HNO}_3$  dilué pour 24h. Rincer l'acide avec de l'eau MQ par 3 fois puis les mettre à sécher à l'étuve pendant au

moins 6h

Les seringues et filtres pour enlever les grains de résine à la fin de la chimie, seront rincés une fois avant utilisation avec l'acide qui sert de matrice pour l'analyse au spectromètre de masse

#### 6.1.4. Protocole de milking du $^{233}\text{Pa}$

Préparer une colonne Biorad 10mL en coulant 3mL de « gel de silice », puis rincer avec 15mL d'eau milliQ puis 8 mL de  $\text{HNO}_3$  2M et 15mL de  $\text{HNO}_3$  8M pour nettoyer la colonne et éluer toute trace de protactinium en avant. On charge la solution mère de neptunium 237 (environ 10 kBq) sur la colonne que l'on élue directement avec 20mL de  $\text{HNO}_3$  8M. On peut suivre l'écoulement du  $^{237}\text{Np}$  sur la colonne avec un compteur de rayonnement  $\beta\gamma$ . On élue ensuite le  $^{233}\text{Pa}$  avec 12mL de  $\text{HNO}_3$  2M + HF 0.013M. La fraction Pa est de nouveau purifiée 3 à 4 fois afin d'éliminer toute trace du  $^{237}\text{Np}$  dans le spike  $^{233}\text{Pa}$ .

### 6.2. Protocole de préparation des échantillons

#### 6.2.1. Milking $^{229}\text{Th}$

Sortir la colonne sur laquelle est fixée le  $^{229}\text{Th}$  du réfrigérateur. Laisser environ 30 min que la colonne reprenne la température ambiante. Enlever les parafilms et les bouchons, et laisser l'acide de conservation ( $\text{HNO}_3$  4M) s'écouler dans le bécher  $^{225}\text{Ra}$ . Suivre ensuite le protocole d'élution de la colonne DGA : 3x5mL de  $\text{HNO}_3$  4M, récupérer dans le bécher  $^{225}\text{Ra}$ , 1x5mL de  $\text{HNO}_3$  10M récupéré dans le bécher  $^{225}\text{Ra}$  et enfin 5x5ml de  $\text{HNO}_3$  10M récupéré dans le bécher  $^{225}\text{Ac}$ .

Mettre les béchers  $^{225}\text{Ac}$  et  $^{225}\text{Ra}$  à évaporer sur évapoclean pour la nuit (environ 90°C) et rincer deux fois la colonne avec de l' $\text{HNO}_3$  4M pour reconditionner la résine, puis boucher la colonne avec un volume de colonne de  $\text{HNO}_3$  4M. Veiller à bien placer le parafilm pour éviter que l'acide ne fuite.

#### 6.2.2. Préconcentration des échantillons d'eau de mer

Peser et ajouter à chaque échantillon du spike de  $^{225}\text{Ra}$ , viser idéalement entre 0,7 et 1 fg de spike par échantillon pour avoir suffisamment de signal au moment de l'analyse. Peser et ajouter également le

spike de Protactinium (entre 1 et 5 fg selon qu'il s'agisse d'un échantillon de surface ou profond) pour la mesure du Pa de l'échantillon. Mélanger vigoureusement et laisser au moins 8h pour atteindre un équilibre isotopique dans l'échantillon.

En parallèle des échantillons, préparer 3 blancs de chimie dans une de 250mL d'eau milliQ ainsi que 3 mélanges spike + standard (Ac et Pa) ainsi que deux béciers de spikes ( $^{233}\text{Pa}$  et  $^{225}\text{Ac}$ ) pour déterminer le ratio des spikes pour le calcul de dilution isotopique.

Ajouter de l'ammoniac ( $\text{NH}_3^+$ ) à chacun des échantillons et des blancs de chimie de manière à rehausser le pH entre 8 et 9.

Ajouter 300  $\mu\text{L}$  de  $\text{KMnO}_4$  (30 g/L) puis ajouter 240  $\mu\text{L}$  de  $\text{MnCl}_2$  (100 g/L) (Photo 1). Mélanger vigoureusement et attendre au moins 12h que la préconcentration agisse



*Photo 1 : Echantillons de 10L d'eau de mer après ajout de permanganate de potassium (gauche) puis après l'ajout de chlorure de manganèse (droite)*

On filtre ensuite les échantillons sur des filtres Nucleopore© ( $\varnothing=30\text{cm}$  ; porosité =  $0,45\mu\text{m}$ ) (Photo 2). Pour cela, on rince une première fois la pompe avec de l'eau MilliQ (eau osmosée filtrée pour enlever tous métaux trace), ensuite on place le filtre sur la pompe, on rince le filtre avec de l'eau MilliQ. On pompe ensuite l'échantillon pour récupérer le précipité de manganèse sur le filtre. On rince le fond du bidon avec 2 fois 1L d'eau MilliQ. On enlève le filtre, on le plie deux fois pour ensuite le placer dans un bécier 800mL. La pompe est ensuite rincée avec de l'eau MilliQ+ $\text{H}_2\text{O}_2$  (1mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  25% par litre d'eau milliQ) pour enlever toutes traces d'oxyde de manganèse résiduel, puis rincer de nouveau avec de l'eau MilliQ pour enlever le  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



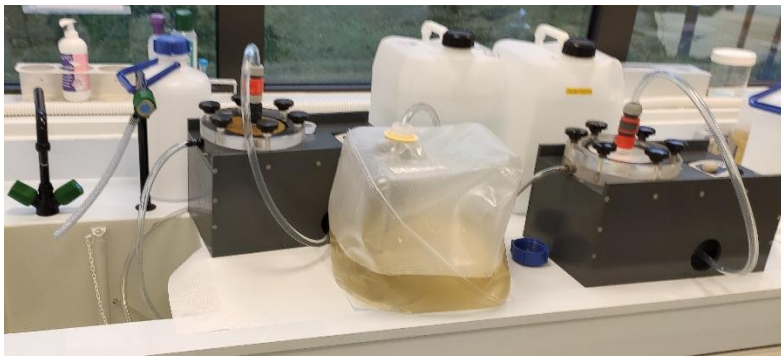


Photo 2 : système de filtration des oxydes de manganèse (gauche) et un filtre avec les oxydes fixés dessus après filtration (droite)

Enfin, on dissout les oxydes de manganèse dans un bain de HCl 6M + 100  $\mu$ L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pendant environ 30 minutes (le filtre doit être redevenu totalement blanc). Le filtre est rincé avec du HCl 6N pour être sûr de récupérer un maximum du matériel filtré. Le bain d'acide est alors mis à évaporation sur plaque chauffante.

### 6.2.3. Attaque du gel de silice

Si après l'évaporation du bain de redissolution on observe la présence d'une tache blanche dans le résidu sec, c'est qu'il y a de la silice amorphe qui a été récupéré lors de la préconcentration. En l'absence du gel de silice, on peut passer directement à l'étape de purification sur résine.

Transférer le contenu des béchers vers des falcons 15 mL. Centrifuger les échantillons à environ 3500 rpm (round per minute = tour par minute) pendant 3 minutes avec arrêt sans frein ou très faible

On récupère le surnageant pour le mettre à évaporer dans le bécher échantillon de 15mL. Le centrifugat est nettoyé un seconde fois en le rinçant avec du HCl 6M et recentrifugé. Après ce rinçage le nouveau surnageant est ajouter au bécher en évaporation tandis que le centrifugat est mis dans un bécher de 8mL. Le centrifugat est alors dissous avec 80 $\mu$ L de HCl 12M saturé en acide borique et 100 $\mu$ L de HF concentré (40% = 27M). Une fois dissous, le mélange est ajouter au reste de l'échantillon en évaportation. Une fois quasiment à sec, le reprendre 3 fois avec quelques gouttes de HCl 9M pour éliminer toutes trace de HF et la dernière fois ajouter 500 $\mu$ L de HCl 9M

### 6.2.4. Purification de l'actinium

Les échantillons, les blancs et les standards sont tous repris dans 500  $\mu$ L de HCl 9N.

Préparation de colonne Triskem, remplis avec de 2mL d'AG1X8 (colonne Triskem®; h= 6cm ;  $\varnothing$ =0,67cm) (Photo 3).

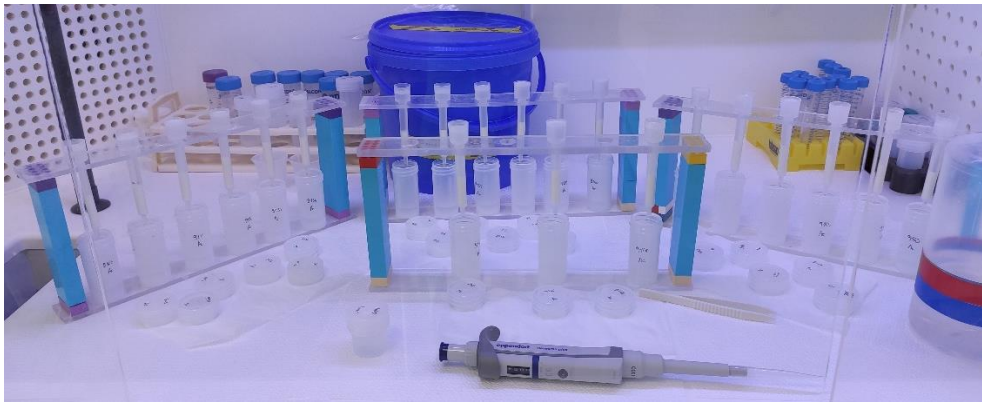


Photo 3 : exemple de l'organisation sur la paillasse lors de l'élution des colonnes de chromatographie

<b>Pa/ThAc/U resin AG1X8</b>				
<b>Colonnes 2mL</b>				

**Dissolve samples with 0,5mL HCl 9N**

		Volumes (mL)				total
<b>Wash</b>	HCl 9,5N + HF	2	2	2	2	8
<b>Conditionning</b>	HCl 9N	2	2	2	2	8

**Add sample ( 0,5mL) + rinse 0,5mL HCl 9N**

<b>Elution ThAc</b>	HCl 9N	2	2	2	2	8
<b>Elution Pa</b>	HCl 9,5N + HF	2	2	2	2	8
<b>Elution U</b>	MQ	2	2	2		6

Evaporation des fractions ThAc et Pa sur plaque chauffante la nuit à 90°C, reprise en HCl 0.1M pour la fraction ThAc et reprise en HCl 9M pour la fraction Pa.

<b>Remove Re1 AG1X8</b>						
<b>Colonnes 2ml</b>						

Dissolve sample in 0,5mL HCl 0,1N

		Volumes (mL)				Total
<b>Wash</b>	HCl 0,1N	2	2	2	2	8
<b>Conditionning</b>	HCl 0,1N	2	2	2		6

Add sample 0,5mL + rinse 0,5mL HCl 0,1N

<b>Elution</b>	HCl 0,1N	2	2	2	2	8
----------------	----------	---	---	---	---	---

Evaporation de la fraction Re1 sur plaque chauffante la nuit à 90°C, reprise en HCl 0.1M

<b>Remove Re2 AG1X8</b>						
<b>Colonnes 1ml</b>						

Dissolve sample in 0,5mL HCl 0,1N

		Volumes (mL)				Total
<b>Wash</b>	HCl 0,1N	2	2	2	2	8
<b>Conditionning</b>	HCl 0,1N	2	2	2		6

Add sample 0,5mL + rinse 0,5mL HCl 0,1N

<b>Elution</b>	HCl 0,1N	2	2	2	2	8
----------------	----------	---	---	---	---	---

Evaporation de la fraction Re1 sur plaque chauffante la nuit à 90°C, reprise en HNO<sub>3</sub> 4M

<b>Ac/Ra/REEs resin DGA</b>						
<b>Colonnes 1mL</b>						

Dissolve sample in 0,5mL HNO<sub>3</sub> 4N

		Volumes (mL)				Total
<b>Wash</b>	HCl 0,1N	5	5	5	5	20
<b>Conditionning</b>	HNO <sub>3</sub> 4N	5	5	5		15

add sample (0,5mL) + rinse 0,5mL HNO<sub>3</sub> 4N

<b>Elution Ra</b>	HNO <sub>3</sub> 4N	5	5	5		15
-------------------	---------------------	---	---	---	--	----

<b>Rinse</b>	HNO <sub>3</sub> 10N	5				5
--------------	----------------------	---	--	--	--	---

<b>Elution Ac</b>	HNO <sub>3</sub> 10N	5	5	5	5	25
-------------------	----------------------	---	---	---	---	----

<b>Elution REEs/Th</b>	HCl 0,1N	5	5	5		15
------------------------	----------	---	---	---	--	----

La fraction Ac est évaporée sur evapoclean pendant la nuit à 95°C puis repris avec 500 µL de HNO<sub>3</sub> 1M + HF 0.01M. Chaque échantillon est filtré sur un filtre 0,4µm et récupéré dans un pilulier. Le béccher échantillon ainsi que le matériel de filtration (seringue + filtre) sont rincés avec 500 µL de HNO<sub>3</sub> 1M + HF 0,01M.

### 6.3. Mesure au spectromètre de masse

Mise en place des composants spécifiques pour la mesure de l'Actinium : les cônes de focalisation, l'Apex Ω HF, la probe et le nubiliseur attitrés. Ouvrir les vannes de gaz (azote et argon)

Mis en route classique de l'instrument avec sa routine d'allumage. Le plasma à besoin d'environ 4h pour stabiliser sa température, pendant ce temps là écrire la séquence de mesure de l'actinium :  
Standard Biais de masse / Standard yield / Echantillon / Echantillon / Standard Yield/ Echantillon / Echantillon.

Entre chaque solution on place un rinçage court de la probe dans un tube d'acide HNO<sub>3</sub> 1M + HF 0.01M (wash) puis dans un autre toujours de HNO<sub>3</sub> 1M + HF 0.01M pour remesurer le blanc machine (Blank)

Un fois le plasma du Neptune stabilisé, on maximise le signal en déplaçant la torche, en ajustant les gaz, en réglant les zooms optiques, en suivant le signal de la solution de tune à 10ppt (on arrive généralement à un signal entre 12mV et 20mV pour la tune 10ppt). Une fois le signal optimiser on détermine la masse fictive du centre du signal afin que les masses 225 et 227 soient respectivement détectées sur leur compteur d'analyse, grace à une solution de <sup>225</sup>Ra + <sup>227</sup>Ac préparée en mélangeant notre standard Ac avec le <sup>225</sup>Ra récupéré du milking du <sup>225</sup>Ac. On cherche dans un premier temps à aligner les flancs du coté des masses les plus lourdes, en faisant varier la déflexion des zooms optiques. Enfin on modifie de nouveau la masse fictive de manière à ce que la mesure soit sur le plat de pic, mais à la limite des flancs alignés



Photo 4 : Spectromètre de masse à multi-collection Neptuneplus du LSCE

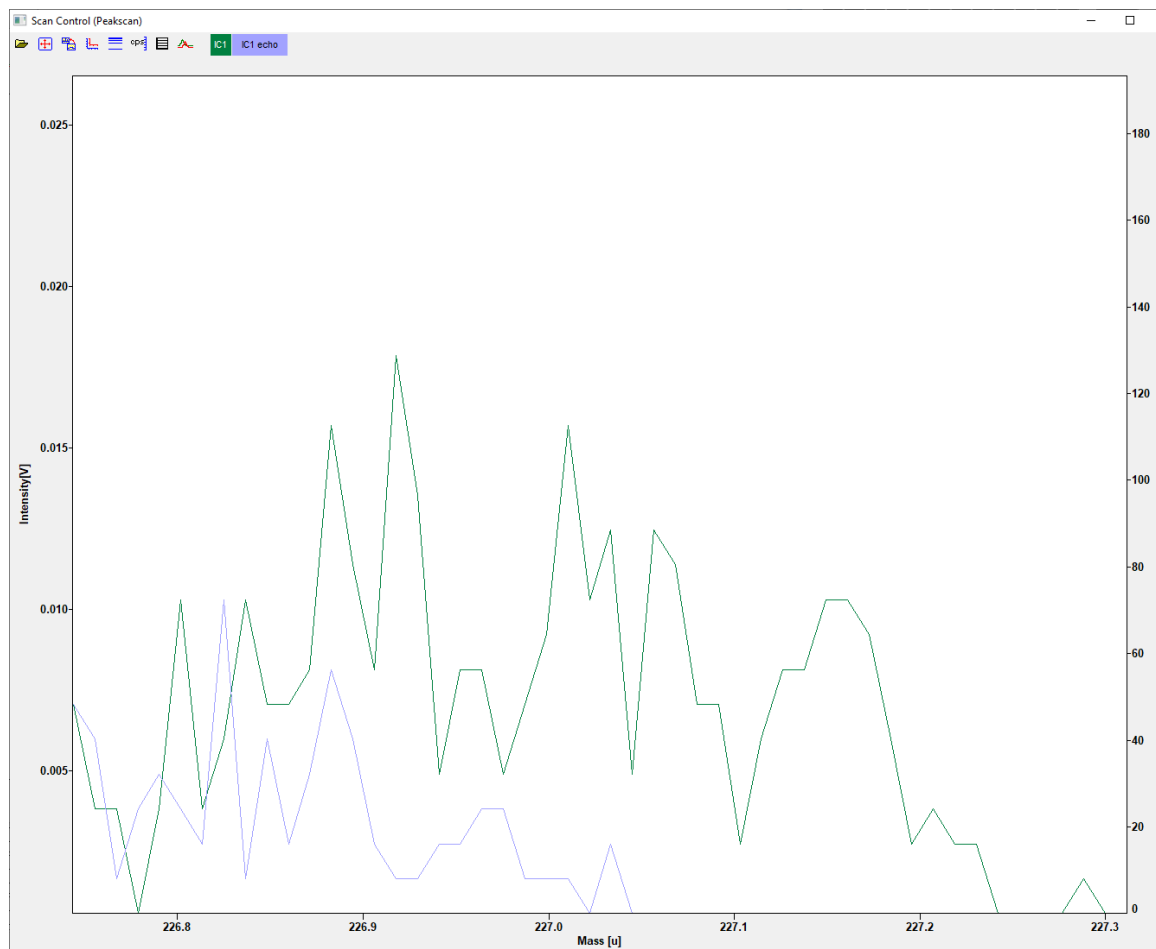


Photo 5 : spectre du standard  $^{227}\text{Ac}$  (vert) avec le spectre du blanc machine avec l'interférent encrassé (bleu)

#### 6.4. Traitement des résultats

Le signal acquis au spectromètre de masse nécessite pour d'être corrigé de différent biais physiques intrinsèques à la mesure par spectrométrie de masse (biais de masse, rendement de signal entre les deux compteurs d'ions, le blanc machine). Le traitement du signal est fait au travers d'un algorithme que j'ai développé sur le logiciel R, permettant de traiter de manière automatique tous les échantillons de la séquence d'analyse au travers des équations de traitement et propageant l'incertitude de mesure par Monté Carlo. Le rapport  $^{227}\text{Ac}/^{225}\text{Ac}$  mesuré est corrigé comme suit :

$$\left(\frac{^{227}\text{Ac}}{^{225}\text{Ac}}\right)_{cor} = \left(\frac{^{227}\text{Ac}}{^{225}\text{Ac}}\right)_m \times \frac{\left(1 - \frac{Blc^{227}\text{Ac}}{^{227}\text{Ac}}\right)}{\left(1 - \frac{Blc^{225}\text{Ac}}{^{225}\text{Ac}}\right)} \times Yield\left(\frac{IC2}{IC3}\right) \times \left(1 + \frac{frac_a}{2} + \frac{frac_b}{2}\right) \quad (2.2)$$

Une fois le rapport corrigé des différents biais instrumentaux, on peut appliquer l'équation de dilution isotopique. Pour cela on effectue plusieurs étapes, dont la première consiste en la détermination de la concentration du spike  $^{225}\text{Ac}$  utilisé. On applique alors l'équation suivante aux mélanges standard + spike.

$$C_{sp} = \frac{m_{std}}{m_{sp}} \times C_{std} \times \frac{1 + \left(\frac{^{227}\text{Ac}}{^{225}\text{Ac}}\right)_{sp}}{\left(\frac{^{227}\text{Ac}}{^{225}\text{Ac}}\right)_{cor} \times \frac{M_{227}}{M_{225}} - \left(\frac{^{227}\text{Ac}}{^{225}\text{Ac}}\right)_{sp}} \quad (2.3)$$

On applique ensuite l'équation de dilution isotopique pour déterminer la contribution par le blanc de chimie :

$$C_{blc} = \frac{m_{sp} \times C_{sp} \times A_{225sp}}{1} \times \left( \left(\frac{^{227}\text{Ac}}{^{225}\text{Ac}}\right)_{cor} \times \frac{M_{227}}{M_{225}} - \left(\frac{^{227}\text{Ac}}{^{225}\text{Ac}}\right)_{sp} \right) \quad (2.4)$$

Enfin on calcul la concentration en appliquant la formule de dilution isotopique en soustrayant la contribution du blanc estimer par la moyenne des trois blancs de chimie :

$$C_{ech} = \frac{m_{sp} \times C_{sp} \times A_{225sp}}{m_{ech}} \times \left( \left(\frac{^{227}\text{Ac}}{^{225}\text{Ac}}\right)_{cor} \times \frac{M_{227}}{M_{225}} - \left(\frac{^{227}\text{Ac}}{^{225}\text{Ac}}\right)_{sp} \right) - C_{blc} \quad (2.5)$$

On effectue ensuite une correction du temps écoulé entre la date d'échantillonnage et le jour de l'analyse en appliquant l'équation de Bateman qui prend en compte la décroissance du  $^{227}\text{Ac}$  et la

recroissance provenant du  $^{231}\text{Pa}$  et du  $^{235}\text{U}$ :

$$N_{Ac}^0 = e^{t\lambda_{Ac}} \times \left( N_{Ac}^t - N_U^0 \times \lambda_{Pa} \lambda_U \times \left( \frac{e^{-t\lambda_U}}{(\lambda_{Ac}-\lambda_U)(\lambda_{Pa}-\lambda_U)} + \frac{e^{-t\lambda_{Pa}}}{(\lambda_{Ac}-\lambda_{Pa})(\lambda_U-\lambda_{Pa})} + \frac{e^{-t\lambda_{Ac}}}{(\lambda_{Pa}-\lambda_{Ac})(\lambda_U-\lambda_{Ac})} \right) - \frac{\lambda_{Pa}}{\lambda_{Ac}-\lambda_{Pa}} \times N_{Pa}^0 \times (e^{-t\lambda_{Pa}} - e^{-t\lambda_{Ac}}) \right)$$

### **Chapitre 3 : DISTRIBUTION OF <sup>231</sup>PA IN THE ATLANTIC SECTOR OF THE SOUTHERN OCEAN : TRACKING SCAVENGING DURING WATER MASS MIXING ALONG NEUTRAL DENSITY SURFACES**

---

#### **Résumé**

Le protocole de chimie, développé dans le chapitre précédent, permet l'analyse couplée de l'actinium et du protactinium dans un même échantillon. L'actinium 227 dissous de l'océan provient de la désintégration du protactinium 231 présent dans la phase dissoute de l'eau de mer ainsi que depuis les sédiments profonds. Il est alors essentiel de déterminer la distribution du <sup>231</sup>Pa dans l'océan avant d'étudier les processus affectant la distribution du <sup>227</sup>Ac. Dans ce chapitre, je présente les résultats des mesures de <sup>231</sup>Pa dissous et particulaire des échantillons de la campagne BONUS GoodHope (BGH) IPY-GEOTRACES, qui s'est déroulé dans le secteur Atlantique de l'océan Austral (de 36°S-13°E à 57°S-0°, en février-mars 2008). Les processus affectant la distribution du <sup>231</sup>Pa de l'océan Austral et du gyre de Weddell ont déjà longuement été discutés en présentant un bilan de matière (Rutgers van der Loeff et al., 2016) entre l'apport de <sup>231</sup>Pa par l'océan Atlantique et l'important puits de <sup>231</sup>Pa que sont les diatomées dont le protactinium possède une grande affinité pour leurs frustules en opale (Chase et al., 2002; DeMaster, 1981). Cet apport depuis l'Atlantique avec une soustraction accrue du Protactinium par les diatomées entraîne un gradient méridien du facteur de fractionnement Th-Pa ( $F_{Th/Pa}$ ). Le gyre de Weddell a d'ailleurs été décrit comme jouant un rôle de double piège pour le <sup>231</sup>Pa du fait de sa circulation cyclonique qui retient une grande quantité du protactinium et du fait que les eaux quittant le gyre passent directement par la ceinture d'opale, une bande de latitude où la concentration en diatomées est très importante.

Avec les données acquises dans cette thèse, nous proposons une estimation directe de l'affinité du <sup>231</sup>Pa pour l'opale en calculant un coefficient de partage du Pa d'environ  $2 \pm 0.5 \times 10^6$  g/g entre l'opale présente dans les particules en suspension et la phase dissoute. Par ailleurs, on applique au <sup>231</sup>Pa le modèle isopycnal d'advection-diffusion-savenging construit initialement pour les isotopes du Th au travers de l'ACC. L'ajout d'une contrainte au modèle n'a pas modifié les valeurs de diffusion et d'advection isopycnale des différentes isopycnes étudiées, mais affecte la vitesse de chute des particules estimées pour l'isopycne allant du nord de l'ACC à la ceinture d'opale, environ 1000 m/an, ce qui est dans l'incertitude haute des estimations faites avec uniquement le Th. D'autre part, l'ajout de cette nouvelle contrainte participe à la réduction des incertitudes obtenues sur les différents



paramètres du modèle.

# Distribution of Pa in the Atlantic Sector of the Southern Ocean: Tracking scavenging during water mass mixing along neutral density surfaces (*in prep.*)

M.Levier<sup>1\*</sup>, M.Roy-Barman<sup>1</sup>, L.Foliot<sup>1</sup>, A.Dapoigny<sup>1</sup>, F.Lacan<sup>2</sup>

1 Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), Gif-sur-Yvette, France

2 Laboratoire d'Etude de Géophysique et Océanographie Spatiale (LEGOS), Toulouse, France

\*corresponding author

Abstract :

Dissolved and particulate <sup>231</sup>Pa was analyzed for samples from the BONUS GoodHope (BGH) IPY-GEOTRACES cruise in the SE Atlantic sector of the Southern Ocean (36°S-13°E to 57°S-0°, Feb.-Mar. 2008). Inflowing water from the Atlantic Ocean fuel the Antarctic Circumpolar Current in dissolved <sup>231</sup>Pa which is mostly removed from seawater by the biogenic silica produced by diatoms in the Southern Ocean. This scavenging flux of the <sup>231</sup>Pa induces a meridional gradient of the <sup>231</sup>Pa concentration and of the Th-Pa fractionation factor ( $F_{Th/Pa}$ ).

We propose a first direct estimate of the <sup>231</sup>Pa partition coefficient between suspended opal and seawater of about  $2 \pm 0.5 \times 10^6$  g/g. We apply to <sup>231</sup>Pa the isopycnal advection-diffusion-scavenging model built for Th isotopes across the ACC. This additional constrain on the model does not modify the isopycnal eddy diffusion estimate of about  $2000 \pm 200$  m<sup>2</sup>/s at different isopycnal surfaces but suggests a higher particle settling velocity, about 1000 m/y, in the northern part of the ACC than just with Th isotopes. The most different features is the reduction by half of the estimated uncertainties among the different transport parameters just by the addition of a new constraining parameter.

## 1. Introduction

Protactinium 231 ( $^{231}\text{Pa}$ ) is a radioactive isotope produced at a constant rate in seawater by the decay of uranium 235 ( $^{235}\text{U}$ ). Dissolved  $^{231}\text{Pa}$  has a residence time in seawater of a few centuries controlled by scavenging by marine particles, so most of the  $^{231}\text{Pa}$  produced *in situ* is transported toward the sediment.

$^{230}\text{Th}$  is also a particle reactive isotope produced at constant rate in seawater by the decay of uranium 234 ( $^{234}\text{U}$ ). The difference of particle reactivity of  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{230}\text{Th}$  induces deviations of the  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  ratios of seawater, marine particles and sediments from the production activity ratio (0.093) (Rutgers van der Loeff and Berger, 1993). The Pa/Th ratio in sediments is used as a paleoproxy of the ventilation of deep water in the meridional circulation of the Atlantic Ocean. Along a meridional transect of the Atlantic Ocean,  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  ratio measured in seawater increases from north to south. South of the Atlantic Ocean, a change of the  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  ratio is observed due to the enhanced scavenging of  $^{231}\text{Pa}$  by diatoms (Scholten et al., 2008). While the affinity of  $^{231}\text{Pa}$  for biogenic opal is well recognized (Chase et al., 2002; DeMaster, 1981; Gdaniec et al., 2020; Geibert and Usbeck, 2004; Lin et al., 2014; Yu et al., 1996), there is no direct quantification of the affinity of  $^{231}\text{Pa}$  for biogenic opal in suspended particles from the water column (Hayes et al., 2015) and on the impact of biogenic opal dissolution in deep waters on the  $^{231}\text{Pa}$  particulate flux (Gdaniec et al., 2020).

$^{231}\text{Pa}$  budget of the Atlantic sector of the Southern Ocean shows that the main source of  $^{231}\text{Pa}$  to the Antarctic Circumpolar Current (ACC) is the inflow from the Atlantic Ocean, half of it being removed by scavenging in the Weddell gyre (Rutgers van der Loeff et al., 2016). The other half of the inflowing Pa is exported to the Pacific sector of the Southern Ocean where  $^{231}\text{Pa}$  is also scavenged or exported to the Pacific Ocean through isopycnal mixing (Pavia et al., 2020). The removal of  $^{231}\text{Pa}$  upwelling from the South Atlantic in the Weddell gyre results from a double trap : first by the gyre circulation preventing intermediate  $^{231}\text{Pa}$ -rich waters to flow northward, enhancing the  $^{231}\text{Pa}$  scavenging in the center of the gyre, and second by Pa scavenging in the opal belt (area of high diatom production, around  $52^\circ\text{S}$ ), when Weddell Sea Deep Water (WSDW) flows out the gyre (Rutgers van der Loeff et al., 2016).

Here, we analyze dissolved and particulate  $^{231}\text{Pa}$  in samples collected across the Antarctic Circumpolar Current (ACC) during the Bonus GoodHope cruise in the Southern sector the Atlantic Ocean. The Bonus GoodHope section samples were previously analyzed for thorium isotopes (Roy-Barman et al., 2019).

Thorium isotopes transport across the ACC was described with an advection-diffusion-scavenging model along isopycnal surfaces, allowing to estimate isopycnal advection and eddy diffusion coefficients as well as particles settling velocity. We want to extend this model to protactinium isotopes to get further insight in the behavior of  $^{231}\text{Pa}$ , notably to determine mixing rate of Pa across the ACC. By comparing  $^{231}\text{Pa}$  and Si data, we want to constrain the processes controlling  $^{231}\text{Pa}$  scavenging. Finally,  $^{230}\text{Th}$  and  $^{231}\text{Pa}$  data comparison will give insight in the fractionation of these elements by marine particles.

## 2. Methods

### 2.1. Hydrologic context

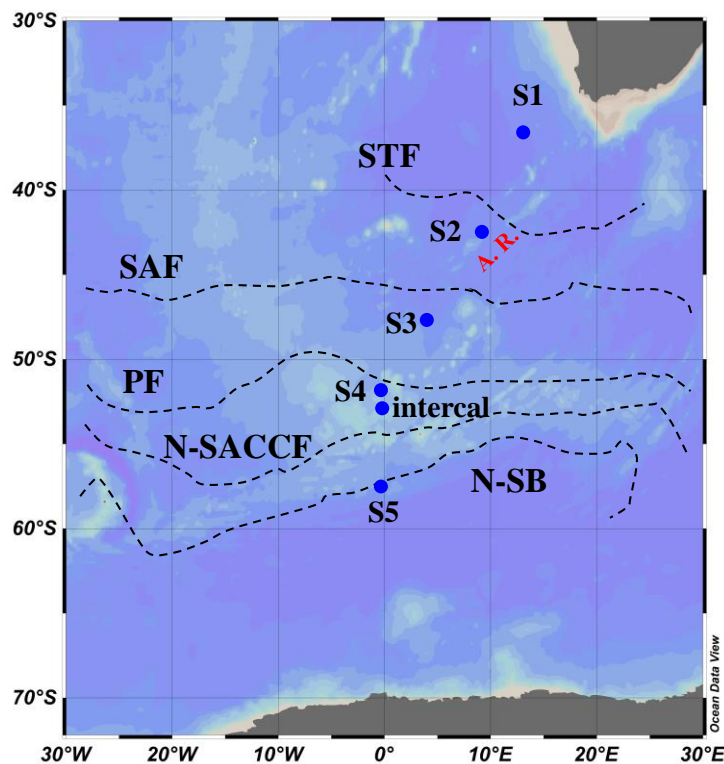


Figure 3-1 : Map of the stations from the Bonus GoodHope cruise, with the different front across the Southern Ocean

The main water masses and currents encounter during the Bonus GoodHope cruise were described in details elsewhere (Abadie et al., 2017; Bown et al., 2011; Chever et al., 2010; Garcia-Solsona et al., 2014). The section is characterized by three main hydrological and circulation domains: the Subtropical domain (Station S1), the Antarctic Circumpolar Current (ACC; S2 to S4) and the Weddell Sea Gyre (S5). The subtropical domain is bounded to the south by the subtropical front (STF), which

was located around 41°S-42°S, north of S2. The ACC domain includes the Subantarctic Front (SAF; ~45°S) and the Polar Front (PF; ~50°S). It is bounded to the south by the southern ACC boundary (Sby). From the Sby to the Antarctica, water circulation is dominated by the cyclonic Weddell Gyre (WG; S5) (Roy-Barman et al., 2019).

Water mass transport along the BGH section is mainly zonal. In the subtropical domain (station S1), it is dominated by the westward flowing Agulhas Current in the upper water column ( $z < 1500$  m) and at depth by the eastward transport of SE-NADW (Sokolov and Rintoul, 2009). Stations S2, S3 and S4 are located within the Antarctic Circumpolar Current, flowing eastward throughout the water column. Finally, the Weddell gyre is a mainly wind-driven cyclonic gyre (Ryan et al., 2016), constrained by topographic boundaries except in the East, where mixing occurs between ACC and Weddell Gyre water masses (Gouretski and Danilov, 1993; Schröder and Fahrbach, 1999). The Circumpolar Deep Water (CDW) inflowing the Weddell Gyre, is called Warm Deep Water (WDW). It circulates from the East to the West in the southern part of the Weddell Gyre. The WDW is modified by upwelling into and mixing with shallower water and makes its way to the southern part of the Weddell Sea. By cooling and brine rejection during winter, the cold Weddell Sea Deep Water (WSDW) and Weddell Sea Bottom Water (WSBW) are formed (Nicholls et al., 2009) and flow northward, following the cyclonic gyre circulation. A significant fraction of the WSDW is exported to the North and mixes with the ACC at the Scotia Ridge. The remaining fraction flows toward the northeast of the Weddell Gyre, where the station S5 is located. This water partly recirculates in the gyre by mixing with the Circumpolar Deep Water incoming from east to form the new WDW (Deacon, 1979; Gouretski and Danilov, 1993).

The BGH section is approximately perpendicular to the mean flows of the ACC, so the BGH stations are not hydrologically connected and there might be no direct mixing between the stations. However, slower meridional transport were noted on meridional sections of water mass tracers such as salinity, temperature or iron isotopes, revealing notably the northward transport of AAIW and AABW, and southward transport of NADW (Abadie et al., 2017; Roy-Barman et al., 2019). This meridional transport is assumed to be a residual flow from the Atlantic Ocean circulation in which lateral eddy fluxes largely balance the wind-driven circulation (Marshall and Speer, 2012). In the following, we apply a simple transport model of advection-diffusion-scavenging to link tracer properties measured along the BGH meridional section (Roy-Barman et al., 2019). The transports are not assumed to be a true meridional mixing along the BGH section, but it allows to estimate the residual meridional component of the mixing (advection, diffusion) embedded in the dominant zonal of the ACC Atlantic sector.

## 2.2. Sampling

The BONUS GoodHope cruise occurred from February 8th 2008 to March 17th 2008, during the late austral summer, on board Marion-Dufresne II Research Vessel. Samples were collected along a transect between 34°S 19°E and 51°S 0°W and then along the Greenwich meridian from 51°S to 58°S. Five full depth vertical profiles were sampled (S1-S5 stations) for both dissolved and particulate  $^{231}\text{Pa}$  analysis. Three depths were collected for dissolved  $^{231}\text{Pa}$  analysis at an intercalibration station. Seawater samples were collected with Niskin bottles mounted on a rosette, equipped with a CTD sensor. Challenger Oceanic in situ pumps (ISP) were used to filter large seawater volumes through SUPOR filters (pore size: 0.45  $\mu\text{m}$ , filter diameter: 293 mm) seawater volumes filtered were ranging from 200 L to 1000 L.

## 2.3. Analytical procedure

### 2.3.1. Filtered seawater

Ten liters of filtered seawater (Nuclepore<sup>TM</sup>, 90mm diameter, 0.4  $\mu\text{m}$  pore size) were acidified at  $\text{pH} = 2$  with HCl on board. The samples were processed in a clean lab for the simultaneous extraction of  $^{227}\text{Ac}$  and  $^{231}\text{Pa}$  as describe in Levier and al. (2021). To summarize, samples were spiked with  $^{233}\text{Pa}$ , previously milked from  $^{237}\text{Np}$  on hydrated silica (Guihou et al., 2010). Pa isotopes were preconcentrated using manganese oxides co-precipitation (Ghaleb et al., 2004; Rutgers van der Loeff and Moore, 1999). The precipitate was recovered on Nucleopore<sup>TM</sup> filter (diameter 142mm, 0.45  $\mu\text{m}$  pore size). The precipitate still on the filter was dissolved in a bath of 6 M HCl with 100  $\mu\text{L}$  of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and 100  $\mu\text{L}$  of 27 M HF during 30min. The filter was then rinsed with 6M HCl. After evaporation of the dissolution bath, the residue was dissolved in 0.5 mL of 9 M HCl and loaded on an anion-exchange column (AG1-X8 resin, 200-400 mesh) to separate the protactinium fraction, eluted with 9M HCl + 0.26M HF, from the major elements, uranium, thorium and rare earth elements (REEs) and actinium (Levier et al., 2021).

### 2.3.2. Particulate samples

Protactinium from particulate samples was recovered and purified during same chemistry as the particulate thorium isotopes (Roy-Barman et al., 2019). Filters from the *in situ* pumps were cut into pieces using ceramic scissors. Several leaching steps were necessary to recover Th without attacking

the filters. Filter pieces were first leached with 200 mL of 6N HCl and 1.5 mL of 24-25N HF in a 300 mL Teflon beaker for 2 days at 75°C. The filter pieces were removed from the leaching solution and rinsed with a MQ water squeeze bottle over the leaching beaker. The filter pieces were saved apart. The leaching and rinsing solutions were evaporated down to ~10 mL and transferred into a 30 mL Teflon beaker. Then, the filter pieces were leached a second time with 150 mL of 7N HNO<sub>3</sub> and 0.05 mL of 29N HF for 2 days at 75°C. The filter pieces were removed from the leaching solution and rinsed with MQ water that was again recovered into the leaching beaker. After evaporation to a few mL, this solution was added to the first leaching and rinsing solution. The 300 mL Teflon beaker was rinsed in warm diluted HNO<sub>3</sub> to remove any particle sticking on the beaker walls and the resulting solution was also added to the 30 mL beaker. The resulting solution was then spiked with <sup>233</sup>Pa (and <sup>229</sup>Th), dried and dissolved again in a solution with 4 mL of 14N HNO<sub>3</sub> and 1 mL of 12N HCl. After 1 night on a hot plate, the solution was dried and the residue was dissolved again in 10 mL of 1N HNO<sub>3</sub>. Since the filters were not rinsed immediately after filtration with distilled water on board, it was preferable to remove the salt before the column chemistry. Therefore, 40 µL of a Fe solution (60 mg/g) were added. After 1h-heating, Fe was precipitated by raising the pH to about 8 with NH<sub>3</sub>. The Fe precipitate (that coprecipitates Th and Pa isotopes) was separated by centrifugation and rinsed several times. Finally, it was dissolved in 0.25 mL of 8N HNO<sub>3</sub>, ready for loading on an anionic column. Pa and Th isotopes were separated from Fe by ion exchange chromatography on a small volume (0.5 mL) column of AG1X8 (200-400 mesh) resin (Gdaniec et al., 2018, adapted from Jeandel et al., 2011).

#### 2.4. Mass spectrometry

Every analysis were performed on a Multiple Collection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICPMS) Neptune<sup>plus</sup> (Thermo-Fischer) mounted with a jet interface and an Aridus II desolvation system based on a protocol derived from Guihou et al., 2010. The acquisition conditions of Pa measurements are given in Gdaniec et al., 2018. The calibration of <sup>233</sup>Pa spike solution was made against an in-house <sup>231</sup>Pa standard, used for intercalibration exercises ( Gdaniec et al., 2019 ; Gdaniec et al., in prep). Particle samples from stations S1 and S2, spike calibration was lost during the chemical separation. This loss made impossible the precise correction for the chemical yield. To circumvent this problem, we noted that for station S3, S4 and S5, the chemical yield ranged from 20% to 100%, but for each series the highest yield ranged from 80% to 100%. Therefore, we attributed a chemical yield of 90% ± 10% to the samples of stations S1 and S2 with the highest count rate on <sup>233</sup>Pa and deduced the concentration of the spike solution by using the sensitivity (count per

second per ppt) measured on a  $^{231}\text{Pa}$ - $^{233}\text{U}$  calibration solution. This procedure was checked on stations S3, S4 and S5, the concentrations deduced for all samples fall within  $\pm 10\%$  of concentrations deduced from the true spike concentration obtained by the spike calibration against the home standard.

$^{231}\text{Pa}$  concentrations were corrected for ingrowth from  $^{235}\text{U}$  decay between the on-board sampling and the U-Pa chemical separation (Levier et al., 2021). All uncertainties were propagated through signal processing equation and correction equation, and each of them were expressed with a confidence interval of 95% (2 times standard error:  $2\sigma_n$ ).

### 3. Results

In order to consider exclusively  $^{231}\text{Pa}$  concentration produced *in situ* by the  $^{235}\text{U}$  decay, the  $^{231}\text{Pa}$  concentrations measured by mass spectrometry were corrected from the contribution brought by lithogenic material, where we used  $^{232}\text{Th}$  as a proxy. The excess of  $^{231}\text{Pa}$  was expressed as follows:

$$^{231}\text{Pa}_{\text{xs}} = ^{231}\text{Pa}_m - ^{232}\text{Th}_m \times \left( \frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \right)_{\text{litho}} \times \left( \frac{M_{231}}{M_{232}} \right) \times \left( \frac{\lambda_{232} \times \lambda_{235}}{\lambda_{238} \times \lambda_{231}} \right) \times \left( \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{nat}} \quad (3.1)$$

Where  $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$  is the excess of  $^{231}\text{Pa}$  corrected from the lithogenic contribution,  $^{231}\text{Pa}_m$  and  $^{232}\text{Th}_m$  are the measured isotopes (Roy-Barman et al. 2019).  $\lambda_{230}$ ,  $\lambda_{231}$ ,  $\lambda_{235}$  and  $\lambda_{238}$  are the decay constant of  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{231}\text{Pa}$ ,  $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  respectively.  $M_{231}$  and  $M_{230}$  are the molar masses of the  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{230}\text{Th}$ .  $(^{235}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{nat}}$  is abundance ratio between natural uranium isotopes, here 1/137.818 mol/mol (Livermore et al., 2018, Condon et al., 2010). The mean crustal activity ratio  $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})_{\text{litho}} = 0.4 \pm 0.1$ , estimated south of the Antarctic Polar Front (Rutgers van der Loeff and Berger, 1993; Venchiarutti et al., 2011).

Dissolved protactinium 231 corrected from the lithogenic contribution ( $^{231}\text{Pa}_{\text{d-xs}}$ ) measured for the Bonus GoodHope cruise ranged from  $0.19 \pm 0.02$  fg/kg in surface water to  $3.45 \pm 0.06$  fg/kg (Tableau 3-3) in bottom water with a general increase of the concentration with depth (Figure 3-2). At the stations S1 to S3, we observe a similar profile with a linear increase from the surface to around 1500m. At Station S1, we see a maximum concentration of  $3.34 \pm 0.06$  fg/kg at 3000m, in NADW, and decrease to  $2.79 \pm 0.06$  fg/kg at 4000m in the AABW. At station S3, there is a sharp decrease of the concentration near depth, from  $2.75 \pm 0.05$  fg/kg at 3000m to  $1.67 \pm 0.04$  fg/kg in the bottom water. This decrease was already noted for dissolved REE (Garcia Solsona et al., 2014) and thorium isotopes (Roy-Barman et al., 2019), (possibly due to hydrothermal scavenging, or a rich deep nepheloid layer.)



The Bonus GoodHope cruise occurred 3 weeks after the ZeroDrake cruise, where the Greenwich meridian was also sampled across the ACC for  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  studies (Rutgers van der Loeff et al., 2016; Venchiarutti et al., 2011). Thorium isotopes were consistent between the two cruises (Roy-Barman et al., 2019). Consistent data are also obtained for  $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ , when we compare stations S2 to S4 with nearby ZeroDrake stations (Figure 3-10). At these stations, the BGH concentrations tend to be on the low side of the Drake values. However, an intercalibration exercise between LSCE and AWI, on strictly identical samples, proved an agreement within a few percent for  $^{231}\text{Pa}$  measured in deep arctic sample (Gdaniec et al in prep). By contrast, in the Weddell Gyre, the dissolved  $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$  was almost twice less concentrated at Station S5 compared to station 131 of the ZeroDrake cruise. There is about 150 km between these stations (0.00E, 57.5S for the BGH sampling point and 0.00E, 59.0S for the ZeroDrake one). Possible reasons for this discrepancy will be discussed in section 4.1.

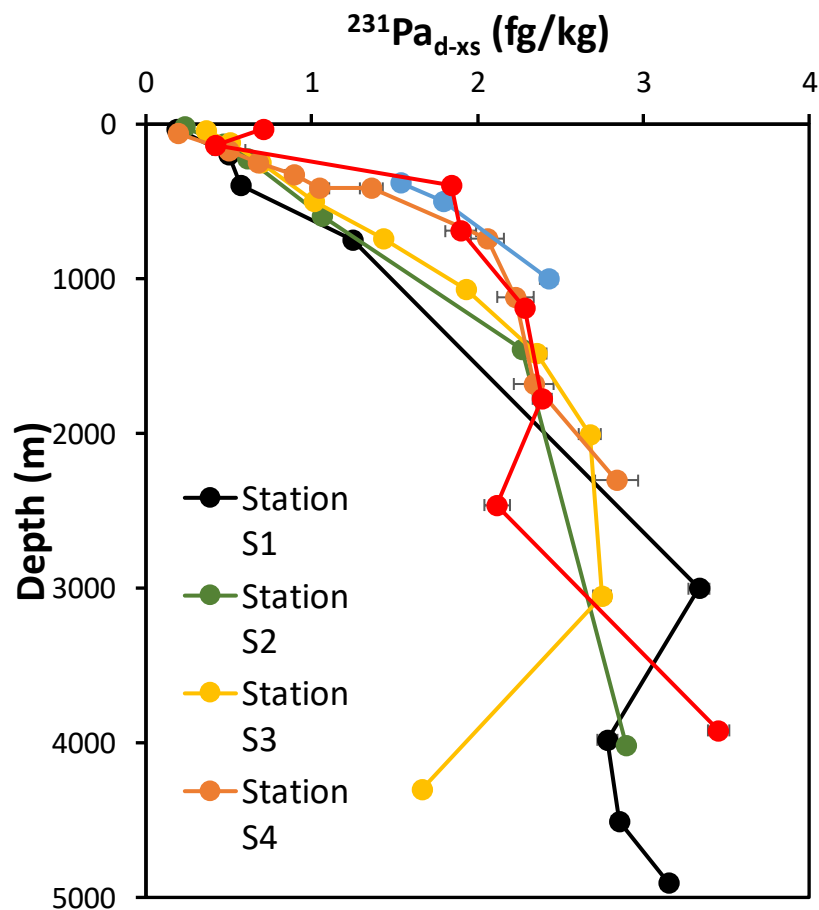


Figure 3-2 :  $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$  concentration in the dissolved phase of the super stations of the Bonus GoodHope cruise

The  $^{231}\text{Pa}$  concentration in excess on the particulate fraction ( $^{231}\text{Pa}_{\text{p-xs}}$ ) ranged from  $0.00081 \pm 0.00016$  fg/kg in surface water (station S4) to  $0.341 \pm 0.054$  fg/kg in bottom water of station S1 (Figure 3-3). The  $^{231}\text{Pa}_{\text{p-xs}}$  concentration are rather constant through the water column with a sharp increase near

the seafloor, except at station S3, where the deepest concentration remains similar to the intermediate waters (Tableau 3-4).

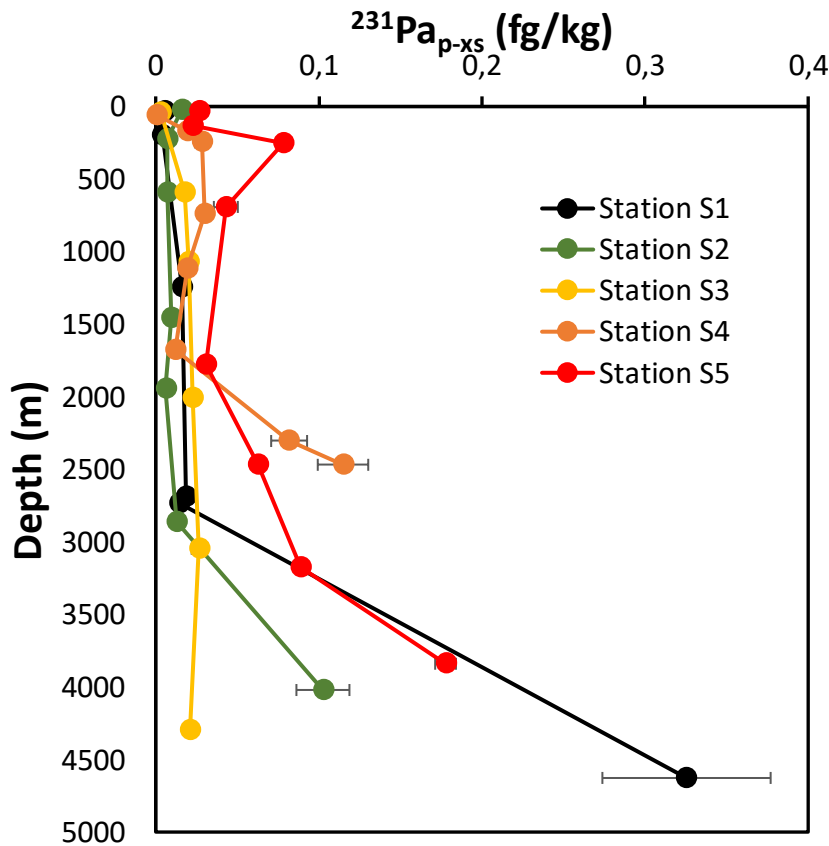


Figure 3-3 :  $^{231}\text{Pa}_{\text{p-xs}}$  concentration in the particulate phase of the super stations of the Bonus GoodHope cruise

## 4. Discussion

### 4.1. Dissolved $^{231}\text{Pa}$ in the Weddell Gyre

Dissolved  $^{231}\text{Pa}$  profiles are variable in the Weddell Gyre (Rutgers van der Loeff et al., 2016). The cyclonic circulation in the Weddell isolates an inner zone with high  $^{231}\text{Pa}_{\text{d-xs}}$  concentrations (up to  $5.50 \pm 0.31$  fg/kg, at station 131 of Rutgers van der Loeff, 2016) whereas the rim has lower concentrations (about  $4.14 \pm 0.51$  fg/kg, at station 161 of Rutgers van der Loeff, 2016). The reasons for this concentration gradient are unclear. The low dissolved  $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$  measured at Station S5, is in line with the peripheral location of the station in the gyre at the boundary between the Weddell gyre and the southern area of the ACC. This region has a strong gradients, with a enriched concentration in Weddell gyre compare to the ACC, for several radioactive isotopes like  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{231}\text{Pa}$  (Rutgers van der Loeff et al., 2016; Venchiarutti et al., 2011) or Pb (Boye et al., 2012).

Station S5 and station PS63-161 of ZeroDrake cruise located 150 km further south show a strong difference in  $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$  concentration despite being in the same hydrological settings (Figure 3-4). Difference in  $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$  content between these stations could have different origins:

Deep water in the Weddell gyre, WSDW is newly formed deep water in Weddell Sea were reflected by the highly oxygenated signature (about 250  $\mu\text{mol/L}$ ). The dissolved oxygen in bottom water of station S5 ( $\text{O}_2 = 248.3 \mu\text{mol/kg}$ , (Branellec et al., 2010) is higher than at ZeroDrake station 131 ( $\text{O}_2 = 241.7 \mu\text{mol/kg}$ ) (Fahrbach & Baar, 2010), suggesting a younger water at station S5 (Figure 3-12). Assuming an oxygen utilization rate (OUR) of about 0.12-0.14  $\mu\text{mol/L/y}$  (Broecker et al., 1991; Feely et al., 2004), it would take about 50 y to produce the observed  $\text{O}_2$  deficiency of  $\sim 7 \mu\text{mol/L}$  observed at station 131. We note that the difference of  $^{231}\text{Pa}_{\text{d-xs}}$  between station S5 and station 131 of about 2 fg/kg would take about 80 y at to build up by in situ decay of  $^{235}\text{U}$  ( $\sim 0.025 \text{ fg/kg/y}$ ) at station 131 which is of the same order of magnitude than age difference calculated from the oxygen data.

Neodymium isotopes also support the occurrence of difference water masses in the deep water at station S5 and 131. There is a significant difference (1 epsilon unit) of the Nd signature of deep water from station S5 ( $-10 \pm 0.4$  at 3900m and  $10.1 \pm 0.5$  at 3150m) (Garcia-Solsona et al., 2014) and 131 (around  $-9.5 \pm 0.3$  at 3900m and  $9 \pm 0.5$  at 3000m) (Stichel et al., 2012). The Nd signature at station S5 highlights an imprint of the Weddell shelf sediment signature ( $\epsilon_{\text{Nd}} = -15$ ; Robinson et al., 2021) on the incoming WDW ( $\epsilon_{\text{Nd}} = -9.5$  at 3000m at station 161 Stichel et al., 2012a). In contrast, the signature at station 131 reflects the larger fraction of the incoming CDW ( $\epsilon_{\text{Nd}} = -8.4$ ) (Amakawa et al., 2019) in the water recirculating in the Weddell gyre ( $\epsilon_{\text{Nd}} = -10$ ).

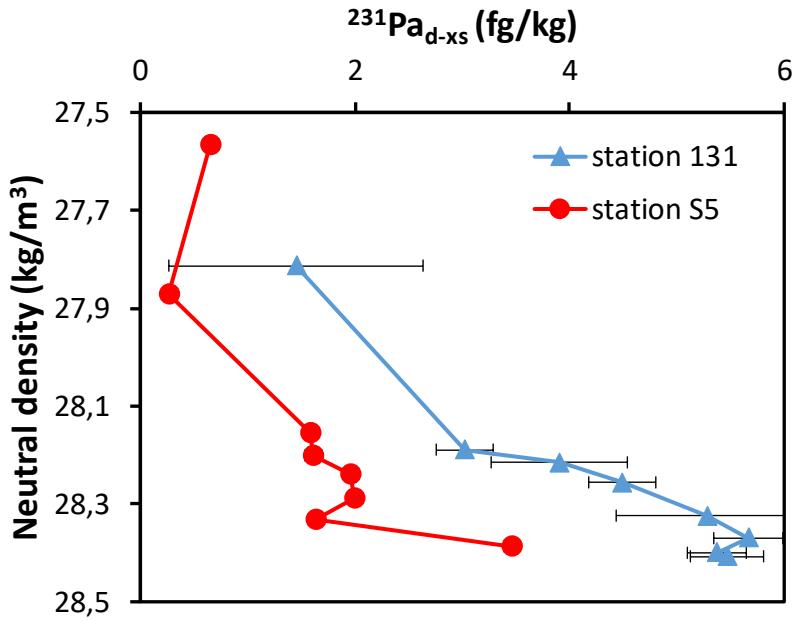


Figure 3-4 :  $^{231}\text{Pa}_{xs-total}$  versus neutral density in the Weddell gyre during the Bonus GoodHope and ZeroDrake cruises. Red dot: station S5 BGH; blue triangle: station 131 of ZeroDrake

#### 4.2. $^{231}\text{Pa}$ and Si behavior across the ACC

$^{231}\text{Pa}$  and  $^{230}\text{Th}$  have different affinity for the different phases of marine particles, The differential scavenging of these two radionuclides is characterized by the fractionation factor ( $F_{\text{Th/Pa}}$ ) definee as:

$$F_{\text{Th/Pa}} = \frac{\left(\frac{^{231}\text{Pa}_{xs}}{^{230}\text{Th}_{xs}}\right)_{\text{diss}}}{\left(\frac{^{231}\text{Pa}_{xs}}{^{230}\text{Th}_{xs}}\right)_{\text{part}}} \quad (3.2)$$

Thorium data were measured on the same seawater samples as  $^{231}\text{Pa}$  (Roy-Barman et al., 2019).  $F_{\text{Th/Pa}}$  across the ACC range from  $0.57 \pm 0.06$  in shallow water of station S5 to  $37.6 \pm 16.2$  at 1450 m depth at station S2 (Figure 3-5; Tableau 3-4). There is a latitudinal gradient from the north of the ACC, with  $F_{\text{Th/Pa}}$  ranging from about 1 in surface waters to about 20 in deep waters, to the south of the polar front with  $F_{\text{Th/Pa}}$  close to 1 throughout the water column, consistent with previous observations across the ACC (Chase et al., 2002; Venchiarutti et al., 2011; Walter et al., 1997).

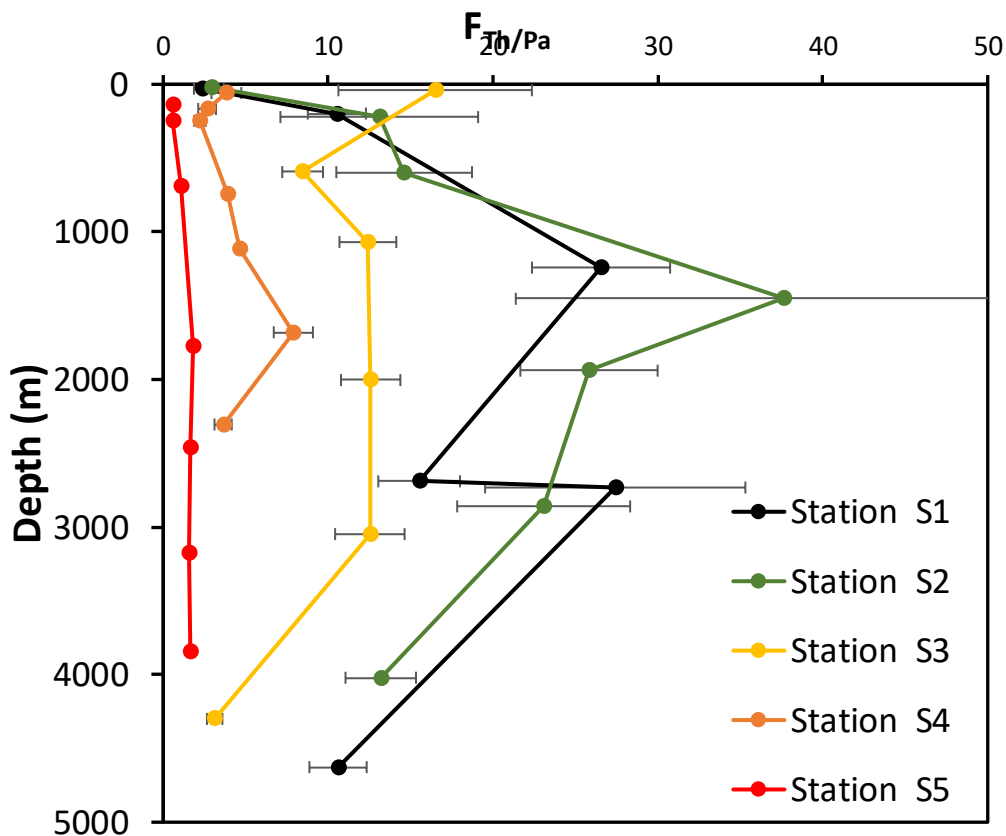


Figure 3-5 :  $F_{Th/Pa}$  fractionation factor profiles. The dissolved concentration was interpolated linearly between two measured point on neutral density basis at depths where particulate concentration was measured.  $F_{Th/Pa}$  uncertainties are propagated and expressed in  $2\sigma_n$

The variation of  $F_{Th/Pa}$  is mainly constrained by the marine particle composition. In polar areas, most of these variations are attributed to the Pa scavenging that is driven by the biogenic silica (BSi) cycle, because  $^{231}Pa$  has a high affinity for biogenic silica (Chase et al., 2002; Gdaniec et al., 2020; Walter et al., 1997). Therefore, we compare the  $^{231}Pa$  and Si concentrations in dissolved and particulate fractions (Figure 3-6a).

South of the Polar Front, the low  $^{231}Pa_d/DSi$  ratio in shallow waters is due to the preferential removal of  $^{231}Pa$  relative to the Si, due to particles with high Pa/BSi ratio and the high DSi concentration in these surface waters (Sarmiento et al., 2004). In contrast, north of the Polar Front, water are poor in DSi (Sarmiento et al., 2004) resulting of low BSi production and low Pa removal in shallow waters. In deep waters, the difference of  $Pa_d/DSi$  ratio north and south to the Polar Front results from the different compositions of sinking particles: south of the Polar Front, BSi-rich particles release more DSi than BSi-poor particles sinking north to the Polar Front. The general trend of increasing  $Pa_p/BSi$  ratio with depth (Figure 3-6b) reflects the dissolution of BSi as particles sink through the water column. Meanwhile,  $^{231}Pa$  remains on particles and additional Pa might be scavenged at depth. These

observations are consistent with the assumption that the  $^{231}\text{Pa}$  is driven by the silicium cycle and the explanation of the meridional gradient given previously (Rutgers van der Loeff et al., 2016).

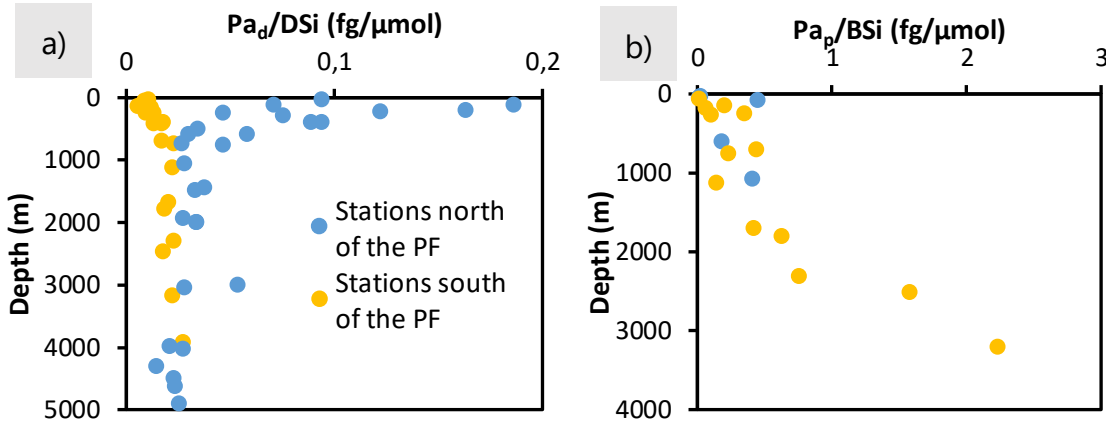


Figure 3-6 : (a)  $\text{Pa}_d/\text{Si}$  ratio in the water column. (b)  $\text{Pa}_p/\text{BSi}$  ratio in the particulate fraction

Since the  $F_{\text{Th}/\text{Pa}}$  seems to be mainly impacted by the affinity of  $^{231}\text{Pa}$  for the biogenic silica, we use this new dataset to constrain the partition coefficient of  $^{231}\text{Pa}$  on opal in the suspended particle pool. The partition coefficient is defined as the concentration adsorbed on particles normalized by the dissolved concentration (Hayes et al., 2015):

$$K_{d-\text{bulk}}(X) = \frac{X_{\text{ads}}}{X_{\text{diss}}} \times \frac{1}{\text{SPM}} = \frac{X_{\text{ads}}}{\frac{\text{SPM}}{X_{\text{diss}}}} \quad (3.3)$$

Where X represents  $^{231}\text{Pa}$  or  $^{230}\text{Th}$ , in the adsorbed fraction ( $\sim$  particulate concentration) and dissolved fraction, and SPM the mass of suspended particle matter in seawater, that we estimated as the sum of the opal, carbonate, particulate organic matter (POM) and lithogenic matter. The opal mass in particle matter is estimated from the BSi concentration (Fripiat et al., 2011) with the mean opal molar mass ( $\text{SiO}_2 \cdot 0.4(\text{H}_2\text{O})$ ). The carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) concentration was estimated from the particulate Ca concentration (Tableau 3-5). POM mass was approximated from the particulate organic carbon (POC) (Cavagna et al., 2013) with  $\text{POM} = 2 \times \text{POC}$  (Winogradow et al., 2019). The lithogenic matter was approximated from the  $^{232}\text{Th}$  particulate concentration (Roy-Barman et al., 2019) with  $^{232}\text{Th}$  concentration in lithogenic matter is about 10 ppm.

$K_{d-\text{bulk}}(\text{Pa})$  and  $K_{d-\text{bulk}}(\text{Th})$  were calculated for sample where BSi concentrations were available (). The  $K_{d-\text{bulk}}(\text{Pa})$  range from 0.062 to  $2.79 \times 10^6$  g/g, and  $K_{d-\text{bulk}}(\text{Th})$  range from 0.212 to  $9.92 \times 10^6$  g/g.  $^{231}\text{Pa}$  concentration is assumed to be driven by the Si biogeochemical cycle, but there is only a weak correlation between the  $K_{d-\text{bulk}}(\text{Pa})$  of Bonus particles and the BSi proportion in marine particles ( $R^2$

= 0.17), and no correlation with the  $K_{d-bulk}(Th)$  ( $R^2 = 0.02$ ) (Figure 3-11). The  $K_{d-opal}(Pa)$  can be deduced from  $K_{d-bulk}(Pa)$  as follows:

$$K_{d-opal} = \frac{(K_{d-bulk} - f_{litho} \times K_{d-litho} - f_{CaCO_3} \times K_{d-CaCO_3} - f_{POM} \times K_{d-POM})}{f_{opal}} \quad (3.4)$$

Where  $f_{litho}$ ,  $f_{CaCO_3}$ ,  $f_{opal}$  and  $f_{POM}$  are the mass fractions of each phase in seawater,  $K_{d-litho}$ ,  $K_{d-CaCO_3}$  and  $K_{d-POM}$  are the partition coefficient of each phase, with respective values :  $2.3 \times 10^6$  ;  $0.9 \times 10^6$  and  $0.2 \times 10^6$ , determined on North Atlantic particles (Hayes et al., 2015). Taking into account only particulate samples containing more than 50% of BSi (samples from opal belt and south of the polar front) to avoid uncertainties amplification for BSi-poor samples, we obtain  $K_{d-opal}(Pa) = 1.42 \pm 0.55 \times 10^6$  g/g (1 standard error). The same approach applied to the  $K_{d-opal}(Th)$  provide no significant results, probably because  $K_{d-opal}(Th)$  is in the same range or lower than the  $K_d$  of the other phases.

$K_{d-opal}(Pa)$  crude estimation on suspended particles are in the upper range of previous estimation made on sediment trap material ( $K_{d-opal}(Pa) = 1.0$  to  $1.4 \times 10^6$ , Chase et al., 2002; Li, 2005; Luo and Ku, 2004), and over the estimation made on  $SiO_2$  from diatoms in laboratory experiment ( $K_{d-opal}(Pa) = 1.9 \times 10^5$ , Lin et al., 2014 ;  $K_{d-opal}(Pa) = 5.0 \times 10^5$ , Geibert and Usbeck, 2004). *In situ* material, suspended particles or sediment trap, have a larger partition coefficient than laboratory experiment on diatoms culture. This value confirms that opal represents a significant contribution to the  $^{231}Pa$  scavenging, essentially with the opal dominance in particle matter in Southern Ocean.

#### 4.3. Isopycnal transport and scavenging of $^{231}Pa$ across the ACC

Across the ACC,  $^{230}Th$  concentrations were shown to be relatively conservative along isopycnal surfaces (Roy-Barman et al., 2019; Rutgers van der Loeff and Berger, 1993). Thorium isotopes transport along the BGH section was represented with an advection-diffusion-scavenging model along isopycnal surfaces (Figure 3-7). This allowed linking tracers ( $\theta$ -S- $^{230}Th$ - $^{232}Th$ ) and estimating transport parameters (Roy-Barman et al., 2019). The transports are not assumed to be a true meridional mixing along the BGH section, but it allows to estimate the residual meridional component of the mixing (advection, diffusion) embedded in the dominant zonal of the ACC Atlantic sector. In the present study, we report that  $^{231}Pa$  concentrations show the same behavior than  $^{230}Th$ , with relatively small gradients along the a given isopycnal surfaces (Figure 3-8). Therefore, we now use

$^{231}\text{Pa}$  data as additional constrain to the model, test its robustness and the effect of an additional equation on the estimation of transport parameters.

As for Th isotopes, we focus on two isopycnal surfaces defined by  $\gamma_n = 27.865 \text{ kg/m}^3$  and  $\gamma_n = 28.094 \text{ kg/m}^3$  (fig. 7). The first isopycnal surface ( $\gamma_n = 27.865 \text{ kg/m}^3$ ) corresponds to the mixing of the UCDW at station S1 at around a depth of 1500 m and the D-UCDW at station S4 with the isopycnal surface upwells to about 200m. The second isopycnal surface ( $\gamma_n = 28.094 \text{ kg/m}^3$ ), in the southern part of the ACC, corresponds to the mixing between the upper part of the NADW at the station S3 at a depth of about 2500m and the WDW at station S5, at a depth of about 150m. These 2 isopycnal surfaces were chosen because along the Bonus Good Hope section they best correspond to a 2 water masses mixing as indicated by  $\theta$ -S data.

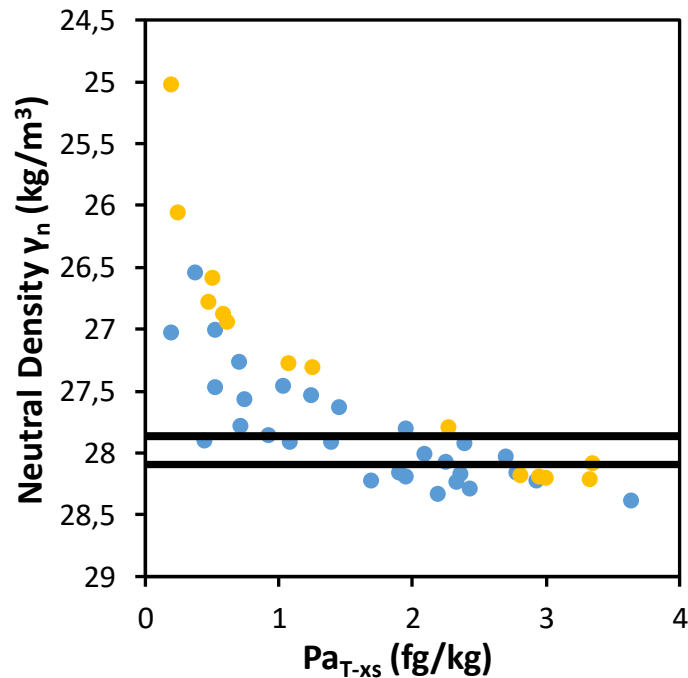


Figure 3-7 : Distribution of the  $^{231}\text{Pa}_i$  ( $\text{Pa}_d + \text{Pa}_p$ ) concentration from the Bonus GoodHope cruise against the neutral density. The studied isopycnal surfaces ( $\gamma_n = 27.865 \text{ kg/m}^3$  and  $\gamma_n = 28.094 \text{ kg/m}^3$ ) are highlighted by black lines.

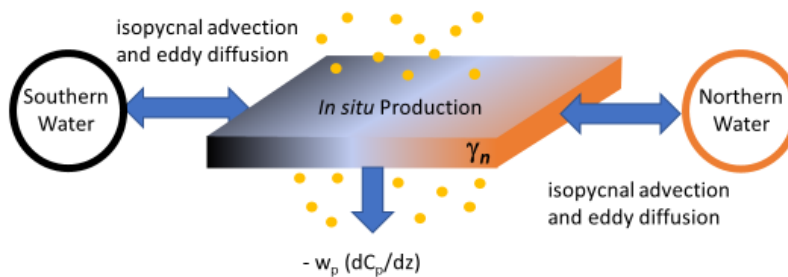


Figure 3-8 : Conceptual diagram of the advection-diffusion-scavenging model



Assuming steady state, the transport equation along an isopycnal surface (Roy-Barman et al., 2019) is given by :

$$K_i \frac{\partial^2 C_t}{\partial x^2} - u_i \frac{\partial C_t}{\partial x} + P_d - w_p \left( \frac{\partial C_p}{\partial z} \right) = 0 \quad (3.5)$$

Where  $K_i$  and  $u_i$  are respectively the cross-stream eddy diffusion coefficient and the cross-stream isopycnal advection velocity coefficient.  $P_d$  is the *in situ* production of the radiogenic element and  $w_p$  the settling speed of particles.  $C_t$  and  $C_p$  are respectively the total concentration and the particulate concentration of the radiogenic element.

The x-axis is parallel to the isopycnal surface in the meridional direction and oriented northward. The z-axis is oriented perpendicular to the isopycnal surface and hence is almost vertical. Just like in the reversible scavenging model, keeping  $w_p$  out of the partial derivative requires to assume that  $w_p$  does not vary with z. The Eq. (3.5) was integrated along the isopycnal surface of the BGH section between the stations corresponding to the end members of water mass mixing (stations for S1 and S4 for  $\gamma_n=27.865 \text{ kg/m}^3$ , from the I-UCDW to the DP-UCDW and S3 and S5 for  $\gamma_n=28.094 \text{ kg/m}^3$ , from the SW-NADW/AABW to the AASW/WW). This is a simplified view of water transport because while water moves across the ACC, it is also rapidly advected eastward by the ACC (S2–S4) and the northern limb of the Weddell Gyre (S5). We assume that  $K_i$ ,  $u_i$ ,  $w_p$  and  $(dC_p/dz)$  are all constant along x in order to obtain analytical solutions. We note  $C_t = C_{t\text{-cons}} + \Delta C_t$ , where  $C_{t\text{-cons}}$  is the concentration of the tracer if it behaves as a conservative mixing (only mixing by advection and diffusion) and  $\Delta C_t$  is the deviation of this tracer due to the radioactive production and scavenging on settling particles. The solution is then:

$$C_{t\text{-conc}} = \frac{e^{\frac{u_i}{K_i}x} - e^{\frac{u_i}{K_i}x_B}}{e^{\frac{u_i}{K_i}x_A} - e^{\frac{u_i}{K_i}x_B}} (C_{t_A} - C_{t_B}) + C_{t_B} \quad (3.6)$$

$$\Delta C_t = \frac{(P_d - w_p \frac{dC_p}{dz})}{u} \left( (x - x_B) + (x_B - x_A) \left( \frac{e^{\frac{u_i}{K_i}x} - e^{\frac{u_i}{K_i}x_B}}{e^{\frac{u_i}{K_i}x_A} - e^{\frac{u_i}{K_i}x_B}} \right) \right) \quad (3.7)$$

Where the suffixes A and B represents the end-member stations and x the latitudinal position.

For a conservative tracer such as the salinity (S), the concentration is given by:

$$S = \frac{e^{\frac{u_i}{K_i}(x-x_A)} - 1}{e^{\frac{u_i}{K_i}(x_B-x_A)} - 1} (S_B - S_A) + S_A \quad (3.8)$$

This equation allows to determine  $u_i/K_i \approx -1.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}$  for both isopycnal surfaces (Roy-Barman et al., 2019).

Then equations 3.6 and 3.7 were applied to  $^{230}\text{Th}$  and  $^{232}\text{Th}$  to derive a first estimate of the transport parameters (Tableau 3-1, see Roy-Barman et al., 2019 for details of the calculations)

Finally, we applied the equations 3.6 and 3.7 were to  $^{230}\text{Th}$  and  $^{232}\text{Th}$  and  $^{231}\text{Pa}$  data of the BGH cruise to obtain a second set of transport parameters (Tableau 3-1)

We use a Monte-Carlo simulation ( $n=50000$ ) over the 3 model parameters ( $u_i$ ,  $K_i$ ,  $w_p$ ) with a large dispersion of their a priori values. Further constraints on  $u_i$  and  $K_i$  arise from the  $u_i/K_i$  ratio solution of the conservative equation. A priori values of  $dC_p/dt$  covers all the particulate gradients measured along the isopycnals. We determine the coefficient of determination ( $R^2$ ) between each mixing curves of the Monte-Carlo simulations and the measured concentrations on the isopycnal surface. We use the mean of the  $R^2$  on the three isotopes as a selection filter, to keep only parameters values that make converging mixing curves toward the measured concentrations. We arbitrarily put the selection at  $R^2 = 0.97$  for the first isopycnal surface ( $\gamma_n = 27.865$ ) and  $R^2 = 0.75$  for the second one ( $\gamma_n = 28.094$ ). This selection factor brings a selection of the most fitting parameters, which we derived their mean value and standard deviation (Tableau 3-1)

Including  $^{231}\text{Pa}$  in the model, there is no significant change on the average estimate on parameters  $K_i$  and  $u_i$ , but the uncertainties are reduced by a factor 2 to 4 (Tableau 3-1). Among the model parameters, the particle settling speed is the most affected by the introduction of the Pa constraints with higher settling speed on the isopycnal surface  $28.094 \text{ kg/m}^3$ , with a value of  $990 \pm 85 \text{ m/y}$  against  $674 \pm 250 \text{ m/y}$  with Th isotopes alone (Tableau 3-1). This change of settling speed is calculated with the stations S3 to S5, located on the southern part of the section, where the vertical particulate flux is mainly driven by diatoms (that scavenge Pa efficiently). Hence,  $^{231}\text{Pa}$  sensitivity to scavenging by the biogenic silica allows a better representation of these fast sinking particles. Conversely, calculation along the isopycnal surface  $\gamma_n = 27.865 \text{ kg/m}^3$  is based more on the northern stations, where lower diatom production does not drive the flux of settling particles. Therefore, including Pa data along this isopycnal surface does not affect the particle settling speed, but significantly reduces the uncertainties on  $u_i$ ,  $K_i$  and  $w_p$ . The advection-diffusion-scavenging model is able to reproduce the data measured on sample from the BGH cruise, linearly distribute along an isopycnal surface (Figure 3-9). This

suggests that the model processes are the most predominant on the  $^{231}\text{Pa}$  cycle of the ACC and our different hypothesis like the steady state are consistent to explain the observed distribution.

Tableau 3-1 : Model parameters and output

$\gamma_n$ ( $\text{kg/m}^3$ )	$d^{231}\text{Pa}_p/dz$ ( $\text{fg/kg/m}$ )	$K_i$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$u_i$ (m/s)	$w_p$ (m/y)	Best fit $R^2$ $^{232}\text{Th}$	Best fit $R^2$ $^{230}\text{Th}$	Best fit $R^2$ $^{231}\text{Pa}$
<i>Roy-Barman et al. (2019)</i>							
27.865 (S1-S4)	--	2000 $\pm 840$	- 0.0033 $\pm 0.0014$	674 $\pm 250$	0.994	0.945	
28.094 (S3-S5)	--	2180 $\pm 480$	- 0.0036 $\pm 0.0008$	418 $\pm 470$	0.696	0.806	
<i>This study</i>							
27.865 (S1-S4)	$3.7\text{e-}6$ $\pm 1.9\text{e-}6$	1900 $\pm 180$	- 0.0030 $\pm 0.0003$	$990 \pm 85$	0.994	0.945	0.997
28.094 (S3-S5)	$2.5\text{e-}4$ $\pm 2.3\text{e-}4$	1900 $\pm 120$	- 0.0031 $\pm 0.0002$	370 $\pm 200$	0.0696	0.806	0.922

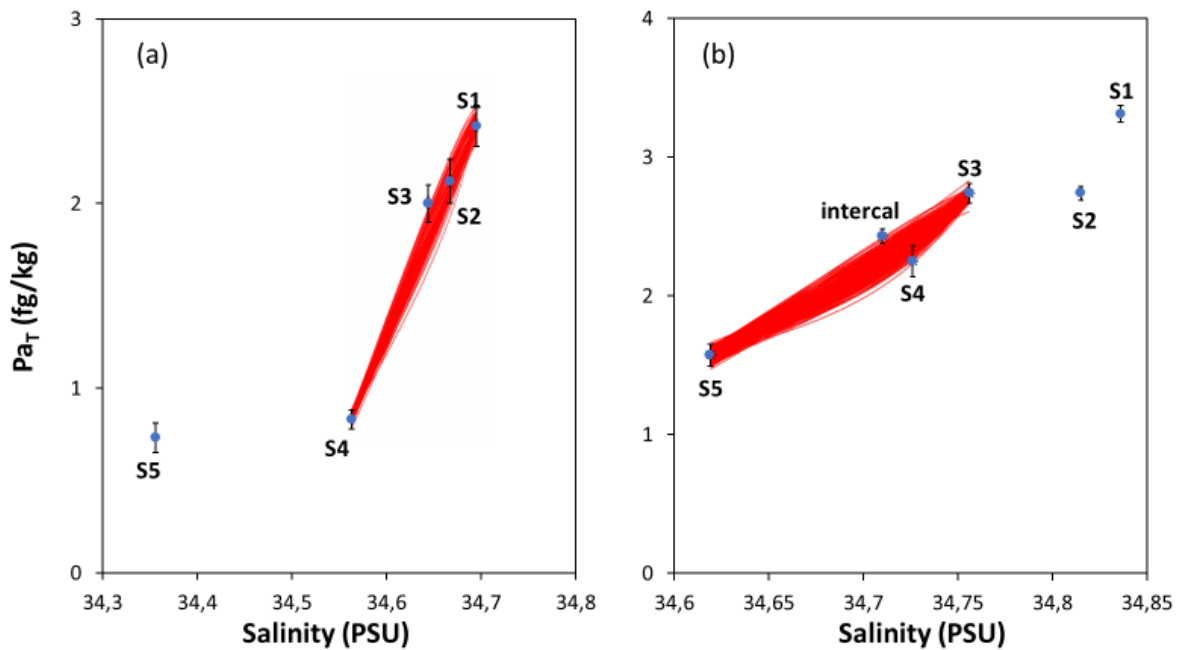


Figure 3-9 : Advection-diffusion modelling of Salinity and  $^{231}\text{Pa}_T$  compared to data, at the isopycnal surface  $\gamma_n= 27.865 \text{ kg/m}^3$  (a) and at the isopycnal surface  $\gamma_n= 28.094 \text{ kg/m}^3$  (b). Stacked red curves are the fitting curved with the best  $R^2$  obtained with the Monte Carlo simulation.

Having determined the transport parameters, it is now possible to calculate the respective weights of

advection, diffusion and particle transport of *in situ*  $^{231}\text{Pa}$  production relative the  $^{231}\text{Pa}$  *in situ* production (ES:Tableau 3-2) to compare the relative contribution of each flux on the observed  $^{231}\text{Pa}$  distribution across the ACC. Hence, crude estimation shows a strong influence of the mixing fluxes (advection  $\approx$  9-16 times the production rate and eddy diffusion = 7-20 times the production rate) on the  $^{231}\text{Pa}$  distribution across the ACC. By contrast, vertical scavenging represents only 20%-41% of the *in situ* production. The  $^{231}\text{Pa}$  particulate flux obtained is significantly larger at the level S1-S3 near the African margin ( $\frac{F_{scav}}{F_{prod}} = 41\%$ ) along  $\gamma_n = 27.865 \text{ kg/m}^3$  than at the station S4-S5 in the opal belt ( $\frac{F_{scav}}{F_{prod}} = 20\%$ ) along  $\gamma_n = 28.094 \text{ kg/m}^3$  (note that for these 2 isopycnals the mean depth considered is around 1200-1400 m). This reflect that  $^{231}\text{Pa}$  is mainly constrained by the advection and diffusion in Southern Ocean although the scavenging flux measured in the opal belt is lower than in water near the African margin.

## 5. Conclusion

The distribution of  $^{231}\text{Pa}$  in the Southern Ocean is mainly constrained isopycnal advection and diffusion. The crude estimation shows that most of the  $^{231}\text{Pa}$  transit through the advection and diffusion fluxes and few of the  $^{231}\text{Pa}$  is scavenged in the ACC, north to the Polar Front. This makes the  $^{231}\text{Pa}$  a good tracer of the mixing in the Southern Ocean and also a chronometer of this mixing, like in Weddell Gyre where we were able to made an estimation of the age difference between the inner and the peripheral Weddell Gyre water. This new dataset of  $^{231}\text{Pa}$  in this high latitude area also allowed to propose a new estimate of the  $^{231}\text{Pa}$  adsorption coefficient on opal particle fraction which is higher than previous estimations. The use of Pa and Th in the model allowed determining the settling rate of the particles, but large uncertainties remained despite the addition of  $^{231}\text{Pa}$  tracer in the advection diffusion scavenging model. The 2 end-member mixing model presented here could be used only for 2 isopycnal surfaces. More complex mixings could be treated through optimum multiparameter (OMP) analysis (Le Roy et al., 2018) when more  $^{231}\text{Pa}$  data will be available. Another improvement of the model would be to use a variable particulate flux along the isopycnal surface  $\gamma_n=28.094 \text{ kg/kg}$ , where the particulate Pa gradient increases by two order of magnitudes between station S3 ( $10^{-6} \text{ fg/kg/m}$ ) and station S5 ( $10^{-4} \text{ fg/kg/m}$ ) by crossing the Polar Front, reflecting the change of the particulate phase carrying the  $^{231}\text{Pa}$  scavenging. Finally, a last challenge would be to include other mixing tracers in the model such as Nd isotopes for water mass tracing or  $^{227}\text{Ra}$  or  $^{227}\text{Ac}$  as short-lived chronometers.

## Acknowledgements

Authors would like to acknowledge all the on-board crew and sampling team of BGH cruise. This work also supported by the French National program LEFE (Les Enveloppes Fluides et l'Environnement) through support to the AbAc project.

## 6. References

- Abadie, C., Lacan, F., Radic, A., Pradoux, C., Poitrasson, F., 2017. Iron isotopes reveal distinct dissolved iron sources and pathways in the intermediate versus deep Southern Ocean. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 114, 858–863. <https://doi.org/10.1073/pnas.1603107114>
- Amakawa, H., Yu, T.-L., Tazoe, H., Obata, H., Gamo, T., Sano, Y., Shen, C.-C., Suzuki, K., 2019. Neodymium concentration and isotopic composition distributions in the southwestern Indian Ocean and the Indian sector of the Southern Ocean. *Chem. Geol.* 511, 190–203. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.007>
- Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., Robinson, L.F., Edwards, R.L., Hoff, J.A., Moran, S.B., Loeff, M.R. van der, Thomas, A.L., Roy-Barman, M., Francois, R., 2012. GEOTRACES intercalibration of  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{231}\text{Pa}$ , and prospects for  $^{10}\text{Be}$ . *Limnol. Oceanogr. Methods* 10, 179–213. <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.179>
- Bown, J., Boye, M., Baker, A., Duvieilbourg, E., Lacan, F., Le Moigne, F., Planchon, F., Speich, S., Nelson, D.M., 2011. The biogeochemical cycle of dissolved cobalt in the Atlantic and the Southern Ocean south off the coast of South Africa. *Mar. Chem.* 126, 193–206. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.03.008>
- Boye, M., Wake, B.D., Lopez Garcia, P., Bown, J., Baker, A.R., Achterberg, E.P., 2012. Distributions of dissolved trace metals (Cd, Cu, Mn, Pb, Ag) in the southeastern Atlantic and the Southern Ocean (preprint). *Biogeochemistry: Open Ocean*. <https://doi.org/10.5194/bgd-9-3579-2012>
- Branellec, P., Arhan M., Speich S., 2010. Projet GoodHope. Campagne BONUS / GOODHOPE. Rapport de données CTD-O2 . OPS/LPO/10-02
- Broecker, W.S., Blanton, S., Smethie Jr., W.M., Ostlund, G., 1991. Radiocarbon decay and oxygen utilization in the Deep Atlantic Ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles* 5, 87–117. <https://doi.org/10.1029/90GB02279>
- Cavagna, A.-J., Dehairs, F., Bouillon, S., Woule-Ebongué, V., Planchon, F., Delille, B., Bouloubassi, I., 2013. Water column distribution and carbon isotopic signal of cholesterol, brassicasterol and particulate organic carbon in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Biogeosciences* 10, 2787–2801. <https://doi.org/10.5194/bg-10-2787-2013>
- Chase, Z., Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., Kubik, P.W., 2002. The influence of particle composition and particle flux on scavenging of Th, Pa and Be in the ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 15.
- Chever, F., Bucciarelli, E., Sarthou, G., Speich, S., Arhan, M., Penven, P., Tagliabue, A., 2010. Physical speciation of iron in the Atlantic sector of the Southern Ocean along a transect from the subtropical domain to the Weddell Sea Gyre. *J. Geophys. Res. Oceans* 115. <https://doi.org/10.1029/2009JC005880>
- Condon, D.J., McLean, N., Noble, S.R., Bowring, S.A., 2010. Isotopic composition ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ) of some commonly used uranium reference materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 7127–7143. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.09.019>
- Deacon, G.E.R., 1979. The Weddell gyre. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 26, 981–995. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(79\)90044-X](https://doi.org/10.1016/0198-0149(79)90044-X)
- DeMaster, D.J., 1981. The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1715–1732. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90006-5)
- Fahrbach, E., 2010. ANT-XXIV/3 report, O2 CTD report, p78-84, hdl:10013/epic.34050
- Feely, R.A., Sabine, C.L., Schlitzer, R., Bullister, J.L., Mecking, S., Greeley, D., 2004. Oxygen Utilization and Organic Carbon Remineralization in the Upper Water Column of the Pacific Ocean. *J. Oceanogr.* 60, 45–52. <https://doi.org/10.1023/B:JOCE.0000038317.01279.aa>
- Fripiat, F., Cavagna, A.-J., Dehairs, F., Speich, S., André, L., Cardinal, D., 2011. Silicon pool dynamics and

- biogenic silica export in the Southern Ocean inferred from Si-isotopes. *Ocean Sci.* 7, 533–547. <https://doi.org/10.5194/os-7-533-2011>
- Garcia-Solsona, E., Jeandel, C., Labatut, M., Lacan, F., Vance, D., Chavagnac, V., Pradoux, C., 2014. Rare earth elements and Nd isotopes tracing water mass mixing and particle-seawater interactions in the SE Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 125, 351–372. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.009>
- Gdaniec, S., Roy-Barman, M., Foliot, L., Thil, F., Dapoigny, A., Burckel, P., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Mörth, C.-M., Andersson, P.S., 2018. Thorium and protactinium isotopes as tracers of marine particle fluxes and deep water circulation in the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 199, 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.12.002>
- Gdaniec, S., Roy-Barman, M., Levier, M., Valk, O., van der Loeff, M.R., Foliot, L., Dapoigny, A., Missiaen, L., Mörth, C.-M., Andersson, P.S., 2020.  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{230}\text{Th}$  in the Arctic Ocean: Implications for boundary scavenging and  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  fractionation in the Eurasian Basin. *Chem. Geol.* 532, 119380. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119380>
- Geibert, W., Usbeck, R., 2004. Adsorption of thorium and protactinium onto different particle types: experimental findings 11 Associate editor: S. Krishnaswami. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1489–1501. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.011>
- Ghaleb, B., Pons-Branchu, E., Deschamps, P., 2004. Improved method for radium extraction from environmental samples and its analysis by thermal ionization mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 906. <https://doi.org/10.1039/b402237h>
- Gouretski, V.V., Danilov, A.I., 1993. Weddell Gyre: structure of the eastern boundary. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 40, 561–582. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90146-T](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90146-T)
- Guihou, A., Pichat, S., Nave, S., Govin, A., Labeyrie, L., Michel, E., Waelbroeck, C., 2010. Late slowdown of the Atlantic Meridional Overturning Circulation during the Last Glacial Inception: New constraints from sedimentary ( $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ). *Earth Planet. Sci. Lett.* 289, 520–529. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.11.045>
- Hayes, C.T., Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., Vivancos, S.M., Lam, P.J., Ohnemus, D.C., Huang, K.-F., Robinson, L.F., Lu, Y., Cheng, H., Edwards, R.L., Moran, S.B., 2015. Intensity of Th and Pa scavenging partitioned by particle chemistry in the North Atlantic Ocean. *Mar. Chem.* 170, 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.01.006>
- Jeandel, C., Venchiarutti, C., Bourquin, M., Pradoux, C., Lacan, F., Beek, P. van, Riotte, J., 2011. Single Column Sequential Extraction of Ra, Nd, Th, Pa and U from a Natural Sample. *Geostand. Geoanalytical Res.* 35, 449–459. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2010.00087.x>
- 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>
- Levier, M., Roy-Barman, M., Colin, C., Dapoigny, A., 2021. Determination of low level of actinium 227 in seawater and freshwater by isotope dilution and mass spectrometry. *Mar. Chem.* 233, 103986. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.103986>
- Li, Y.-H., 2005. Controversy over the relationship between major components of sediment-trap materials and the bulk distribution coefficients of  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{231}\text{Pa}$ , and  $^{10}\text{Be}$ . *Earth Planet. Sci. Lett.* 233, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.02.023>
- Lin, P., Guo, L., Chen, M., 2014. Adsorption and fractionation of thorium and protactinium on nanoparticles in seawater. *Mar. Chem.* 162, 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.03.004>
- Livermore, B.D., Connelly, J.N., Moynier, F., Bizzarro, M., 2018. Evaluating the robustness of a consensus  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  value for U-Pb geochronology. *Geochim. Cosmochim. Acta* 237, 171–183. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.06.014>
- Luo, S., Ku, T.-L., 2004. On the importance of opal, carbonate, and lithogenic clays in scavenging and fractionating  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{10}\text{Be}$  in the ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 220, 201–211. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(04\)00027-5](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(04)00027-5)
- Marshall, J., Speer, K., 2012. Closure of the meridional overturning circulation through Southern Ocean upwelling. *Nat. Geosci.* 5, 171–180. <https://doi.org/10.1038/ngeo1391>
- Nicholls, K.W., Østerhus, S., Makinson, K., Gammelsrød, T., Fahrbach, E., 2009. Ice-ocean processes over the continental shelf of the southern Weddell Sea, Antarctica: A review. *Rev. Geophys.* 47, RG3003. <https://doi.org/10.1029/2007RG000250>
- Pavia, F.J., Anderson, R.F., Pinedo-Gonzalez, P., Fleisher, M.Q., Brzezinski, M.A., Robinson, R.S., 2020.

- Isopycnal Transport and Scavenging of  $^{230}\text{Th}$  and  $^{231}\text{Pa}$  in the Pacific Southern Ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles* 34. <https://doi.org/10.1029/2020GB006760>
- Robinson, S., Ivanovic, R., van de Fliedert, T., Blanchet, C.L., Tachikawa, K., Martin, E.E., Cook, C.P., Williams, T., Gregoire, L., Plancherel, Y., Jeandel, C., Arsouze, T., 2021. Global continental and marine detrital  $\epsilon\text{Nd}$ : An updated compilation for use in understanding marine Nd cycling. *Chem. Geol.* 567, 120119. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120119>
- Roy-Barman, M., Thil, F., Bordier, L., Dapoigny, A., Foliot, L., Ayrault, S., Lacan, F., Jeandel, C., Pradoux, C., Garcia-Solsona, E., 2019. Thorium isotopes in the Southeast Atlantic Ocean: Tracking scavenging during water mass mixing along neutral density surfaces. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 149, 103042. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2019.05.002>
- Rutgers van der Loeff, M., Moore, W.S., 1999. Determination of natural radioactive tracers., in: *Methods of Seawater Analysis*. pp. 365–397.
- Rutgers van der Loeff, M., Venchiarutti, C., Stimac, I., van Ooijen, J., Huhn, O., Rohardt, G., Strass, V., 2016. Meridional circulation across the Antarctic Circumpolar Current serves as a double  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{230}\text{Th}$  trap. *Earth Planet. Sci. Lett.* 455, 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.07.027>
- Rutgers van der Loeff, M.M., Berger, G.W., 1993. Scavenging of  $^{230}\text{Th}$  and  $^{231}\text{Pa}$  near the antarctic polar front in the South Atlantic. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 40, 339–357. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90007-P](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90007-P)
- Ryan, S., Schröder, M., Huhn, O., Timmermann, R., 2016. On the warm inflow at the eastern boundary of the Weddell Gyre. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 107, 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2015.11.002>
- Sarmiento, J.L., Gruber, N., Brzezinski, M.A., Dunne, J.P., 2004. High-latitude controls of thermocline nutrients and low latitude biological productivity. *Nature* 427, 56–60. <https://doi.org/10.1038/nature02127>
- Scholten, J.C., Fietzke, J., Mangini, A., Garbe-Schönberg, C.-D., Eisenhauer, A., Schneider, R., Stoffers, P., 2008. Advection and scavenging: Effects on  $^{230}\text{Th}$  and  $^{231}\text{Pa}$  distribution off Southwest Africa. *Earth Planet. Sci. Lett.* 271, 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.03.060>
- Schröder, M., Fahrbach, E., 1999. On the structure and the transport of the eastern Weddell Gyre. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 46, 501–527. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(98\)00112-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(98)00112-X)
- Sokolov, S., Rintoul, S.R., 2009. Circumpolar structure and distribution of the Antarctic Circumpolar Current fronts: 1. Mean circumpolar paths. *J. Geophys. Res. Oceans* 114. <https://doi.org/10.1029/2008JC005108>
- Stichel, T., Frank, M., Rickli, J., Hathorne, E.C., Haley, B.A., Jeandel, C., Pradoux, C., 2012a. Sources and input mechanisms of hafnium and neodymium in surface waters of the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 94, 22–37. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.07.005>
- Venchiarutti, C., van der Loeff, M.R., Stimac, I., 2011. Scavenging of  $^{231}\text{Pa}$  and thorium isotopes based on dissolved and size-fractionated particulate distributions at Drake Passage (ANTXXIV-3). *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr., Physics, Carbon Dioxide, Trace Elements and Isotopes in the Southern Ocean: The Polarstern Expeditions ANT XXIV-3 (2008) and ANT XXIII/3 (2006)* 58, 2767–2784. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2010.10.040>
- Walter, H.J., Rutgers van der Loeff, M.M., Hoeltzen, H., 1997. Enhanced scavenging of  $^{231}\text{Pa}$  relative to  $^{230}\text{Th}$  in the South Atlantic south of the Polar Front: Implications for the use of the  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  ratio as a paleoproductivity proxy. *Earth Planet. Sci. Lett.* 149, 85–100. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00068-X)
- Winogradow, A., Mackiewicz, A., Pempkowiak, J., 2019. Seasonal changes in particulate organic matter (POM) concentrations and properties measured from deep areas of the Baltic Sea. *Oceanologia* 61, 505–521. <https://doi.org/10.1016/j.oceano.2019.05.004>
- Yu, E.-F., Francois, R., Bacon, M.P., 1996. Similar rates of modern and last-glacial ocean thermohaline circulation inferred from radiochemical data. *Nature* 379, 689–694. <https://doi.org/10.1038/379689a0>

**Electronic Support :**

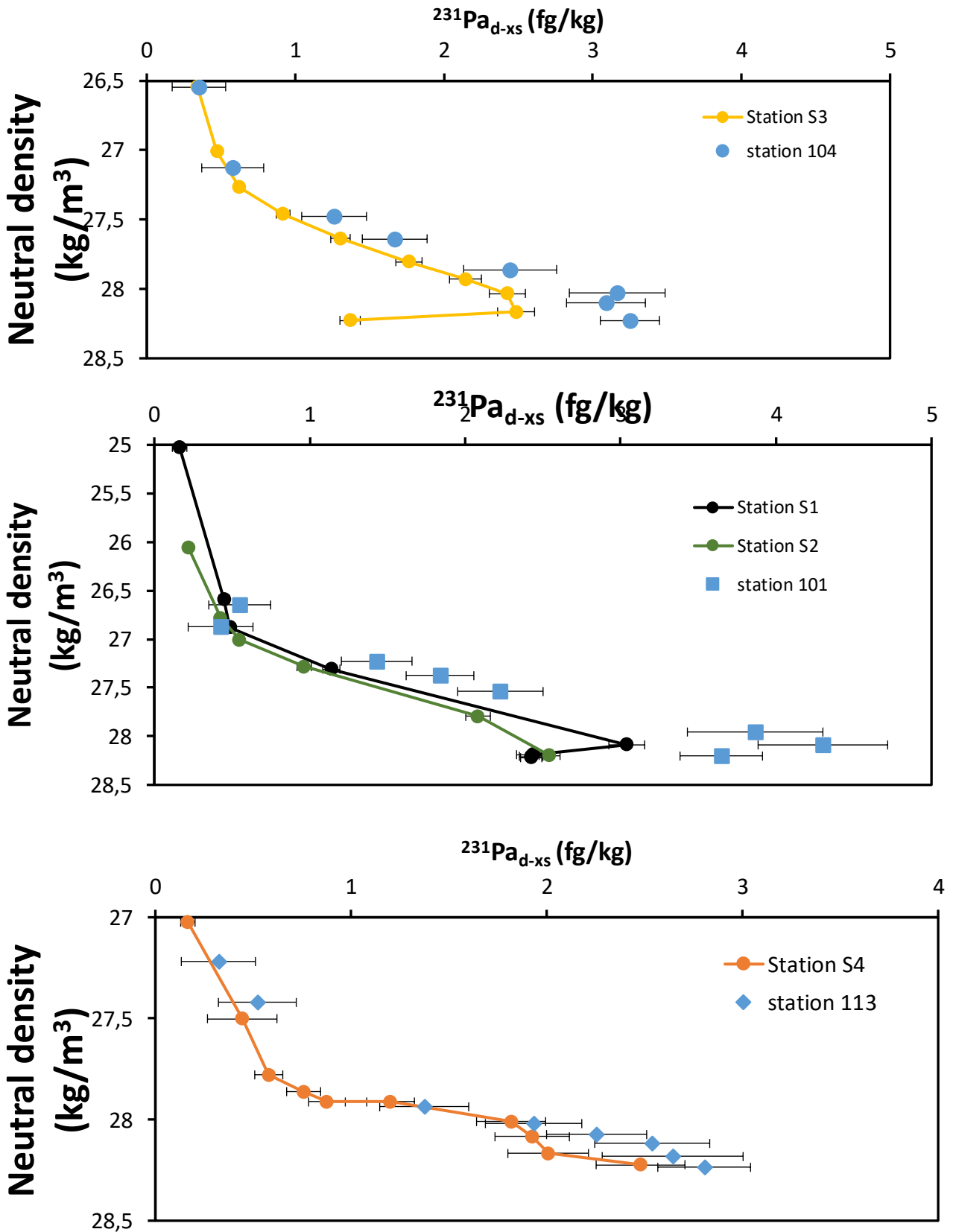


Figure 3-10 :  $^{231}\text{Pa}_{\text{xs-dissolved}}$  versus neutral during the Bonus GoodHope and ZeroDrake cruises at hydrologically close stations.



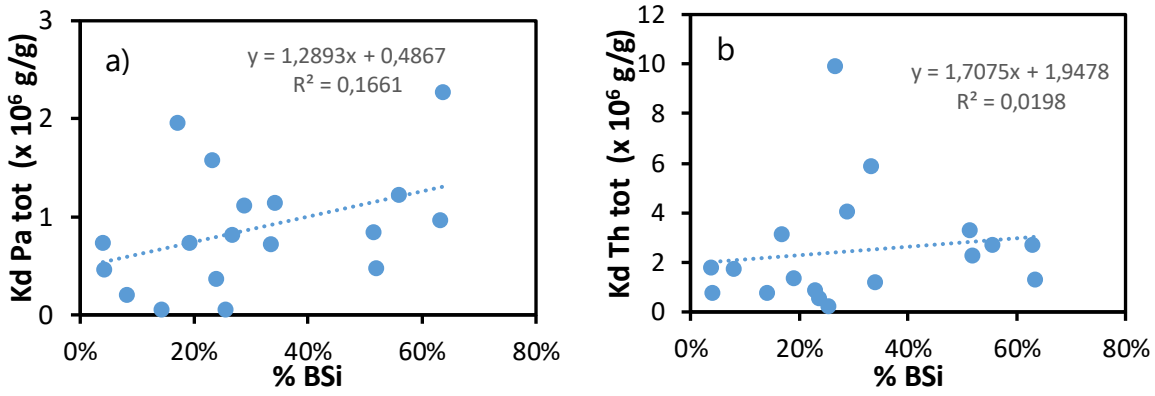


Figure 3-11 :  $K_d$  estimated from the particulate and dissolved fraction, (a) for the  $^{231}\text{Pa}$  and (b) for the  $^{230}\text{Th}$ , against the estimated proportion of biogenic silica in the particulate fraction

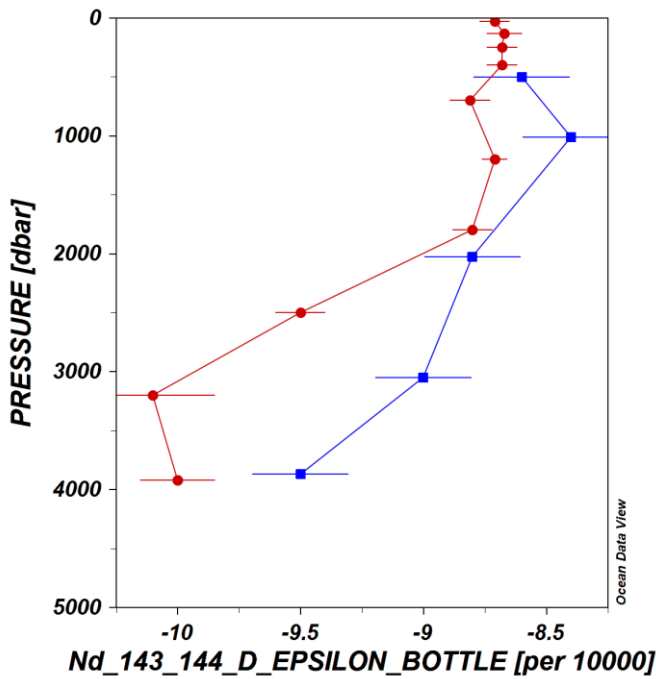


Figure 3-12 : Comparison of epsilon Nd signature of BGH station S5 (red dot)(Garcia-Solsona et al. 2014) and the ZeroDrake station 131 (blue dot) (Stichel et al. 2012) compiled in the GEOTRACES intermediate report

Appendix 4 : Box model for  $^{231}\text{Pa}$  fluxes:

We use a box to evaluate the weight of each  $^{231}\text{Pa}$  transport flux relative to the *in situ* production. For each isopycnal surface, the box is bounded to the North and the south by the station corresponding to the end-members of the mixing (S1 and S4 for  $\gamma_n = 27.865 \text{ kg/m}^3$  ; S3 and S5 for  $\gamma_n = 28.094 \text{ kg/m}^3$ ). The horizontal length scale L is half of the distance between these end-member stations (Table 3-2). The mean height of the box is the depth of the isopycnal halfway to the 2 end-member stations. The width of the box used for an intermediate calculation, noted l, does not appear in the final result. We choose the mean dissolved and particulate of  $^{231}\text{Pa}$  concentration of  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{231}\text{Pa}$  at the depth of the isopycnal surface halfway between the 2 end-member stations. The *in situ*  $^{231}\text{Pa}$  production rate in seawater is  $P = 25 \text{ fg/m}^3/\text{y}$  using the output parameters from the advection-diffusion-scavenging model from Tableau 3-2, we obtain:

$$\frac{F_{diff}}{F_{prod}} = \frac{l \times h \times \frac{^{231}\text{Pa}_d}{L} \times K_i}{P \times l \times h \times L} = \frac{K_i \times ^{231}\text{Pa}_d}{P \times L^2}$$

$$\frac{F_{adv}}{F_{prod}} = \frac{l \times h \times u_i \times ^{231}\text{Pa}_d}{P \times l \times h \times L} = \frac{^{231}\text{Pa}_d \times u_i}{P \times L}$$

$$\frac{F_{scav}}{F_{prod}} = \frac{l \times L \times w_p \times ^{231}\text{Pa}_p}{P \times l \times h \times L} = \frac{w_p \times ^{231}\text{Pa}_p}{h \times P}$$

$\frac{F_{diff}}{F_{prod}}$ ,  $\frac{F_{adv}}{F_{prod}}$  and  $\frac{F_{scav}}{F_{prod}}$  are given in Tab.

Tableau 3-2 : Box-model parameters used and results

	$\gamma_n = 27.865 \text{ kg/m}^3$	$\gamma_n = 28.094 \text{ kg/m}^3$
L (m)	800000	500000
h (m)	1429	1205
P (fg/m <sup>3</sup> /y)	25	25
u <sub>i</sub> (m/s)	0.0030	0.0031
K <sub>i</sub> (m <sup>2</sup> /s)	1900	1900
w <sub>p</sub> (m/y)	990	340
$^{231}\text{Pa}_d$ (fg/m <sup>3</sup> )	2000	2100
$^{231}\text{Pa}_p$ (fg/m <sup>3</sup> )	15	18
$\frac{F_{adv}}{F_{prod}}$	946%	1642%
$\frac{F_{diff}}{F_{prod}}$	749%	2013%
$\frac{F_{scav}}{F_{prod}}$	41%	20%

Tableau 3-3 : Dissolved concentration of  $^{231}\text{Pa}$  from samples of the Bonus GoodHope cruise

Station	Depth (m)	$\theta$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Salinity	$\gamma^n$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	$^{231}\text{Pa}_d$ (fg/kg)	$^{231}\text{Pa}_{d-x}$ (fg/kg)	DSi ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$\text{O}_2$ ( $\mu\text{mol}/\text{kg}$ )	Water mass
<i>Station S1: 36.50°S, 13.10°E, 4923 m bottom depth</i>									
	29	20.785	35.617	25.0222	$0.19 \pm 0.03$	$0.19 \pm 0.03$	2	233	ICW
	198	12.364	35.014	26.53	$0.50 \pm 0.02$	$0.50 \pm 0.02$	3.07	223	ICW
	397	9.824	34.757	26.7918	$0.58 \pm 0.02$	$0.58 \pm 0.02$	6.55	230	ICW
	753	4.973	34.346	27.1602	$1.25 \pm 0.03$	$1.25 \pm 0.03$	27	198	i-AAIW
	3005	1.945	34.836	27.8444	$3.34 \pm 0.06$	$3.34 \pm 0.06$	63	227	SE-NADW
	3981	0.892	34.749	27.8506	$2.79 \pm 0.06$	$2.78 \pm 0.06$	134	218	AABW
	4565	0.716	34.733	27.8493	$2.86 \pm 0.04$	$2.85 \pm 0.04$	126.95	217	AABW
	4907	0.568	34.72	27.8481	$3.16 \pm 0.04$	$3.15 \pm 0.04$	127.2	219	AABW
<i>Station S2: 42.47°S, 08.93°E, 4070 m bottom depth</i>									
	20	12.951	34.521	26.0547	$0.23 \pm 0.01$	$0.23 \pm 0.01$	0.22	272	ICW
	124	9.083	34.482	26.7815	$0.46 \pm 0.02$	$0.46 \pm 0.02$	2.5	262	ICW
	292	6.654	34.267	27.0053	$0.61 \pm 0.02$	$0.61 \pm 0.02$	9.27	273	ICW/a-AAIW
	595	4.138	34.185	27.2829	$1.07 \pm 0.03$	$1.07 \pm 0.03$	18.56	254	a-AAIW
	1453	2.626	34.585	27.7945	$2.27 \pm 0.04$	$2.26 \pm 0.04$	61.2	181	UCDW
	4021	0.81	34.741	28.1961	$2.90 \pm 0.04$	$2.90 \pm 0.04$	109	219	AABW
<i>Station S3: 47.55°S, 04.37°E, 4480 m bottom depth</i>									
	40	6.32	33.733	26.5685	$0.36 \pm 0.03$	$0.36 \pm 0.03$	0.52	303	AASW
	124	4.029	33.867	27.0072	$0.51 \pm 0.03$	$0.51 \pm 0.03$	7.2	306	AASW
	248	3.633	34.101	27.2697	$0.69 \pm 0.03$	$0.69 \pm 0.03$	15	272	AASW/a-AAIW
	495	2.739	34.233	27.4888	$1.02 \pm 0.03$	$1.02 \pm 0.03$	30	229	a-AAIW
	742	2.591	34.407	27.6574	$1.43 \pm 0.03$	$1.43 \pm 0.03$	55	189	a-AAIW/UCDW
	1068	2.447	34.575	27.8099	$1.93 \pm 0.04$	$1.93 \pm 0.04$	70.5	175	A_UCDW
	1482	2.334	34.716	27.936	$2.36 \pm 0.06$	$2.36 \pm 0.06$	72.9	186	SW-NADW
	2003	1.971	34.771	28.0376	$2.68 \pm 0.07$	$2.68 \pm 0.07$	80.38	203	SW-NADW
	3052	0.955	34.731	28.1653	$2.75 \pm 0.05$	$2.75 \pm 0.05$	99.84	210	SW-NADW
	4299	0.415	34.695	28.2262	$1.67 \pm 0.04$	$1.66 \pm 0.04$	120.1	213	AABW
<i>Station S4: 51.85°S, 00.00°E, 2570 m bottom depth</i>									
	59	2.521	33.712	27.0277	$0.19 \pm 0.02$	$0.19 \pm 0.02$	22.8	330	AASW
	168	0.827	34.033	27.4838	$0.50 \pm 0.10$	$0.50 \pm 0.10$	42.94	281	WW (AASW)
	248	1.543	34.433	27.7832	$0.68 \pm 0.04$	$0.68 \pm 0.04$	77.39	199	WW/DP-UCDW
	327	1.811	34.548	27.8553	$0.89 \pm 0.05$	$0.89 \pm 0.05$	-	178	DP-UCDW
	416	1.874	34.627	27.9165	$1.05 \pm 0.06$	$1.05 \pm 0.06$	83	175	DP-UCDW
	416	1.874	34.627	27.9165	$1.36 \pm 0.07$	$1.36 \pm 0.07$	83	175	DP-UCDW
	742	1.702	34.704	28.012	$2.06 \pm 0.10$	$2.06 \pm 0.10$	91.7	186	LCDW
	1117	1.42	34.727	28.08	$2.23 \pm 0.11$	$2.23 \pm 0.11$	100.99	199	LCDW
	1678	0.755	34.704	28.171	$2.34 \pm 0.12$	$2.34 \pm 0.12$	117	207	LCDW/AABW
	2307	0.359	34.689	28.225	$2.84 \pm 0.13$	$2.84 \pm 0.13$	127.19	212	AABW
<i>Intercal: 52.98°S, 00.00°E, 2624 m bottom depth</i>									
	380	1.81	34.63	27.929	$1.54 \pm 0.04$	$1.54 \pm 0.04$	-	179	UCDW
	500	1.78	34.68	27.979	$1.79 \pm 0.04$	$1.79 \pm 0.04$	-	183	LCDW
	1000	1.22	34.71	28.094	$2.43 \pm 0.05$	$2.43 \pm 0.05$	-	201	LCDW
<i>Station S5: 57.55°S, 00.03°W, 3932 m bottom depth</i>									
	30	0.40	34.078	27.559	$0.71 \pm 0.03$	$0.71 \pm 0.03$	68.9	344	WW(AASW)
	134	-0.671	34.355	27.8713	$0.42 \pm 0.04$	$0.42 \pm 0.04$	81.92	292	WW' AASW)
	396	0.529	34.674	28.154	$1.84 \pm 0.03$	$1.84 \pm 0.03$	107.81	206	WDW
	692	0.422	34.685	28.202	$1.90 \pm 0.09$	$1.90 \pm 0.09$	113.73	201	WDW
	1185	0.154	34.677	28.2434	$2.29 \pm 0.01$	$2.29 \pm 0.01$	-	215	WDW/WSDW
	1776	-0.104	34.668	28.2872	$2.39 \pm 0.06$	$2.39 \pm 0.06$	132.22	225	WDW/WSDW
	2462	-0.346	34.66	28.332	$2.12 \pm 0.08$	$2.12 \pm 0.08$	123.67	235	WSDW
	3848	-0.632	34.65	28.385	$3.45 \pm 0.06$	$3.45 \pm 0.06$	-	248	WSDW/WSBW

Tableau 3-4 : Particulate  $^{231}\text{Pa}$  from Bonus GoodHope samples and the FTh/Pa measured from the particulate measurement and a linear interpolation over dissolved sample

Depth (m)	$^{231}\text{Pa}_p$ (fg/kg)	$^{232}\text{Th}_p$ (fg/kg)	$^{231}\text{Pa}_{p-x_s}$ (fg/kg)	BSi ( $\mu\text{g/kg}$ )	FTh/Pa
<i>Station S1</i>					
30	0.006 ±0.001	7.0 ±0.1	0.005 ±0.001	18.82	2.41 ±0.55
199	0.005 ±0.001	18.8 ±0.3	0.004 ±0.001		10.53 ±1.76
1242	0.017 ±0.003	32.3 ±0.7	0.016 ±0.003		26.55 ±4.19
2687	0.020 ±0.003	37.8 ±0.5	0.018 ±0.003		15.52 ±2.48
2732	0.015 ±0.002	17.3 ±0.5	0.015 ±0.002		27.41 ±7.89
4628	0.341 ±0.054	371 ±10	0.325 ±0.052		10.60 ±1.74
<i>Station S2</i>					
20	0.017 ±0.004	4.1 ±0.1	0.016 ±0.004	2.7	2.95 ±0.7
257	0.007 ±0.003	8.9 ±0.1	0.007 ±0.003		13.10 ±5.99
601	0.007 ±0.002	5.4 ±0.1	0.007 ±0.002		14.61 ±4.11
1426	0.010 ±0.004	9.1 ±0.1	0.010 ±0.004		37.63 ±16.25
1941	0.006 ±0.001	8.5 ±0.1	0.006 ±0.001		25.82 ±4.16
2859	0.014 ±0.002	8.9 ±0.1	0.013 ±0.002		23.07 ±5.24
3858	0.106 ±0.017	93.1 ±1.2	0.103 ±0.016		13.19 ±2.14
<i>Station S3</i>					
40	0.003 ±0.001	7.1 ±0.1	0.003 ±0.001	21.50	16.49 ±5.87
594	0.018 ±0.002	4.41 ±0.04	0.017 ±0.002	6.72	8.452 ±1.24
1058	0.020 ±0.003	5.1 ±0.1	0.020 ±0.003	3.36	12.41 ±1.72
1985	0.023 ±0.003	5.5 ±0.1	0.023 ±0.003		12.58 ±1.80
3025	0.027 ±0.004	8.0 ±0.1	0.026 ±0.004		12.53 ±2.11
4262	0.021 ±0.003	2.5 ±0.0	0.021 ±0.003		3.12 ±0.47
<i>Station S4</i>					
59	0.001 ±0.000	0.076 ±0.001	0.001 ±0.000	20.16	3.83 ±0.90
169	0.019 ±0.001	1.48 ±0.02	0.019 ±0.001	24.86	2.66 ±0.54
258	0.028 ±0.004	2.42 ±0.02	0.028 ±0.004	18.82	2.23 ±0.35
743	0.030 ±0.001	2.23 ±0.02	0.030 ±0.001	8.74	3.88 ±0.21
1119	0.019 ±0.000	2.82 ±0.03	0.019 ±0.000	9.41	4.67 ±0.26
1682	0.013 ±0.002	2.23 ±0.02	0.012 ±0.002	2.02	7.89 ±1.19
2273	0.082 ±0.011	6.07 ±0.06	0.082 ±0.011	7.39	3.63 ±0.52
2469	0.115 ±0.016	6.25 ±0.06	0.115 ±0.015		
<i>Station S5</i>					
30	0.027 ±0.004	2.23 ±0.01	0.027 ±0.004		
139	0.023 ±0.001	2.1 ±0.1	0.023 ±0.001	8.064	0.57 ±0.06
248	0.079 ±0.003	2.5 ±0.1	0.079 ±0.003	15.46	0.57 ±0.03
694	0.043 ±0.007	3.6 ±0.8	0.043 ±0.007	6.72	1.05 ±0.20
1784	0.031 ±0.003	4.0 ±0.4	0.031 ±0.003	3.36	1.81 ±0.20
2478	0.063 ±0.002	8.5 ±0.1	0.063 ±0.002	2.69	1.68 ±0.10
3172	0.089 ±0.003	11.6 ±0.2	0.089 ±0.003	2.69	1.58 ±0.08
3840	0.179 ±0.006	26.1 ±0.3	0.178 ±0.006		1.62 ±0.08

Tableau 3-5 : Major phases in filtered particles and Th and Pa partition coefficients for the bulk particulate matter and Pa partition coefficient estimated for pure opal.

station	depth (m)	Bsi (µg/kg)	CaCO <sub>3</sub> (µg/kg)	<sup>232</sup> Th (pg/kg)	POM (µg/kg)	SPM (µg/kg)	% Opal (g/g)	K <sub>d</sub> -bulk(Pa) ×10 <sup>6</sup> (g/g)	K <sub>d</sub> -bulk(Th) ×10 <sup>6</sup> (g/g)	K <sub>d</sub> -opal(Pa)* ×10 <sup>6</sup> (g/g)
1	25	18,82	33	6.96	26.7	79.2	24 %	0.378	0,536	-
2	70	2,69	19	6.49	45.6	67.9	4 %	0.741	1,803	1.62
3	41	21,50	55,2	7.06	75.4	152.8	14 %	0.062	0,757	-
3	600	6,72	5,7	4.41	7.4	20.2	33 %	0.719	5,848	0.59
3	1068	3,36	4,3	5.07	4.4	12.6	27 %	0.826	9,920	0.81
4	60	20,16	19	0.07	40	79.2	25 %	0.054	0,212	-
4	170	24,86	2,4	1.39	12.0	39.4	63 %	0.975	2,692	1.16
4	260	18,82	6,3	2.37	8.4	33.8	56 %	1.225	2,721	1.60
4	749	8,74	2,5	2.21	5.6	17.0	51 %	0.851	3,274	0.96
4	1128	9,41	2,5	2.76	6.0	18.1	52 %	0.474	2,243	0.23
4	1695	2,02	17	2.14	5.8	25.0	8 %	0.214	1,726	-
4	2305	7,39	12	6.06	5.7	25.7	29 %	1.125	4,029	1.80
5	140	8,06	6,4	2.09	20.2	34.9	23 %	1.578	0,881	4.55
5	250	15,46	2,1	2.42	6.5	24.3	64 %	2.279	1,315	3.17
5	700	6,72	3,1	3.48	9.5	19.7	34 %	1.153	1,199	2.00
5	1800	3,36	12,1	3.93	1.8	17.7	19 %	0.737	1,324	0.04
5	2500	2,69	58	8.31	3.0	64.5	4 %	0.460	0,768	-
5	3200	2,69	7	11.03	5.1	15.9	17 %	1.962	3,151	7.15

Bsi from Fripiat and al. 2011, POM estimated from the POC (Cavagna et al., 2013) and <sup>232</sup>Th from Roy-Barman and al. 2019

\* The K<sub>d</sub>-opal(<sup>231</sup>Pa) reported here are only ones with the opal contribution to the total partition is significant toward the other phases of the particulate matter

## Chapitre 4 : $^{227}\text{Ac}$ IN THE ATLANTIC SECTOR OF THE SOUTHERN OCEAN : INSIGHT ON THE DEEP VERTICAL EDDY DIFFUSION COEFFICIENT ACROSS THE ACC

---

### Résumé

Le protocole développé et décrit au chapitre 2 a permis les mesures du  $^{231}\text{Pa}$  dans les échantillons de la campagne Bonus GoodHope (chapitre 3), mais il est surtout pensé pour la mesure du  $^{227}\text{Ac}$ . L'actinium est l'un des éléments les moins étudiés de l'océan, car le développement de la mesure a longtemps été ralenti par les concentrations extrêmement faibles dans l'océan. A ce jour, les concentrations d'actinium n'ont pas encore été estimées dans tous les océans. Les très faibles concentrations dans l'océan Atlantique Nord (Le Roy et al., 2019) sont probablement le fait d'un export du  $^{231}\text{Pa}$  dissous vers l'océan Austral, réduisant la production d'actinium depuis les sédiments, hormis dans les panaches hydrothermaux (Kipp et al., 2015). En revanche, les concentrations attendues dans l'océan Austral sont beaucoup plus fortes, car il est la zone principale du scavenging du  $^{231}\text{Pa}$  à cause de la production forte d'opale par les diatomées. Le gyre de Weddell, qui a été décrit comme un piège double pour le Pa, est actuellement la zone présentant la concentration d'actinium la plus forte, mesurée de l'océan global (Geibert et al., 2002; Geibert and Vöge, 2008).

Avec les mesures des échantillons de la section Bonus GoodHope, on s'attend donc à des concentrations d'actinium relativement importantes, d'autant que la section s'étend de la marge Africaine, où un effet de marge peut être attendu, jusqu'à la limite nord de le Gyre de Weddell, en passant par au-dessus de la dorsale océanique. Entre les effets de marges, l'impact de la dorsale océanique ainsi que de la remontée des isopycnes, on peut s'attendre également à ce que le flux diffusif vertical depuis le sédiment soit particulièrement important tout au long de la section. Il faut cependant garder à l'esprit que ce sont des échantillons d'archives destinés initialement à la mesure du protactinium, induisant une résolution verticale non-optimal pour les processus que l'on souhaite étudier.

L'excès de  $^{227}\text{Ac}$  par rapport à  $^{231}\text{Pa}$  dans la colonne d'eau est produit par la diffusion de  $^{227}\text{Ac}$  depuis les sédiments profonds, ce qui permet d'estimer le coefficient moyen de diffusion turbulente ( $K_z$ ). Le long de la section,  $K_z$  varie entre 1  $\text{cm}^2/\text{s}$  au-dessus de la dorsale médio-océanique à 14  $\text{cm}^2/\text{s}$  au

stations contraintes par la topographie de la marge africaine. Le mélange le long des surfaces isopycnales entre le gyre de Weddell et l'ACC est principalement contraint par la diffusion isopycnale à cause du fort gradient de concentration entre les eaux riches en Ac de la mer de Weddell et les eaux pauvres en Ac de l'ACC. Nous décrivons la distribution verticale de  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{231}\text{Pa}$  et  $^{230}\text{Th}$  dans le gyre de Weddell avec un modèle 1D vertical de scavenging-diffusion-advection, en utilisant  $K_z = 30 \text{ cm}^2/\text{s}$  et une vitesse d'advection vertical de 150 m/a.

Enfin nous proposons une application rapide de la valeur de  $K_z$  estimée près de la marge africaine, pour décrire la distribution verticale de la concentration et de la signature isotopique du Nd sous l'influence des effets antagonistes du scavenging et de la remobilisation par le mélange turbulent depuis les sédiments. Ce modèle apporte une contribution à la résolution du « paradoxe du Nd » en renforçant l'influence du mélange aux marges sur le bilan total du Nd de l'océan.

# $^{227}\text{Ac}$ in the East Atlantic sector of the Southern Ocean : implication for vertical eddy diffusion coefficient and upwelling (*in prep.*)

M.Levier<sup>1\*</sup>, M.Roy-Barman<sup>1</sup>, L.Foliot<sup>1</sup>, A.Dapoigny<sup>1</sup>, F.Lacan<sup>2</sup>

1 Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), Gif-sur-Yvette, France

2 Laboratoire d'Etude de Géophysique et Océanographie Spatiale (LEGOS), Toulouse, France

\*corresponding author

Abstract :

$^{227}\text{Ac}$  (half-life = 22.8 y) concentrations were analyzed by isotope dilution and MC-ICPMS in particulate and dissolved phases from the BONUS GoodHope (BGH) IPY-GEOTRACES cruise samples, in the SE Atlantic sector of the Southern Ocean (36°S-13°E to 57°S-0°, Feb.–Mar. 2008). The excess of  $^{227}\text{Ac}$  relative to  $^{231}\text{Pa}$  is produced by  $^{227}\text{Ac}$  diffusion from deep sediments, which allows to estimate the mean vertical eddy diffusion coefficient ( $K_z$ ). Along the section,  $K_z$  ranged from about 1 cm<sup>2</sup>/s over the mid-ocean ridge to 14 cm<sup>2</sup>/s at stations constrained by the topographic effect of the African margin. The mixing along the isopycnal surface between the Weddell gyre and the ACC is mainly constrained by the isopycnal diffusion due to a strong gradient between the actinium rich waters of the Weddell sea and the Ac poor waters in intermediate waters. We describe the vertical distribution of  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{230}\text{Th}$  in the Weddell gyre station with a 1D vertical scavenging-diffusion-advection model, using a  $K_z = 30$  cm<sup>2</sup>/s and a vertical advection speed of 150 m/y. The antagonistic effects of scavenging and diffusion fluxes are especially important in boundary areas, and need to be considered to study boundary exchange of tracers, like Nd concentration and isotopic signature.



## 1. Introduction

Ocean mixing plays an essential role for dispersing carbon, oxygen and other biogeochemical tracers throughout the entire ocean. Despite its huge impact of the ocean circulation and biogeochemical cycles, vertical mixing is still poorly constrained, particularly in Southern Ocean (de Lavergne et al., 2020) where isopycnal surfaces are tilted enhancing the upwelling of deep waters toward shallow waters. Besides, the turbulent vertical mixing in the ocean is closely related to internal waves (Munk and Wunsch, 1998; Polzin et al., 1997) produced by the interaction of the currents with the topography of the ocean (Friedrich et al., 2011; Goudsmit et al., 1997; Liang and Thurnherr, 2012; Nikurashin and Ferrari, 2010a).

The deep vertical mixing is represented by the vertical eddy diffusion coefficient ( $K_z$ ) in global circulation model. The estimation of  $K_z$  can be derived from the measurement of density microstructures by CTD profiler (Osborn, 1980; Shih et al., 2005) or density fine-structures by LADCP (Huussen et al., 2012; Kunze et al., 2006). It can also be estimated from the diffusion plume of an injected artificial tracer at a given isopycnal surface (Ledwell et al., 1993; Watson et al., 1991). Another method to estimate the  $K_z$  is to study the disequilibrium in natural radionuclide decay chains. A radioactive and insoluble radionuclide accumulates in deep sediments and decays into a soluble daughter radionuclide that diffuses into the bottom water and then becomes a chronometer of vertical mixing in bottom water.

Actinium 227 ( $^{227}\text{Ac}$ ) is a radioactive isotope (half-life = 21.7y) daughter of protactinium 231 ( $^{231}\text{Pa}$ ) in the uranium 235 decay chain. Protactinium is a particle reactive element, enriched in the marine sediment. The  $^{231}\text{Pa}$  fixed in the sediment decay in  $^{227}\text{Ac}$ , so the main source of  $^{227}\text{Ac}$  to seawater is the diffusion from the bottom sediment. This unique source to the deep ocean allows to use the  $^{227}\text{Ac}$  as a good tracer of the deep vertical mixing, integrated on a decadal scale (Geibert et al., 2002; Nozaki, 1993, 1984). In addition,  $^{231}\text{Pa}$  has a strong affinity to biogenic opal (Chase et al., 2002; Gdaniec et al., 2020; Lin et al., 2014), which is the main phase constituting the Southern Ocean particles (DeMaster, 1981; Yu et al., 1996). This strong  $^{231}\text{Pa}$  flux toward the sediment produces a strong  $^{227}\text{Ac}$  signal in the bottom water of the Southern Ocean (Geibert et al., 2002; Geibert and Vöge, 2008).

Although  $^{227}\text{Ac}$  is a potential good tracer of the deep vertical mixing, until today it was not widely used due to its extremely low concentration, ranging from less than 0.1 ag/kg to 40 ag/kg ( $1 \text{ dpm/m}^3 = 6.23 \text{ ag/kg}$  and  $1 \text{ ag} = 10^{-18} \text{ g}$ ) (Geibert et al., 2002, 2008; Geibert and Vöge, 2008; Kipp et al., 2015; Koch-Larrouy et al., 2015; Le Roy et al., 2019; Nozaki, 1984, 1993). The recent development

of  $^{227}\text{Ac}$  analysis by isotopic dilution and mass spectrometry allows to determine very low levels of  $^{227}\text{Ac}$  with a good reliability on 10L of seawater (Levier et al., 2021).

The aim of this study is to measure the concentration of  $^{227}\text{Ac}$  seawater from the Southeast Atlantic sector of the Austral Ocean, on archive samples from the Bonus GoodHope cruise with this new analytical. From the  $^{227}\text{Ac}$  distribution measured in the water column, we aim at determining the meridional distribution of the apparent vertical eddy diffusion. We are going to discuss the processes that drive the distribution of this apparent  $K_z$  across the Southern Ocean and the effect of the meridian transport of  $^{227}\text{Ac}$ . We are also going to investigate the best way to represent the isopycnal transport of  $^{227}\text{Ac}$ .

## 2. Material and methods

### 2.1. Hydrology

The main water masses and currents constituting the study area were described in details elsewhere (Abadie et al., 2017; Bown et al., 2011; Chever et al., 2010; Garcia-Solsona et al., 2014). Three main hydrological and circulation regimes characterize the studied area (Figure 4-1): the Subtropical domain (Station S1), the Antarctic Circumpolar Current (ACC; S2 to S4) and the Weddell Sea Gyre (S5). The subtropical domain is bounded to the south by the subtropical front (STF), which was located around 41°S-42°S, north of S2. The ACC domain, incorporating the Sub-Antarctic Front (SAF; ~45°S) and the Polar Front (PF; ~50°S), is bounded to the south by the southern ACC boundary (Sby). From the Sby to Antarctica, water circulation is dominated by the cyclonic Weddell Gyre (WG; S5) (Roy-Barman et al., 2019).

Water mass transport along the BGH section is mainly zonal. In the subtropical domain (station S1), it is dominated by the westward flowing Agulhas Current in the upper water column ( $z < 1500$  m) and at depth by the eastward transport of SE-NADW and AABW which has encountered a topographic dead-end in the Cape Basin (Sokolov and Rintoul, 2009). Stations S2 to S4 are located within the Antarctic Circumpolar Current, flowing eastward throughout the water column with SW-NADW in deep water and an AABW near the seafloor. Finally, the cyclonic Weddell gyre is mainly constrained by topographic boundaries (Ryan et al., 2016) with an opening to the ACC on the eastern part of gyre which enable the mixing of water masses, (Gouretski and Danilov, 1993; Schröder and Fahrbach, 1999). The Circumpolar Deep Water (CDW) inflowing the Weddell Gyre, is called Warm Deep Water (WDW). It circulates from the East to the West in the southern part of the Weddell Gyre

by upwelling into shallower waters (Rutgers van der Loeff and Berger, 1993; Vernet et al., 2019). By cooling and brine rejection during winter in the south-west part of the gyre, the cold Weddell Sea Deep Water (WSDW) and Weddell Sea Bottom Water (WSBW) are formed (Figure 4-11). These newly formed deep waters flow northward, following the cyclonic gyre circulation (Nicholls et al., 2009). A significant fraction of the WSDW is exported to the North and mixes with the ACC at the Scotia Ridge (fig ES1). The remaining fraction flows toward the northeast of the Weddell Gyre, where the station S5 is located. These water masses partly recirculate southward and mix with the Circumpolar Deep Water incoming (Deacon, 1979; Gouretski and Danilov, 1993). Water masses from the center of the gyre are trapped with an oxygen age signature of several decades (Levier et al. in prep, Chapter 4).

The BGH section is approximately perpendicular to the eastward dominant flows, so BGH stations should not be seen as hydrologically connected, and may not influence each other. However, superimposed on the vigorous zonal circulation, slower meridional transports are noted on meridional sections of salinity, temperature or nutrients. These sections show a northward transport of AAIW and AABW, and southward transport of NADW (Abadie et al., 2017; Roy-Barman et al., 2019). This meridional transport may result from a residual circulation in which lateral eddy fluxes largely balance the wind-driven circulation (Marshall and Speer, 2012).

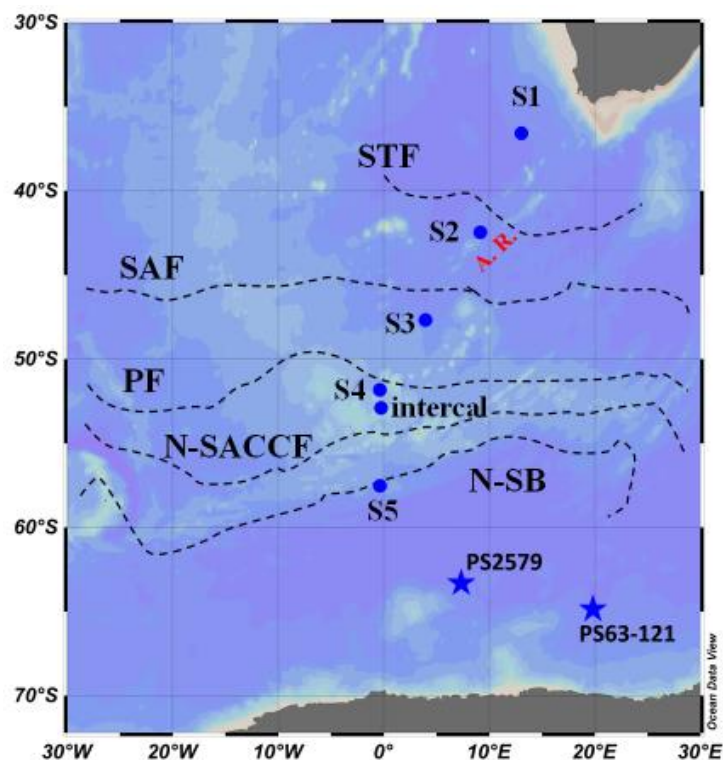


Figure 4-1 : Map of the station from the Bonus Goodhope cruise, with the location of the hydrological front across the ACC. Stations where  $^{227}\text{Ac}$  was measured in Weddell gyre are located with a star symbol

## 2.2. Sampling

The BONUS GoodHope cruise was performed from February 8th 2008 to March 17th 2008, during the late austral summer, on board Marion-Dufresne II Vessel. The transect was made from 34°S 19°E to 51°S 0°W and along the Greenwich meridian from 51°S to 58°S. Five seawater profiles were sampled (S1-S5 stations) for both dissolved and particulate  $^{231}\text{Pa}$  at 3 depths and 3 depths at an intercalibration station were collected for dissolved fraction analysis (Levier et al., in prep, Chapter 4). Seawater samples were collected with Niskin bottles equipped with Teflon coated string mounted on rosette, with a CTD sensor. Challenger Oceanic in situ pumps (ISP) were used to filter large seawater volumes through SUPOR filters (pore size: 0.45  $\mu\text{m}$ , filter diameter: 293 mm). Typically, seawater volumes ranging from 200 L to 1000 L were filtered.

## 2.3. Analytical procedure

### 2.3.1. Filtered seawater

Ten liters of filtered seawater (Nuclepore, 90mm diameter, 0.4 $\mu\text{m}$  pore size) were acidified at pH = 2 with Suprapur HCl on board. Samples were processed in a clean lab for the simultaneous extraction of  $^{227}\text{Ac}$  and  $^{231}\text{Pa}$ , as describe in Levier et al. (2021). To summarize, samples were spiked with  $^{225}\text{Ac}$ , previously milked from  $^{229}\text{Th}$  stock on 1mL of TODGA resin (Levier et al., 2021). Actinium and protactinium isotopes were preconcentrated using manganese oxides co-precipitation (Ghaleb et al., 2004; Rutgers van der Loeff and Moore, 1999). The precipitate was recovered on Nucleopore<sup>TM</sup> filter (diameter 142mm, 0.45  $\mu\text{m}$  pore size). The precipitate was dissolved in a bath of 6 M HCl with 100  $\mu\text{L}$  of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and 100  $\mu\text{L}$  of 27 M HF during 30min. The filter was then rinsed with 6M HCl. After evaporation of the dissolution bath, the residue was dissolved in 0.5 mL of 9 M HCl and loaded on an anion-exchange column (AG1-X8 resin, 200-400 mesh,  $\varnothing=0.67\text{cm}$ ,  $h=7\text{cm}$ ). Ac isotopes were directly eluted with 10mL of 9M HCl, at the same time of REEs and Ra isotopes. The protactinium isotopes were eluted after by adding 10mL of 9 M HCl + 0.26M HF. The elution fraction containing actinium isotopes was evaporated on a hotplate and the residue was dissolved with 0.5mL of 0.1M HCl. This fraction was loaded on another anion-exchange column (AG1-X8 resin, 200-400 mesh,  $\varnothing=0.67\text{cm}$ ,  $h=7\text{cm}$ ) to purify the Ac from some interfering element (Re, Bi). This column was repeated a second time on a volume reduced by half of resin to remove enough Re from the samples. The fraction was dried and the residue was dissolved in 0.5mL of 4M  $\text{HNO}_3$ . The fraction was loaded on a column filled with an extraction resin (TODGA, grain size= 50-100  $\mu\text{m}$ ,  $\varnothing=0.67\text{cm}$ ,  $h=3\text{cm}$ ), previously washed with 20mL of 0.1M HCl. 15mL of 4M  $\text{HNO}_3$  was loaded to elute the Ra isotopes,

followed by 30mL 10M HNO<sub>3</sub> to elute the purified actinium isotopes. This fraction was subsampled to make a pre-analysis to check the possible occurrence of isobaric interferences on actinium isotope masses at the MC-ICPMS. In such a case, a second purification on TODGA column was performed. Lastly, the purified actinium fraction was evaporated, dissolved in 1 mL 1M HNO<sub>3</sub> + 0.01M HF and filtered at 0.45µm to remove any residual resin grain size during the MC-ICPMS analysis.

### 2.3.2. Particles samples

Particulate samples were processed for Th and Pa isotopes several years before it was possible to imagine analyzing <sup>227</sup>Ac by ID and mass spectrometry (Roy-Barman et al., 2019). Therefore, the protocol was not initially optimized for <sup>227</sup>Ac measurements. Filters from the *in situ* pumps were cut into pieces using ceramic scissors. Several leaching steps were necessary to recover Th and REE without attacking the filters. Filter pieces were first leached with 200 mL of 6N HCl and 1.5 mL of 24-25N HF in a 300 mL Teflon beaker for 2 days at 75°C. The filter pieces were removed from the leaching solution and rinsed with a MQ water squeeze bottle over the leaching beaker. The filter pieces were saved apart. The leaching and rinsing solutions were evaporated down to ~10 mL and transferred into a 30 mL Teflon beaker. Then, the filter pieces were leached a second time with 150 mL of 7N HNO<sub>3</sub> and 0.05 mL of 29N HF for 2 days at 75°C. The filter pieces were removed from the leaching solution and rinsed with MQ water that was again recovered into the leaching beaker. After evaporation to a few mL, this solution was added to the first leaching/rinsing solution. The 300 mL Teflon beaker was rinsed in warm diluted HNO<sub>3</sub> to remove any particle sticking on the beaker walls and the resulting solution was also added to the 30 mL beaker. The resulting solution was then spiked with <sup>233</sup>Pa and <sup>225</sup>Ac, dried and dissolved again in a solution with 4 mL of 14N HNO<sub>3</sub> and 1 mL of 12N HCl. After 1 night on a hot plate, the solution was dried and the residue was dissolved again in 10 ml of 1N HNO<sub>3</sub>. Since filters were not rinsed immediately after filtration with distilled water on board, it was preferable to remove the salt before the column chemistry. Therefore, 40µL of a Fe solution (60 mg/g) were added. After 1h-heating, Fe was precipitated by raising the pH to about 8 with NH<sub>3</sub>. The Fe precipitate (that coprecipitates Th, Pa, REE and Ac) was separated by centrifugation and rinsed several times. Finally, it was dissolved in 0.25 ml of 8N HNO<sub>3</sub>, ready for loading on an anionic column. Th and Pa isotopes were separated from Fe by ion exchange chromatography on a small volume (0.5 ml) column of AG1X8 (200-400 mesh) resin (Gdaniec et al., 2018, adapted from Jeandel et al., 2011). <sup>227</sup>Ac was likely eluted at the same time as Fe and REEs on the column in a “Fe fraction” initially saved for a future Nd isotope analysis (Danon, 1958).

After several years of storage in a fridge, the Fe fraction was dried up and dissolved in 9M HCl and spiked with  $^{225}\text{Ac}$  previously milked from  $^{229}\text{Th}$  fixed on a TODGA resin column. The following purification of Ac isotopes was derived from the chemical purification from Levier et al. (2021). The sample separated from eventual residual Pa from the first chemistry in 2014, on an ion exchange chromatography column AG1X8 (200-400 mesh) resin by eluted Ac isotopes with 9M HCl, followed by the elution of residual Pa with 9M HCl + 0.26M HF, analyzed for a subsequent age correction. The fraction with Ac isotopes was purified from Re and Bi by ion exchange chromatography column of AG1X8 (200-400 mesh) resin twice times. The Ac isotopes were finally purified on extraction chromatography column of TODGA (grain size = 50-100 $\mu\text{m}$ ,  $\phi=0.67\text{cm}$ ,  $h=3\text{cm}$ ) by eluting successively: alkaline earth metals with 8 mL of 1M HCl, Ac isotopes with 20mL of 10M  $\text{HNO}_3$  and finally REEs with 0.05M HCl. Ac isotopes fraction was dried and dissolved in 1M  $\text{HNO}_3$  +0.01M HF, for mass spectrometry analyzes. A supplementary DGA column was done after a pre-analyze on 10% of the solution by MC-ICPMS to check the abundance of residual interfering elements.

#### 2.4. Mass spectrometry

The analyses were carried out on a ThermoScientific Neptune<sup>plus</sup> Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS), equipped with a jet interface and a desolvating system Apex  $\Omega$  HF. The acquisition parameters were given in Levier et al. (2021). The detection limit was about 5 ag/g input in the instrument for non-interfered actinium isotopes.

\*samples from station S3 and intercal suffered from a bad purification with a sticky interference, that enhanced the signal measured on masses 225 and 227 which increased all along the batch measurement. Therefore, the analyses were done on only the 20% of the residual solution of the first measurement batch after an extra DGA column purification. The concentration measured are reported here but not exploited due to a low confidence in these values, reflected by their large uncertainties.

\* Samples from station S4 suffered from a delay for the mass spectrometry analysis due to a 3 weeks mass spectrometer breakdown. Samples from this station lost more than 75% of the  $^{225}\text{Ac}$  expected for the measurement, which enhanced the resulting uncertainty for this samples.

## 2.5. Age corrections

### 2.5.1. Dissolved samples

Filtered seawater was stored for over 10 years before the  $^{227}\text{Ac}$  analyze. So, we corrected dissolved samples from  $^{227}\text{Ac}$  decay and  $^{235}\text{U}$ - $^{231}\text{Pa}$  ingrowths from the on-board sampling day and the  $^{227}\text{Ac}$ - $^{231}\text{Pa}$  chemical separation date with the Bateman equation (1912):

$$N_{Ac}^0 = e^{t\lambda_{Ac}} \times (N_{Ac}^t - N_U^0 \times \lambda_{Pa} \lambda_U \times \left( \frac{e^{-t\lambda_U}}{(\lambda_{Ac}-\lambda_U)(\lambda_{Pa}-\lambda_U)} + \frac{e^{-t\lambda_{Pa}}}{(\lambda_{Ac}-\lambda_{Pa})(\lambda_U-\lambda_{Pa})} + \frac{e^{-t\lambda_{Ac}}}{(\lambda_{Pa}-\lambda_{Ac})(\lambda_U-\lambda_{Ac})} \right) - \frac{\lambda_{Pa}}{\lambda_{Ac}-\lambda_{Pa}} \times N_{Pa}^0 \times (e^{-t\lambda_{Pa}} - e^{-t\lambda_{Ac}})) \quad (4.1)$$

Where N is the atom concentration of the different isotopes ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{227}\text{Ac}$  and  $^{231}\text{Pa}$ ) at the sampling time (0) and chemistry time (t), and  $\lambda$  the constant decay of the different isotopes. The  $^{231}\text{Pa}$  concentrations were determined on same samples as  $^{227}\text{Ac}$  (Levier et al., *in prep.*). The  $^{235}\text{U}$  concentration at sampling time was estimated from the salinity measured *in situ* (Owens et al., 2011) and the natural abundance of  $^{235}\text{U}$  as uranium isotopes ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) = 1/137.88 mol/mol (Condon et al., 2010).

### 2.5.2. Particles samples

The measured particulate concentration was corrected in stepwise:

- First, we correct the measured concentration for  $^{227}\text{Ac}$  decay and regrowth from  $^{231}\text{Pa}$  between the first chemical separation in June 2014 and the second one in June 2021. We applied the Bateman equation, but we neglected the  $^{235}\text{U}$  contribution due to the usually low uranium concentrations of marine particles :

$$N_{Ac}^{t1} = e^{\Delta t1\lambda_{Ac}} \times \left( N_{Ac}^{t2} - \frac{\lambda_{Pa}}{\lambda_{Ac}-\lambda_{Pa}} \times N_{Pa}^{t1} \times (e^{-\Delta t1\lambda_{Pa}} - e^{-\Delta t1\lambda_{Ac}}) \right) \quad (4.2)$$

Where t1 and t2 represent the date of the first (in 2014) and of the second chemistry (in 2021) respectively, with  $\Delta t1 = t2 - t1$ . So,  $N_{Ac}^{t2}$  is the measured concentration, and  $N_{Pa}^{t1}$  the Pa concentration of in the Fe(+REE+Ac) fraction after the 2014 chemistry. In 2014, the Pa yield in the Pa fraction appeared to be variable and sometime low, raising the possibility that some Pa leaked in the Fe(+REE+Ac) fraction (chapter 4). Therefore, we very conservatively assumed that Pa in the

Fe(+REE+Ac) fraction  $^{231}\text{Pa}$  was  $N_{Pa}^{t1} = N_{Pa}^{t0}/2 \pm N_{Pa}^{t0}/2$ , where  $N_{Pa}^{t0}$  is the Pa content of the particulate sample reported in chapter 3 (Levier et al. 2022).

- Second, we corrected the 2014 concentration from the chemical yield on the AG1x8, eluted with the Fe fraction. This chemical yield is extrapolated from the one observed on REEs (Arraes-Mescoff et al., 2001), that assumed to have an analog behavior on this resin : yield = 75%  $\pm$  25% (Danon, 1958).
- Last, the concentration was corrected from the time spent between the sampling, in February 2008 ( $t_0$ ), and the first chemical separation ( $t_1$ ) with  $\Delta t_2 = t_1 - t_0$ . We applied the Bateman equation but with  $N_{Pa}^{t0}$  the initial concentration of  $^{231}\text{Pa}$  in the filtered particles (chapter 4, Levier et al. 2022) :

$$N_{Ac}^0 = e^{\Delta t_2 \lambda_{Ac}} \times \left( N_{Ac}^{t1} - \frac{\lambda_{Pa}}{\lambda_{Ac} - \lambda_{Pa}} \times N_{Pa}^0 \times (e^{-\Delta t_2 \lambda_{Pa}} - e^{-\Delta t_2 \lambda_{Ac}}) \right) \quad (4.3)$$

By combining correction (4.2) and (4.3) with the chemical yield of REE on the chromatographic column, we have a unique correction equation:

$$N_{Ac}^0 = e^{\Delta t_2 \lambda_{Ac}} \times \left( \frac{1}{\text{yield}} \times e^{\Delta t_1 \lambda_{Ac}} \times \left( N_{Ac}^t - \frac{\lambda_{Pa}}{\lambda_{Ac} - \lambda_{Pa}} \times N_{Pa}^{t1} \times (e^{-\Delta t_1 \lambda_{Pa}} - e^{-\Delta t_1 \lambda_{Ac}}) \right) - \frac{\lambda_{Pa}}{\lambda_{Ac} - \lambda_{Pa}} \times N_{Pa}^0 \times (e^{-\Delta t_2 \lambda_{Pa}} - e^{-\Delta t_2 \lambda_{Ac}}) \right) \quad (4.4)$$

### 3. Results

#### 3.1. Dissolved fraction

$^{227}\text{Ac}$  concentrations dissolved in seawater ranged from about  $0.27 \pm 0.34$  ag/kg in shallow waters of station S1 to  $9.55 \pm 1.42$  ag/kg in bottom water of the station S5 (fig XX). The  $^{227}\text{Ac}$  profiles generally show a decrease of the concentration from the bottom waters to shallow waters.



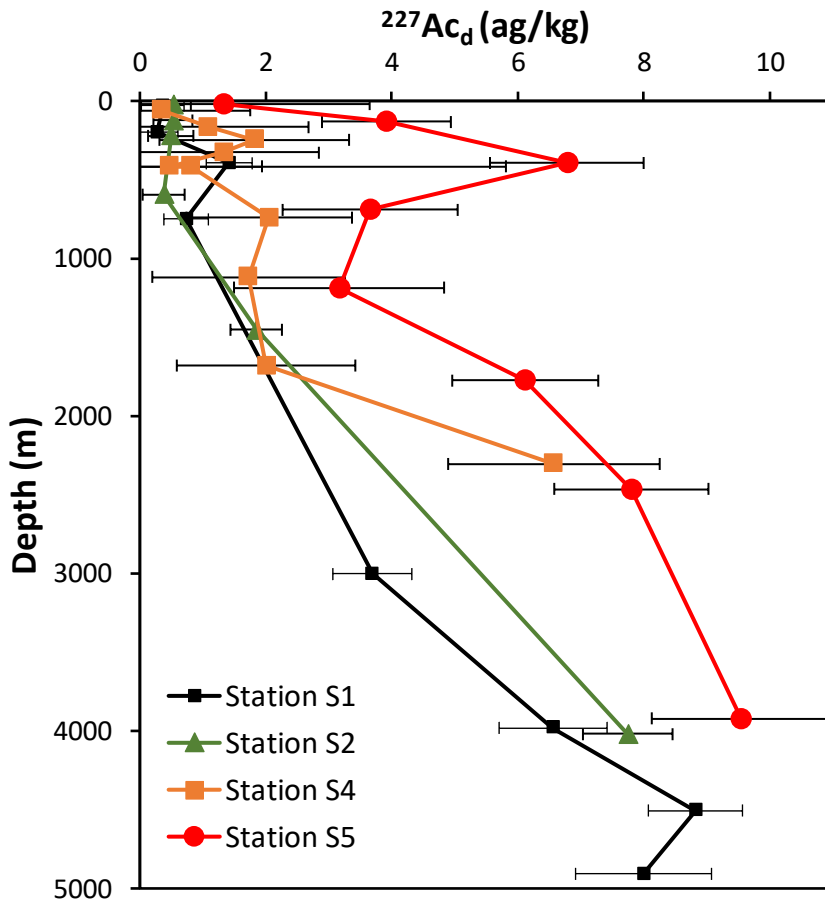


Figure 4-2 : Dissolved profile of  $^{227}\text{Ac}$  measured across the ACC. The uncertainties are expressed in  $2\sigma_n$ , station S1 (black), S2 (green), S4 (orange), S5 (red). Station 3 is omitted due to doubts on the analyses (see text).

The  $^{227}\text{Ac}_{xs}$  is the concentration of actinium unsupported by the *in situ* production by  $^{231}\text{Pa}$  decay as follow:

$$^{227}\text{Ac}_{xs} = ^{227}\text{Ac}_m - ^{231}\text{Pa}_m \times \frac{M_{Ac}}{M_{Pa}} \times \frac{\lambda_{Pa}}{\lambda_{Ac}} \times 1000 \quad (4.5)$$

Where  $^{227}\text{Ac}$  is expressed in ag/kg,  $^{231}\text{Pa}$  is expressed in fg/kg,  $M_{Ac}$  and  $M_{Pa}$  respectively the molar mass of  $^{227}\text{Ac}$  and  $^{231}\text{Pa}$ . Except at the station S5,  $^{227}\text{Ac}_{xs}$  concentration at depth shallower than 1500m are not significantly different from 0 (Tableau 4-1), reflecting that the  $^{227}\text{Ac}$  produced in the seafloor stays in the deep layers of the water columns.

Tableau 4-1 : Dissolved  $^{227}\text{Ac}$  and  $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$  concentrations along the Bonus GoodHope section. Dissolved  $^{231}\text{Pa}$  from chapitre 3. All uncertainties are expressed in  $2\sigma_n$

Station	Depth (m)	$\theta$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Salinity	$\gamma^n$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	$^{227}\text{Ac}_d$ (ag/kg)	$^{231}\text{Pa}_d$ (fg/kg)	$^{227}\text{Ac}_{d-\text{xs}}$ (ag/kg)	Water mass
<i>Station S1: 36.50°S, 13.10°E, 4923 m bottom depth</i>								
	29	20.785	35.617	25.0222	0.36±0.34	0.19 ± 0.03	0.24 ±0.36	ICW
	198	12.364	35.014	26.53	0.27±0.33	0.50 ± 0.02	0* ±0.35	ICW
	397	9.824	34.757	26.7918	1.42±0.36	0.58 ± 0.02	1.04 ±0.37	ICW
	753	4.973	34.346	27.1602	0.73±0.35	1.25 ± 0.03	0* ±0.35	i-AAIW
	3005	1.945	34.836	27.8444	3.69±0.63	3.34 ± 0.06	1.50 ±0.67	SE-NADW
	3981	0.892	34.749	27.8506	6.56±0.86	2.79 ± 0.06	4.73 ±0.90	AABW
	4565	0.716	34.733	27.8493	8.82±0.75	2.86 ± 0.04	6.94 ±0.78	AABW
	4907	0.568	34.72	27.8481	7.99±1.08	3.16 ± 0.04	5.92 ±1.11	AABW
<i>Station S2: 42.47°S, 08.93°E, 4070 m bottom depth</i>								
	20	12.951	34.521	26.0547	0.53±0.28	0.23 ± 0.01	0.38 ±0.29	ICW
	124	9.083	34.482	26.7815	0.52±0.31	0.46 ± 0.02	0.22 ±0.32	ICW
	292	6.654	34.267	27.0053	0.49±0.36	0.61 ± 0.02	0.09 ±0.37	ICW/a-AAIW
	595	4.138	34.185	27.2829	0.38±0.33	1.07 ± 0.03	0* ±0.35	a-AAIW
	1453	2.626	34.585	27.7945	1.85±0.41	2.27 ± 0.04	0.36 ±0.44	UCDW
	4021	0.81	34.741	28.1961	7.74±0.71	2.90 ± 0.04	5.84 ±0.74	AABW
<i>Station S3: 47.55°S, 04.37°E, 4480 m bottom depth</i>								
	40	6.32	33.733	26.5685	2.95±1.06**	0.36 ± 0.03	2.77 ±1.18	AASW
	124	4.029	33.867	27.0072	6.79±3.22**	0.51 ± 0.03	6.48 ±3.35	AASW
	248	3.633	34.101	27.2697	3.19±1.21**	0.69 ± 0.03	2.78 ±1.35	AASW/a-AAIW
	495	2.739	34.233	27.4888	4.04±1.15**	1.02 ± 0.03	3.21 ±1.29	a-AAIW
	742	2.591	34.407	27.6574	0.58±1.23**	1.43 ± 0.03	0* ±1.38	a-AAIW/UCDW
	1068	2.447	34.575	27.8099	0.36±1.27**	1.93 ± 0.04	0* ±1.46	A_UCDW
	1482	2.334	34.716	27.936	<LD	2.36 ± 0.06	0*	SW-NADW
	2003	1.971	34.771	28.0376	1.10±1.63**	2.68 ± 0.07	0* ±1.84	SW-NADW
	3052	0.955	34.731	28.1653	0.67±1.29**	2.75 ± 0.05	0* ±1.46	SW-NADW
	4299	0.415	34.695	28.2262	0.29±1.33**	1.67 ± 0.04	0* ±1.46	AABW
<i>Station S4: 51.85°S, 00.00°E, 2570 m bottom depth</i>								
	59	2.521	33.712	27.0277	0.34±1.42	0.19 ± 0.02	0.21 ±1.43	AASW
	168	0.827	34.033	27.4838	1.09±1.59	0.50 ± 0.10	0.76 ±1.65	WW (AASW)
	248	1.543	34.433	27.7832	1.82±1.50	0.68 ± 0.04	1.37 ±1.53	WW/DP-UCDW
	327	1.811	34.548	27.8553	1.33±1.51	0.89 ± 0.05	0.74 ±1.54	DP-UCDW
	416	1.874	34.627	27.9165	0.48±1.46	1.05 ± 0.06	0* ±1.49	DP-UCDW
	416	1.874	34.627	27.9165	0.81±1.50	1.36 ± 0.07	0* ±1.50	DP-UCDW
	742	1.702	34.704	28.012	2.05±1.31	2.06 ± 0.10	0.7 ±1.38	LCDW
	1117	1.42	34.727	28.08	1.73±1.53	2.23 ± 0.11	0.26 ±1.60	LCDW
	1678	0.755	34.704	28.171	2.00±1.42	2.34 ± 0.12	0.47 ±1.49	LCDW/AABW
	2307	0.359	34.689	28.225	6.57±1.68	2.84 ± 0.13	4.71 ±1.76	AABW
<i>Intercal : 52.98°S, 00.00°E, 2624 m bottom depth</i>								
	380	1.81	34.63	27.929	0.45±1.29**	1.54 ± 0.04	0* ±1.3	UCDW
	500	1.78	34.68	27.979	0.73±1.35**	1.79 ± 0.04	0* ±1.4	LCDW
	1000	1.22	34.71	28.094	1.62±1.26**	2.43 ± 0.05	0* ±1.3	LCDW
<i>Station S5: 57.55°S, 00.03°W, 3932 m bottom depth</i>								
	30	0.40	34.078	27.559	1.3±2.3	0.71 ± 0.03	0.87 ±2.34	WW(AASW)
	134	-0.671	34.355	27.8713	3.9±1.8	0.42 ± 0.04	3.64 ±1.05	WW'AASW)
	396	0.529	34.674	28.154	6.7±1.3	1.84 ± 0.03	5.56 ±1.24	WDW
	692	0.422	34.685	28.202	3.7±1.4	1.90 ± 0.09	2.41 ±0.45	WDW
	1185	0.154	34.677	28.2434	3.2±1.7	2.29 ± 0.01	1.66 ±1.67	WDW/WSDW
	1776	-0.104	34.668	28.2872	6.3±1.2	2.39 ± 0.06	4.54 ±1.19	WDW/WSDW
	2462	-0.346	34.66	28.332	7.8±1.3	2.12 ± 0.08	6.41 ±1.27	WSDW
	3848	-0.632	34.65	28.385	9.9±1.6	3.45 ± 0.06	7.27 ±1.46	WSDW/WSBW

\* Pa contribution over the Ac concentration

\*\* Concentration with low confidence due to the analyze (see text)

### 3.2. Particulate sample

$^{227}\text{Ac}$  concentrations in the particulate fraction range below our detection limit, about 0.01 ag/kg, to  $0.15 \pm 0.07$  ag/kg (Figure 4-3). The concentration and the profiles are similar to the dissolved and particulate concentration of REEs, with an actinium 227 particulate fraction that represents about 1-2% of the total actinium present in seawater. As for some heavy REEs, we can see a surprising pattern in surface water with a sharp increase of the particulate Ac concentration that could results of a strong scavenging in shallow waters (Garcia-Solsona et al., 2014). Within analytical uncertainties, there is no significant excess of particulate  $^{227}\text{Ac}$  relative to particulate  $^{231}\text{Pa}$  (Tableau 4-2).

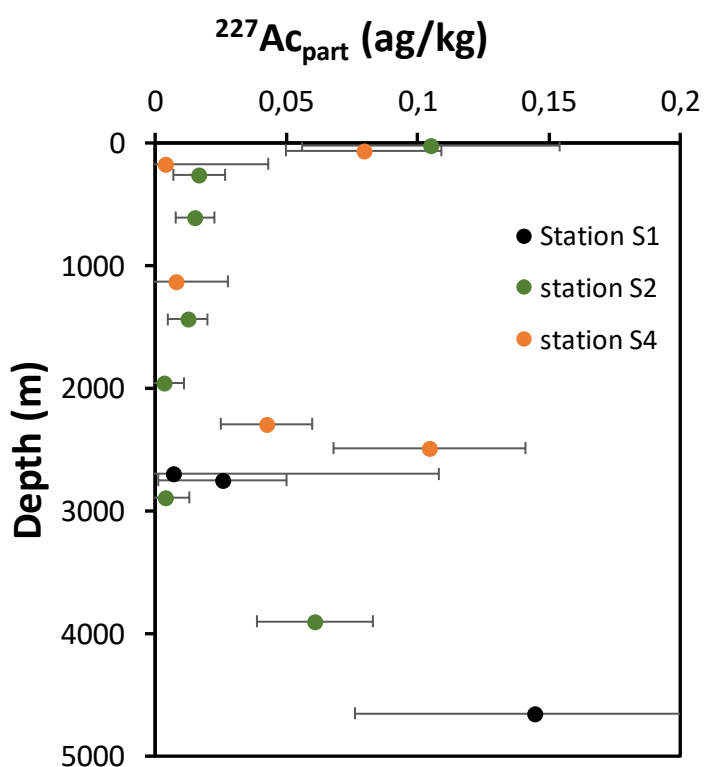


Figure 4-3 :  $^{227}\text{Ac}$  concentration on particulate fraction measured on samples from Bonus GoodHope cruise

Tableau 4-2 : Particulate  $^{227}\text{Ac}$  concentration measured on Bonus GoodHope samples, with the  $^{227}\text{Ac}_{xs}$  calculated from particulate  $^{231}\text{Pa}$  (chapitre 3). All uncertainties are expressed in  $2\sigma_n$

Depth (m)	$^{227}\text{Ac}$ (ag/kg)	$^{231}\text{Pa}$ (fg/kg)	$^{227}\text{Ac}_{xs}$ (ag/kg)
<i>Station S1</i>			
2700	0.007 ±0.10	0.010 ±0.003	-0.000 ±0.100
2750	0.026 ±0.024	0.008 ±0.002	0.020 ±0.026
4650	0.145 ±0.069	0.168 ±0.049	0.029 ±0.102
<i>Station S2</i>			
20	0.105 ±0.049	0.008 ±0.003	0.100 ±0.051
260	0.017 ±0.010	0.003 ±0.002	0.014 ±0.011
608	0.015 ±0.007	0.004 ±0.001	0.013 ±0.008
1440	0.012 ±0.008	0.005 ±0.002	0.009 ±0.009
1960	0.003 ±0.008	0.003 ±0.001	0.001 ±0.008
2890	0.004 ±0.009	0.007 ±0.002	-0.000 ±0.010
3900	0.061 ±0.022	0.051 ±0.015	0.026 ±0.032
<i>Station S4</i>			
60	0.079 ±0.030	0.001 ±0.000	0.079 ±0.030
170	0.004 ±0.039	0.019 ±0.001	-0.010 ±0.040
1128	0.008 ±0.020	0.019 ±0.000	-0.005 ±0.020
2290	0.042 ±0.017	0.082 ±0.011	-0.014 ±0.025
2488	0.104 ±0.037	0.115 ±0.016	0.026 ±0.047

## 4. Discussion

While  $^{227}\text{Ac}$  in the North Atlantic is very low (Le Roy et al., 2019) probably due to the export of dissolved  $^{231}\text{Pa}$  towards the Austral by the AMOC reducing Ac production from the sediment, whereas the Ac concentration in the Southern Ocean should be generally higher due to the accumulation of  $^{231}\text{Pa}$  in biogenic silica-rich sediments.

### 4.1. ACC vertical diffusion

With  $\approx 1\%$  of  $^{227}\text{Ac}$  in the particulate phase, Ac is expected to have a chemical behavior similar to the REEs. Therefore, its half-life is much shorter than its scavenging residence time. So, in the water column, the  $^{227}\text{Ac}_{xs}$  profile is mainly influenced by the flux diffusing from the deep sediment, the vertical eddy diffusion and the radioactive decay of  $^{227}\text{Ac}$ . By assuming that the other processes have a negligible influence over the distribution, the profile at steady state is described by (Nozaki, 1984) :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( K_z \frac{\partial \text{Ac}_{xs}}{\partial z} \right) = \lambda \text{Ac}_{xs} \quad (4.6)$$

Where  $K_z$  is the vertical eddy diffusion coefficient,  $\lambda$  the decay constant of  $^{227}\text{Ac}$  and  $z$  the distance

above the seafloor. We put as boundary conditions that  $A_0$  is the concentration measured in bottom water ( $z=0$ ). By assuming that  $K_z$  is constant with depth, we can estimate it by :

$$K_z = \frac{z_{1/2}^2}{t_{1/2} \times \ln(2)} \quad (4.7)$$

Where  $z_{1/2}$  is the distance for  $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}(z_{1/2}) = ^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}/2$  and  $t_{1/2}$  is the half-life of  $^{227}\text{Ac}$ . The vertical distribution of  $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$  can be written as :

$$^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}(z) = ^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}(0) \times \exp\left(-z \sqrt{\frac{\lambda}{K_z}}\right) \quad (4.8)$$

Where  $z=0$  represents the seafloor. We focus on the profiles of station S1-S2 and S4 (Figure 4-4) due to their better vertical resolution in the deep waters, to estimate the  $K_z$  in the deep ocean. We obtain effective values, that integrate the vertical eddy diffusion, that may be isopycnal or diapycnal (when isopycnal surfaces are horizontal), and the vertical component of the advection that occurs in some oceanic areas (Geibert et al., 2002). These effective vertical diffusion coefficients might be applied to other element transport, that have a similar source in the ocean.

We found an apparent vertical eddy diffusion coefficient of about 22 cm<sup>2</sup>/s at station S1-S2 profiles with for  $z=0$  the sample at 4907m, with the best fit which need to take the upper range of the the bottom concentration measurement. By assuming the concentration at 4500m as the maximum concentration (may be as a result of rapid mixing between 4500 and 4900m ?) which diffuses vertically, we found a better agreement with the exponential along profile, which give a  $K_z$  estimate of 14 cm<sup>2</sup>/s. Estimation of the vertical eddy diffusion coefficient provided by radionuclides and physical methods were shown as consistent in turbulent environment (Koch-Larrouy et al., 2015). Some discrepancies were noted in area with strong seasonal variabilities between mean values provided by radionuclide and punctual estimations provided by physical measurement (Charette et al., 2007). Here, the  $K_z$  estimates at stations S1-S2 are about 1 or 2 orders of magnitude higher than the ones obtained by physical methods in open ocean (Charette et al., 2007; Kunze et al., 2006) and are similar to the values measured near the Drake Passage where there is a strong influence of the topography (Garabato, 2004; St. Laurent et al., 2012). So, we suggest that the high  $K_z$  estimation made at stations S1-S2 are strongly constrained by the African margin especially since the stations are influenced by the outflowing deep water from the Cape Basin. We would expect a weaker influence of the margin at station S2, because it is located further away from the margin than station S1. The  $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$  profiles at station S1 and S2 are consistent, suggesting a significant horizontal export

from the margin that might be considered to make an efficient use of actinium tracer. A high  $K_z$  at ocean margin is consistent with the prediction that enhanced energy dissipation occurs at ocean margins (Waterhouse et al., 2015). To go further, we use this estimated  $K_z$  to a model of Nd (Nd content and isotopic distribution) boundary exchange near the African margin and highlight the importance of enhanced vertical diffusion at the margin for boundary exchange (see section 4.7).

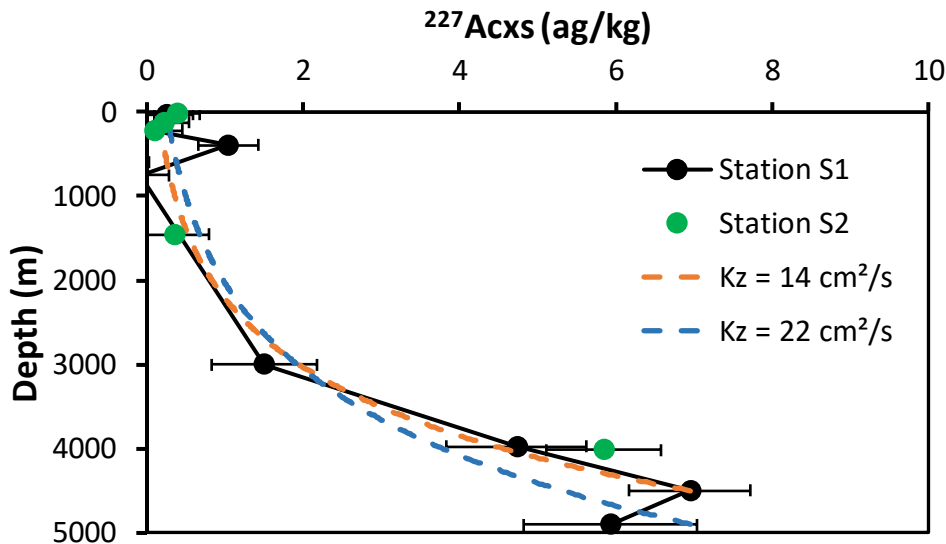


Figure 4-4 :  $^{227}\text{Ac}_{xs}$  profiles from stations S1 and S2, near the African margin, North of the Southern Ocean. Profiles are inferred with the 1D diffusion model with a constant  $K_z$  (dashed lines)

At station S4, we estimate  $K_z = 0.9 \text{ cm}^2/\text{s}$  (estimates ranging from 0.5 to 3  $\text{cm}^2/\text{s}$  based on the large uncertainties of  $^{227}\text{Ac}_{xs}$  concentration at station S4), over the mid-ocean ridge, in the south of the ACC where the isopycnal surfaces are sloping toward shallow waters (Figure 4-5). In the bottom layer, the vertical diffusivity coefficient is higher than in open waters (Decloedt and Luther, 2010), with an enhanced eddy diffusion coefficient by the topography effect which could be expected over the mid-ocean ridge (Ledwell et al., 2000; Thurnherr and St. Laurent, 2011). So, we expected a high apparent  $K_z$  at station S4 because of the location just over the mid ocean ridge, due to the impact of subinertial geostrophic flow (Liang and Thurnherr, 2012; Nikurashin and Ferrari, 2010a, 2010b). This estimation is consistent with values measured in the wake of the Kerguelen Shelf made by LADCP, about  $1 \text{ cm}^2/\text{s}$  over all the water column (Kunze et al., 2006). The determination of  $K_z$  at an open ocean Southern Ocean station could serve as a control to highlight the influence of the mid ocean ridge on the water column over it. Also, we were not able to capture the  $K_z$  variation induced by subinertial waves (Thurnherr and St. Laurent, 2011), in the thin layer over the ridge (10-100m), due to the low vertical resolution of the sampling.

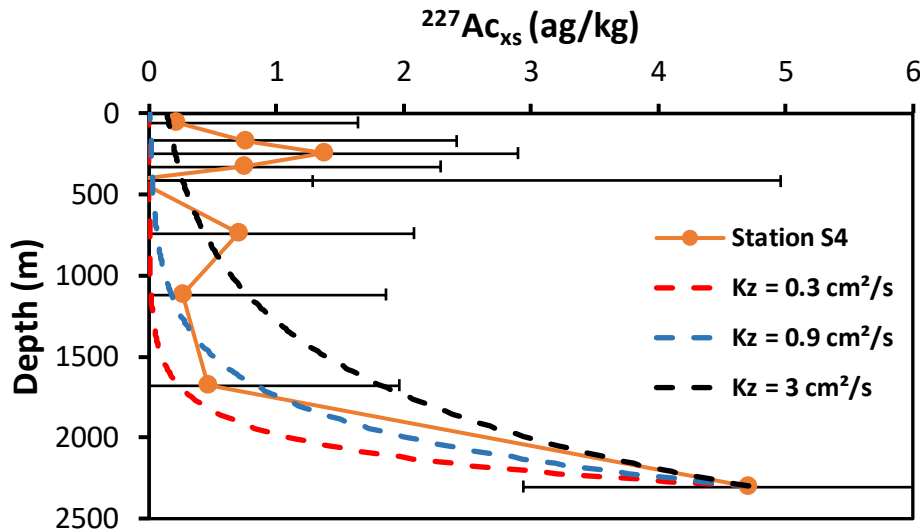


Figure 4-5 :  $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$  profiles from station S4, over the mid ocean Ridge, at the south of the ACC. Profile is inferred with the 1D diffusion model with a constant  $K_z$  (dashed lines)

## 4.2. Excess actinium export through isopycnal

### 4.2.1. Simple isopycnal transport

In the Weddell Gyre, the  $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$  vertical profile was described as mostly influenced by the vertical component of the isopycnal transport in this area of tilted isopycnal surfaces (Geibert et al. 2002). In an earlier study of  $^{227}\text{Ac}$  in the Weddell Gyre, a  $^{227}\text{Ac}$  aging/upwelling time  $T$  was estimated by assuming that the WDW in the Weddell Gyre (station PS2579-2) mainly resulted from the isopycnal upwelling of LCDW at the entrance of the Gyre (station PS2600-4).  $T$  is given by :

$$T = \frac{-\ln\left(\frac{C_{\text{WDW}}}{C_{\text{LCDW}}}\right)}{\lambda} \quad (4.9)$$

Where  $T$  is transport time between the two stations,  $C_{\text{WDW}}$  and  $C_{\text{LCDW}}$  are the  $^{227}\text{Ac}$  concentrations at station PS2579-2 (WDW) and station PS2600-4 (LCDW) along given isopycnal surface and  $\lambda$  the  $^{227}\text{Ac}$  decay constant (Geibert et al. 2002). The decrease of  $^{227}\text{Ac}$  content during the upwelling suggest  $T = 10\text{-}15$  y.

The same approach applied to the Bonus GoodHope stations failed to work. For example, if we consider the evolution of  $^{227}\text{Ac}$  along the neutral density surface  $\gamma_n=28.094$  kg/m<sup>3</sup>, between station S4, in the South of the ACC, and S5 in the northern vein of the Weddell gyre cyclonic circulation, it turns out that  $^{227}\text{Ac}$  of WDW at S5 ( $z \approx 200\text{m}$ ) in the gyre is higher than  $^{227}\text{Ac}$  of LCDW in the ACC ( $z \approx 1200\text{m}$ ). Taken on face value, these results would imply that water ages and downwells along

the isopycnal from S5 to S4, which is contrary from what we know from the mean circulation in the area, with LCDW that upwells along the isopycnal surface. It suggests that the circulation scheme used for the PS stations does not apply to S4 and S5. In particular, it does not account for the high sub surface Ac maximum observed at S5 which may result of the transport from the center of the gyre as described in section 4.3.

#### 4.2.2. Advection-diffusion-scavenging model on isopycnal surface

Another approach to constrain the transport of tracers along tilted isopycnal surfaces across the ACC is provided by the advection-diffusion-scavenging model between two end members stations (Roy-Barman et al., 2019). This model combines conservative tracers ( $\theta$  and S) and particle reactive tracers ( $^{230}\text{Th}$  and  $^{232}\text{Th}$ ) in an attempt to estimate transport parameters for the residual meridional circulation along the Bonus GoodHope section (see section 2.1). Subsequent addition of  $^{231}\text{Pa}$  to constrain the model increased the robustness and reduced the uncertainties on the transport parameters (Levier et al. 2022/Chapitre 3). Therefore, we now apply this model to  $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$  as we expect to gain time constraints for the transport parameters due to the short  $^{227}\text{Ac}$  half-life compared to Th and Pa isotopes.

We consider the isopycnal surface  $\gamma_n = 28.094 \text{ kg/m}^3$  that upwells southward from station S4 in the southern part of the ACC at a depth of about 1200m in the LCDW, to station S5 at 200m depth in the AASW/WW. It corresponds to the mixing between only two water masses, as indicated by  $\theta$ -S data (Roy-Barman et al., 2019). For  $^{227}\text{Ac}$ , concentration changes along the isopycnal surface results from isopycnal advection and diffusion and radioactive decay (as noted in section 4.3.1, Ac scavenging can be neglected compared to its radioactive decay). We neglect diapycnal eddy diffusion. Assuming steady state, the mixing along the isopycnal is defined as follows:

$$K_i \frac{\partial^2 C_t}{\partial x^2} - u_i \frac{\partial C_t}{\partial x} - \lambda C_t = 0 \quad (4.10)$$

Where  $K_i$  and  $u_i$  are respectively the cross-stream eddy diffusion coefficient and the cross-stream isopycnal advection velocity coefficient. The x-axis is parallel to the isopycnal surface in the meridional direction and oriented northward.  $C_t$  is the total ( $\approx$  dissolved) concentration of  $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$ . If we define  $D = u_i^2 + 4K_i \lambda$ , then the time constants of the solutions are:

$$L_1 = (u_i - D^{1/2})/(2K_i) \text{ and } L_2 = (u_i + D^{1/2})/(2K_i) \quad (4.11) \text{ and } (4.12)$$



Then using as boundary conditions  $C_A$  and  $C_B$ , the concentrations at the 2 end-member stations A and B, we deduce :

$$C_t = \left( \frac{C_A e^{L_2 x_B} - C_B e^{L_2 x_A}}{e^{L_1 x_A} e^{L_2 x_B} - e^{L_1 x_B} e^{L_2 x_A}} \right) e^{L_1 x} + \left( \frac{C_B e^{L_1 x_A} - C_A e^{L_1 x_B}}{e^{L_1 x_A} e^{L_2 x_B} - e^{L_1 x_B} e^{L_2 x_A}} \right) e^{L_2 x} \quad (4.13)$$

We used a Monte Carlo approach to simulate the variability on  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $K_i$  and  $u_i$ . Salinity was calculated with the same transport parameters (Roy-Barman et al., 2019)

The modeled distribution of  $^{227}\text{Ac}_{xs}$  concentrations versus salinity seems to be almost linear suggesting a conservative behavior for  $^{227}\text{Ac}$  and hence a fast transport of the water masses along the section. However, the large uncertainties of  $^{227}\text{Ac}_{xs}$  concentrations measured remained too large to give a significant additional constrain at the model and we did not try to use  $^{227}\text{Ac}$  to refine the transport parameters (Figure 4-6). Finally, this model does not provide an explanation for the high  $^{227}\text{Ac}$  in the Weddel gyre.

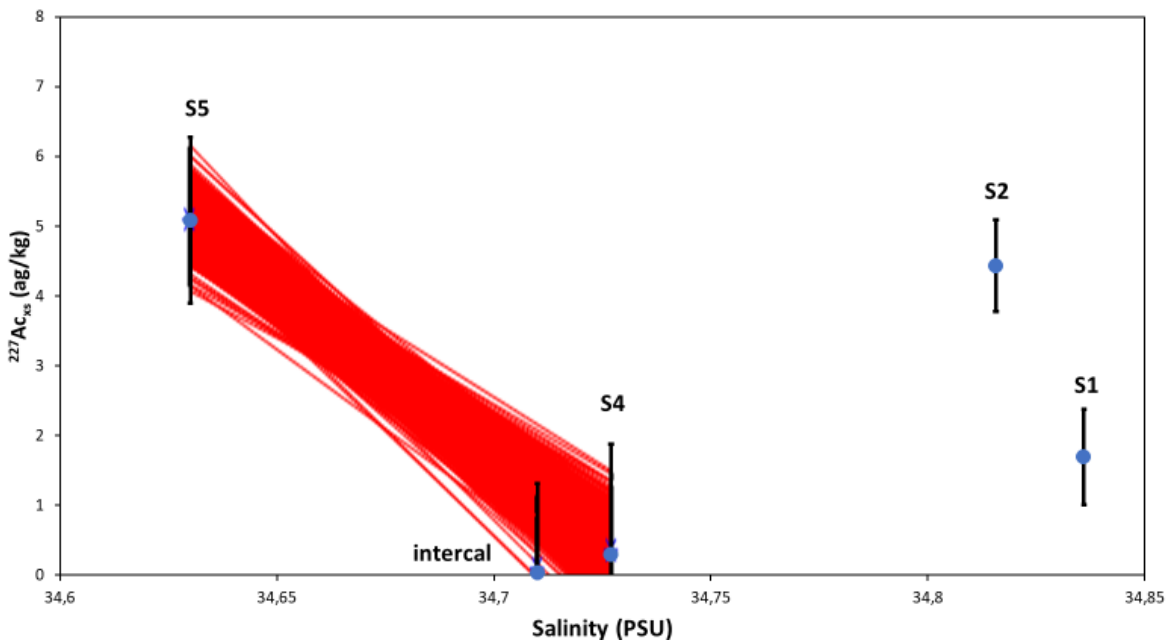


Figure 4-6 :  $^{227}\text{Ac}_{xs}$  concentration versus salinity along the neutral isopycnal surface  $\gamma_n = 28.094$  (S5,S4,intercal). Blue point are  $^{227}\text{Ac}_{xs}$  data interpolated at  $\gamma_n = 28.094$ , Red curves: modelled mixing curves

### 4.3. Weddell Gyre, diffusion/upwelling system

The vertical profiles of radioelements such as Pa and Th have been modeled in the Weddell Sea by a mixing scavenging-model dominated by the ventilation of water column by upwelling LCDW (Rutgers van de Loeff and Berger, 1993). If we apply this advection scavenging model to  $^{227}\text{Ac}$  and

neglecting  $^{227}\text{Ac}$  scavenging relative to radioactive decay, we obtain the conservation equation (from equation 2 of Rutgers van de Loeff and Berger, 1993):

$$\frac{dC_t}{dt} = -\lambda C_t + \frac{C_i - C_t}{\tau_w} = 0 \quad (4.14)$$

With  $\tau_w$  the residence time of LCDW in Weddell gyre,  $C_i$  the inflowing concentration of LCDW and  $C_t$  the total concentration. So that it predicts a constant  $^{227}\text{Ac}$  concentration:

$$C_t = \frac{C_i}{\tau_w \lambda + 1} \quad (4.15)$$

Using  $\tau_w = 35$  y, we obtain  $C_t = 48\%$   $C_i$ . The various profile observed in the Weddell gyre do not support a constant  $^{227}\text{Ac}$  concentration. A salient feature of the Weddell gyre, is that it is an area of strong upwelling (Vernet et al., 2019). Therefore, we modify the model to introduce vertical advection and eddy diffusion instead of a constant inflow from the LCDW :

$$K_z \frac{d^2C}{dz^2} + V_{up} \frac{dC}{dz} - Kw_p \frac{dC}{dz} - \lambda C = 0 \quad (4.16)$$

With  $K$  the partition ratio of  $^{227}\text{Ac}$  between the particulate and the dissolved fraction, estimated at about 1% in Southern Ocean,  $w_p$  the settling speed of particles estimate from  $^{230}\text{Th}$  data (Roy-Barman et al., 2019) and  $V_{up}$  the vertical component of the advection. With a partition coefficient of 1%, the scavenging flux could be neglected for  $^{227}\text{Ac}$ . This equation admits a solution with boundary condition  $C_0 = 0$  at the surface ( $z = 0$ ) and  $C_M = 7.27$  ag/kg at the bottom of the water column ( $z = 3848\text{m}$ ) :

$$C(z) = C_0 e^{r_1 z} + (C_M - C_0 e^{r_1 z_M}) \times \frac{e^{r_2 z} - e^{r_1 z}}{e^{r_2 z_M} - e^{r_1 z_M}} \quad (4.17)$$

With :

$$r_1 = \frac{-(V_{up} - Kw_p) + \sqrt{(V_{up} - Kw_p)^2 + 4\lambda K_z}}{2K_z} \quad (4.18)$$

$$r_2 = \frac{-(V_{up} - Kw_p) - \sqrt{(V_{up} - Kw_p)^2 + 4\lambda K_z}}{2K_z} \quad (4.19)$$

The two unknowns,  $K_z$  and  $V_{up}$ , were adjusted by trial and error (Figure 4-7). First, we use  $V_{up} = 55\text{m/y}$ , the upwelling rate determined between the LCDW inflowing into the Weddell gyre and the center of the gyre (Geibert et al., 2002). However, this upwelling value underestimate the measured

concentration and failed to reproduce the  $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$  profile of station S5, whatever the  $K_z$  value used. Reasonable fits are obtained with  $V_{\text{up}} = 100 - 200 \text{ m/y}$  and  $K_z = 10 - 30 \text{ cm}^2/\text{s}$ , by neglecting the peak concentration in shallow water ( $\sim 400\text{m}$ ) that may produce by an lithogenic discharged, consistent with the  $\delta^{56}\text{Fe}$  (Abadie et al., 2017) at this depth, or by the horizontal export of  $^{227}\text{Ac}$  from the center of the gyre (Fig ES1) which show similar concentration (Geibert et al., 2002; Geibert and Vöge, 2008).

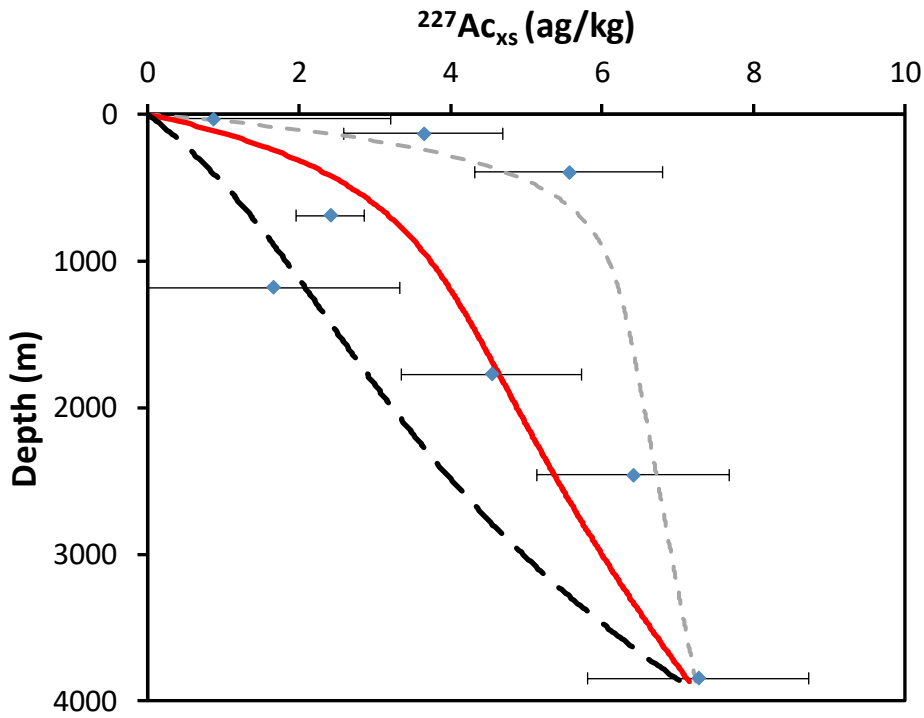


Figure 4-7 : Comparison of  $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$  profile with diffusion-scavenging model for several pairs of parameters : (Red line:  $K_z = 20 \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $V_{\text{up}} = 150 \text{ m/y}$  ; Gray dashed line  $K_z = 50 \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $V_{\text{up}} = 600\text{m/y}$  ; Black dashed line :  $K_z = 20\text{cm}^2/\text{s}$  et  $V_{\text{up}} = 55\text{m/y}$ )

We test this model by extending it to the  $^{230}\text{Th}$  and  $^{231}\text{Pa}$  vertical distributions. We adjust the model by neglecting the radioactive decay of  $^{230}\text{Th}$  and  $^{231}\text{Pa}$ , which are too long compared to the other fluxes (respective half-lives are 75800 y and 32500 y), but including the *in-situ* production by the uranium isotopes decay. So, the conservation equation is defined as follow :

$$K_z \frac{d^2C}{dz^2} + V_{\text{up}} \frac{dC}{dz} - K_w P \frac{dC}{dz} + \text{prod} = 0 \quad (4.20)$$

With  $K_{\text{Pa}} \approx 2\%$  and  $K_{\text{Th}} \approx 8\%$  at station S5. Using as boundary condition the concentrations  $C_0$  at the surface ( $z=0\text{m}$ ) and  $C_M$  at the depth of the seafloor ( $z_M$ ), this equation has for solution:

$$C(z) = \left( C_M - C_0 + \frac{prod}{(V_{up} - Kw_p)} z_M \right) \times \frac{e^{\frac{Kw_p - V_{up}}{K_z} \times z} - 1}{e^{\frac{Kw_p - V_{up}}{K_z} \times z_M} - 1} + C_0 - \frac{prod}{(V_{up} - Kw_p)} z \quad (4.21)$$

We adjust the parameters values :  $V_{up} = 150$  m/y and  $K_z = 30$  cm<sup>2</sup>/s with  $w_p = 875$  m/y (Roy-Barman et al., 2019) to fit the data, which in the range of consistent values determined for <sup>227</sup>Ac<sub>xs</sub> concentration. The model is less consistent than the mixing scavenging model for <sup>230</sup>Th concentrations, with an overestimation in deep waters, at about 2000 m (Figure 4-8). In contrast, the model is in really good agreement with the Pa data measured at station S5. In addition, it suggests a complementary to explain the decreasing <sup>231</sup>Pa and <sup>230</sup>Th concentrations in the bottom waters, previously attributed solely to deep water formation (Rutgers van der Loeff et al., 2016). Unlike <sup>227</sup>Ac, <sup>231</sup>Pa and <sup>230</sup>Th do not allow discriminating between the 2 models.

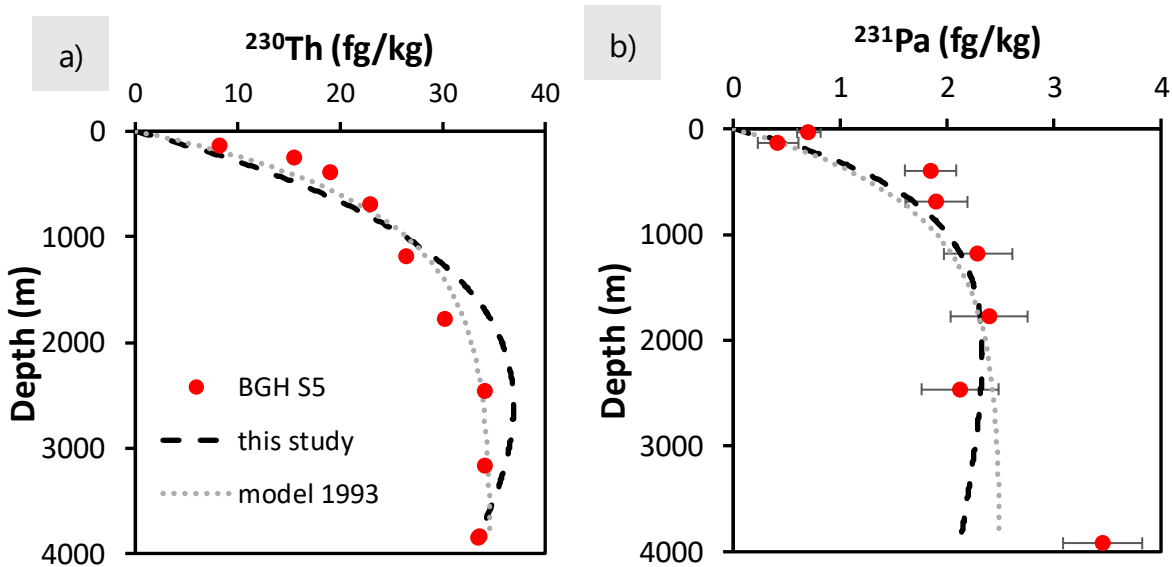


Figure 4-8 : Vertical profiles of (a) <sup>230</sup>Th and (b) <sup>231</sup>Pa compared to the modeled distribution through the diffusion-scavenging model (black dashed line) and the mixing scavenging model from Rutgers van der Loeff et al., 1993 (gray dot line)

## 5. Conclusion

In this study, we successfully analyzed <sup>227</sup>Ac dissolved and particulate concentrations in archive samples from the Bonus GoodHope cruise, in the Atlantic sector Southern Ocean with the recently developed method using isotope dilution and MC-ICPMS. We highlight the strong influence of the African margin on the vertical distribution of the dissolved actinium in the northern part of the ACC, by estimating a vertical eddy diffusion coefficient of 14 cm<sup>2</sup>/s. This  $K_z$  signature seems to be present until station S2, suggesting a significant export of <sup>227</sup>Ac from the margin, which has to be taken into account when using <sup>227</sup>Ac<sub>xs</sub> as a tracer of  $K_z$  in open ocean. This  $K_z$  value proves to be useful to

describe the vertical distribution of Nd concentration and isotopic signature observed at station S1 and in the Cape basin, highlighting the importance of enhanced vertical diffusion as a process controlling the boundary exchange of Nd. We also estimated the  $K_z$  of  $\approx 1 \text{ cm}^2/\text{s}$  over the mid-Atlantic ridge, consistent with physical estimates.

We compare isopycnal mixing models of Weddell gyre to the limit between the ACC and the northern branch of Weddell gyre, to describe the influence of the Ac rich Weddell gyre on the concentration measured at near station in the ACC, showing a dominance of the isopycnal diffusion on the Ac transport. Also, we propose to describe the vertical distribution of  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{230}\text{Th}$  using a model considering vertical diffusion, advection and scavenging, giving an estimated  $K_z$  of  $30 \text{ cm}^2/\text{s}$  and an upwelling advection speed of  $150\text{m}/\text{y}$ . This model might be usable in margin area to describe the combined effect of boundary scavenging and the enhanced turbulence due to topographic effect on radionuclide vertical distribution.

## Acknowledgement

Authors would like to acknowledge all the on-board sample team on the Marion Dufresne during the cruise. This work also supported by the French National program LEFE (Les Enveloppes Fluides et l'Environnement) through support to the AbAc project.

## 6. References

- Abadie, C., Lacan, F., Radic, A., Pradoux, C., Poitrasson, F., 2017. Iron isotopes reveal distinct dissolved iron sources and pathways in the intermediate versus deep Southern Ocean. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 114, 858–863. <https://doi.org/10.1073/pnas.1603107114>
- Abbott, A.N., Haley, B.A., McManus, J., Reimers, C.E., 2015. The sedimentary flux of dissolved rare earth elements to the ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 154, 186–200. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.010>
- Arraes-Mescoff, R., Roy-Barman, M., Coppola, L., Souhaut, M., Tachikawa, K., Jeandel, C., Sempéré, R., Yoro, C., 2001. The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE and Th isotopes during in vitro degradation of large marine particles. *Mar. Chem.* 73, 1–19. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00065-7](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00065-7)
- Bown, J., Boye, M., Baker, A., Duvieilbourg, E., Lacan, F., Le Moigne, F., Planchon, F., Speich, S., Nelson, D.M., 2011. The biogeochemical cycle of dissolved cobalt in the Atlantic and the Southern Ocean south off the coast of South Africa. *Mar. Chem.* 126, 193–206. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.03.008>
- Charette, M.A., Gonnea, M.E., Morris, P.J., Statham, P., Fones, G., Planquette, H., Salter, I., Garabato, A.N., 2007. Radium isotopes as tracers of iron sources fueling a Southern Ocean phytoplankton bloom. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 54, 1989–1998. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.06.003>
- Chase, Z., Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., Kubik, P.W., 2002. The influence of particle composition and

- particle flux on scavenging of Th, Pa and Be in the ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 15.
- Chever, F., Bucciarelli, E., Sarthou, G., Speich, S., Arhan, M., Penven, P., Tagliabue, A., 2010. Physical speciation of iron in the Atlantic sector of the Southern Ocean along a transect from the subtropical domain to the Weddell Sea Gyre. *J. Geophys. Res. Oceans* 115. <https://doi.org/10.1029/2009JC005880>
- Condon, D.J., McLean, N., Noble, S.R., Bowring, S.A., 2010. Isotopic composition ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ) of some commonly used uranium reference materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 7127–7143. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.09.019>
- Danon, J., 1958. Anion-exchange studies with actinium and lanthanides in nitrate solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 7, 422–424. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(58\)80254-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(58)80254-7)
- de Lavergne, C., Vic, C., Madec, G., Roquet, F., Waterhouse, A.F., Whalen, C.B., Cuypers, Y., Bouruet-Aubertot, P., Ferron, B., Hibiya, T., 2020. A Parameterization of Local and Remote Tidal Mixing. *J. Adv. Model. Earth Syst.* 12, e2020MS002065. <https://doi.org/10.1029/2020MS002065>
- Deacon, G.E.R., 1979. The Weddell gyre. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 26, 981–995. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(79\)90044-X](https://doi.org/10.1016/0198-0149(79)90044-X)
- Decloedt, T., Luther, D.S., 2010. On a Simple Empirical Parameterization of Topography-Catalyzed Diapycnal Mixing in the Abyssal Ocean. *J. Phys. Oceanogr.* 40, 487–508. <https://doi.org/10.1175/2009JPO4275.1>
- DeMaster, D.J., 1981. The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1715–1732. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90006-5)
- Friedrich, T., Timmermann, A., Decloedt, T., Luther, D.S., Mouchet, A., 2011. The effect of topography-enhanced diapycnal mixing on ocean and atmospheric circulation and marine biogeochemistry. *Ocean Model.* 39, 262–274. <https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2011.04.012>
- Garabato, A.C.N., 2004. Widespread Intense Turbulent Mixing in the Southern Ocean. *Science* 303, 210–213. <https://doi.org/10.1126/science.1090929>
- Garcia-Solsona, E., Jeandel, C., Labatut, M., Lacan, F., Vance, D., Chavagnac, V., Pradoux, C., 2014. Rare earth elements and Nd isotopes tracing water mass mixing and particle-seawater interactions in the SE Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 125, 351–372. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.009>
- Gdaniec, S., Roy-Barman, M., Levier, M., Valk, O., van der Loeff, M.R., Foliot, L., Dapoigny, A., Missiaen, L., Mörth, C.-M., Andersson, P.S., 2020.  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{230}\text{Th}$  in the Arctic Ocean: Implications for boundary scavenging and  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  fractionation in the Eurasian Basin. *Chem. Geol.* 532, 119380. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119380>
- 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.* 109, 409–420. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.07.005>
- 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., Vöge, I., 2008. Progress in the determination of  $^{227}\text{Ac}$  in sea water. *Mar. Chem.* 109, 238–249. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.07.012>
- Ghaleb, B., Pons-Branchu, E., Deschamps, P., 2004. Improved method for radium extraction from environmental samples and its analysis by thermal ionization mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 906. <https://doi.org/10.1039/b402237h>
- Goudsmit, G.-H., Peeters, F., Gloor, M., Wüest, A., 1997. Boundary versus internal diapycnal mixing in stratified natural waters. *J. Geophys. Res. Oceans* 102, 27903–27914. <https://doi.org/10.1029/97JC01861>
- Gouretski, V.V., Danilov, A.I., 1993. Weddell Gyre: structure of the eastern boundary. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 40, 561–582. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90146-T](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90146-T)
- Haley, B.A., Du, J., Abbott, A.N., McManus, J., 2017. The Impact of Benthic Processes on Rare Earth Element and Neodymium Isotope Distributions in the Oceans. *Front. Mar. Sci.* 0. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00426>
- Huussen, T.N., Naveira-Garabato, A.C., Bryden, H.L., McDonagh, E.L., 2012. Is the deep Indian Ocean MOC sustained by breaking internal waves? *J. Geophys. Res. Oceans* 117. <https://doi.org/10.1029/2012JC008236>
- Jeandel, C., Arsouze, T., Lacan, F., Téchiné, P., Dutay, J.-C., 2007. Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins. *Chem. Geol.* 239, 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.11.013>

- 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>
- Kunze, E., Firing, E., Hummon, J.M., Chereskin, T.K., Thurnherr, A.M., 2006. Global Abyssal Mixing Inferred from Lowered ADCP Shear and CTD Strain Profiles. *J. Phys. Oceanogr.* 36, 1553–1576. <https://doi.org/10.1175/JPO2926.1>
- Lacan, F., Jeandel, C., 2005. Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continent–ocean interface. *Earth Planet. Sci. Lett.* 232, 245–257. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.01.004>
- Le Roy, E., Sanial, V., Lacan, F., van Beek, P., Souhaut, M., Charette, M.A., Henderson, P.B., 2019. Insight into the measurement of dissolved  $^{227}\text{Ac}$  in seawater using radium delayed coincidence counter. *Mar. Chem.* 212, 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.04.002>
- Ledwell, J.R., Montgomery, E.T., Polzin, K.L., St. Laurent, L.C., Schmitt, R.W., Toole, J.M., 2000. Evidence for enhanced mixing over rough topography in the abyssal ocean. *Nature* 403, 179–182. <https://doi.org/10.1038/35003164>
- Ledwell, J.R., Watson, A.J., Law, C.S., 1993. Evidence for slow mixing across the pycnocline from an open-ocean tracer-release experiment. *Nature* 364, 701–703. <https://doi.org/10.1038/364701a0>
- Levier, M., Roy-Barman, M., Colin, C., Dapoigny, A., 2021. Determination of low level of actinium 227 in seawater and freshwater by isotope dilution and mass spectrometry. *Mar. Chem.* 233, 103986. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.103986>
- Liang, X., Thurnherr, A.M., 2012. Eddy-Modulated Internal Waves and Mixing on a Midocean Ridge. *J. Phys. Oceanogr.* 42, 1242–1248. <https://doi.org/10.1175/JPO-D-11-0126.1>
- Lin, P., Guo, L., Chen, M., 2014. Adsorption and fractionation of thorium and protactinium on nanoparticles in seawater. *Mar. Chem.* 162, 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.03.004>
- Marshall, J., Speer, K., 2012. Closure of the meridional overturning circulation through Southern Ocean upwelling. *Nat. Geosci.* 5, 171–180. <https://doi.org/10.1038/ngeo1391>
- Munk, W., Wunsch, C., 1998. Abyssal recipes II: energetics of tidal and wind mixing. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 45, 1977–2010. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(98\)00070-3](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(98)00070-3)
- Nicholls, K.W., Østerhus, S., Makinson, K., Gammelsrød, T., Fahrbach, E., 2009. Ice-ocean processes over the continental shelf of the southern Weddell Sea, Antarctica: A review. *Rev. Geophys.* 47, RG3003. <https://doi.org/10.1029/2007RG000250>
- Nikurashin, M., Ferrari, R., 2010a. Radiation and Dissipation of Internal Waves Generated by Geostrophic Motions Impinging on Small-Scale Topography: Application to the Southern Ocean. *J. Phys. Oceanogr.* 40, 2025–2042. <https://doi.org/10.1175/2010JPO4315.1>
- Nikurashin, M., Ferrari, R., 2010b. Radiation and Dissipation of Internal Waves Generated by Geostrophic Motions Impinging on Small-Scale Topography: Theory. *J. Phys. Oceanogr.* 40, 1055–1074. <https://doi.org/10.1175/2009JPO4199.1>
- 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., 1984. Excess  $^{227}\text{Ac}$  in deep ocean water. *Nature* 310, 486–488. <https://doi.org/10.1038/310486a0>
- Osborn, T.R., 1980. Estimates of the Local Rate of Vertical Diffusion from Dissipation Measurements. *J. Phys. Oceanogr.* 10, 83–89. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1980\)010<0083:EOTLRO>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1980)010<0083:EOTLRO>2.0.CO;2)
- Owens, S.A., Buesseler, K.O., Sims, K.W.W., 2011. Re-evaluating the  $^{238}\text{U}$ -salinity relationship in seawater: Implications for the  $^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{Th}$  disequilibrium method. *Mar. Chem.* 127, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.07.005>
- Polzin, K.L., Toole, J.M., Ledwell, J.R., Schmitt, R.W., 1997. Spatial Variability of Turbulent Mixing in the Abyssal Ocean. *Science* 276, 93–96. <https://doi.org/10.1126/science.276.5309.93>
- Rahlf, P., Hathorne, E., Laukert, G., Gutjahr, M., Weldeab, S., Frank, M., 2020. Tracing water mass mixing and continental inputs in the southeastern Atlantic Ocean with dissolved neodymium isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 530, 115944. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115944>
- Robinson, S., Ivanovic, R., van de Flierdt, T., Blanchet, C.L., Tachikawa, K., Martin, E.E., Cook, C.P.,

- Williams, T., Gregoire, L., Plancherel, Y., Jeandel, C., Arsouze, T., 2021. Global continental and marine detrital  $\epsilon\text{Nd}$ : An updated compilation for use in understanding marine Nd cycling. *Chem. Geol.* 567, 120119. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120119>
- Roy-Barman, M., Thil, F., Bordier, L., Dapoigny, A., Foliot, L., Ayrault, S., Lacan, F., Jeandel, C., Pradoux, C., Garcia-Solsona, E., 2019. Thorium isotopes in the Southeast Atlantic Ocean: Tracking scavenging during water mass mixing along neutral density surfaces. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 149, 103042. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2019.05.002>
- Rutgers van der Loeff, M., Moore, W.S., 1999. Determination of natural radioactive tracers., in: *Methods of Seawater Analysis*. pp. 365–397.
- Rutgers van der Loeff, M.M., Berger, G.W., 1993. Scavenging of  $^{230}\text{Th}$  and  $^{231}\text{Pa}$  near the antarctic polar front in the South Atlantic. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 40, 339–357. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90007-P](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90007-P)
- Rutgers van der Loeff, M. R., Venchiarutti, C., Stimac, I., van Ooijen, J., Huhn, O., Rohardt, G., & Strass, V., 2016. Meridional circulation across the Antarctic Circumpolar Current serves as a double  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{230}\text{Th}$  trap. *Earth and Planetary Science Letters*, 455, 73–84.
- Ryan, S., Schröder, M., Huhn, O., Timmermann, R., 2016. On the warm inflow at the eastern boundary of the Weddell Gyre. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 107, 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2015.11.002>
- Schröder, M., Fahrback, E., 1999. On the structure and the transport of the eastern Weddell Gyre. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 46, 501–527. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(98\)00112-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(98)00112-X)
- Shih, L.H., Koseff, J.R., Ivey, G.N., Ferziger, J.H., 2005. Parameterization of turbulent fluxes and scales using homogeneous sheared stably stratified turbulence simulations. *J. Fluid Mech.* 525, 193–214. <https://doi.org/10.1017/S0022112004002587>
- Sokolov, S., Rintoul, S.R., 2009. Circumpolar structure and distribution of the Antarctic Circumpolar Current fronts: 1. Mean circumpolar paths. *J. Geophys. Res. Oceans* 114. <https://doi.org/10.1029/2008JC005108>
- St. Laurent, L., Naveira Garabato, A.C., Ledwell, J.R., Thurnherr, A.M., Toole, J.M., Watson, A.J., 2012. Turbulence and Diapycnal Mixing in Drake Passage. *J. Phys. Oceanogr.* 42, 2143–2152. <https://doi.org/10.1175/JPO-D-12-027.1>
- Thurnherr, A.M., St. Laurent, L.C., 2011. Turbulence and diapycnal mixing over the East Pacific Rise crest near  $10^\circ\text{N}$ . *Geophys. Res. Lett.* 38. <https://doi.org/10.1029/2011GL048207>
- Vernet, M., Geibert, W., Hoppema, M., Brown, P.J., Haas, C., Hellmer, H.H., Jokat, W., Jullion, L., Mazloff, M., Bakker, D.C.E., Brearley, J.A., Croot, P., Hattermann, T., Hauck, J., Hillenbrand, C. -D., Hoppe, C.J.M., Huhn, O., Koch, B.P., Lechtenfeld, O.J., Meredith, M.P., Naveira Garabato, A.C., Nöthig, E. -M., Peeken, I., Rutgers van der Loeff, M.M., Schmidtko, S., Schröder, M., Strass, V.H., Torres-Valdés, S., Verdy, A., 2019. The Weddell Gyre, Southern Ocean: Present Knowledge and Future Challenges. *Rev. Geophys.* 57, 623–708. <https://doi.org/10.1029/2018RG000604>
- Wang, R., Clegg, J.A., Scott, P.M., Larkin, C.S., Deng, F., Thomas, A.L., Zheng, X.-Y., Piotrowski, A.M., 2021. Reversible scavenging and advection – Resolving the neodymium paradox in the South Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 314, 121–139. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.09.015>
- Watson, A.J., Ledwell, J.R., Sutherland, S.C., 1991. The Santa Monica Basin tracer experiment: Comparison of release methods and performance of perfluorodecalin and sulfur hexafluoride. *J. Geophys. Res.* 96, 8719. <https://doi.org/10.1029/91JC00105>
- Yu, E.-F., Francois, R., Bacon, M.P., 1996. Similar rates of modern and last-glacial ocean thermohaline circulation inferred from radiochemical data. *Nature* 379, 689–694. <https://doi.org/10.1038/379689a0>



## 7. Appendix on Nd distribution

### Implication of the Ac-derived $K_z$ for the modeling of REEs and Nd isotopes in the boundary exchange at ocean margin :

The Nd concentration profile observed in seawater is similar to a nutrient profile with an increase of the concentration with depth. However, the isotopic signature of Nd is shown as conservative, modified only by mixing or boundary exchange with margin (Lacan and Jeandel, 2005). These antagonist behaviors of Nd are known as the “Nd paradox” which still need to be resolved. It was suggested that the reversible scavenging onto organic matter is sufficient to decouple the Nd concentration and the isotope composition (Wang et al., 2021). Another hypothesis sustained that the Nd concentration and isotopic composition is mainly resulting from the diffusion from the deep sediment (Robinson et al., 2021).

We take advantage of the station S1 from BGH cruise, which is strongly influence by the African margin, an area with an enhanced particle settling flux and vertical eddy diffusion. Also, the Nd concentration was determined in dissolved fraction, but there is also an estimation of the settling speed through scavenging with  $^{230}\text{Th}$  tracer and now a vertical eddy diffusion coefficient from the  $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$  (this study). We set a conservation equation at steady state in a boundary exchange area as follow :

$$\frac{dC_d}{dt} = K_z \times \frac{d^2C_d}{dz^2} - \frac{dC_d}{dz} \times K \times w_p \quad (4.22)$$

Where  $K_z$  is the vertical eddy diffusion coefficient, assumed to be constant,  $C_d$  the dissolved concentration of the considered element,  $w_p$  the settling speed of particles and  $K$  the partition factor of the considered element between the particulate and the dissolved phase. By assuming that the water mass stays in the margin area long enough to be at the steady state, the equation 4.22 becomes:

$$K_z \times \frac{d^2C_d}{dz^2} - \frac{dC_d}{dz} \times K \times w_p = 0 \quad (4.23)$$

By integrating vertically equation 4.23 over the water column, and using the surface concentration and the bottom concentration as boundary conditions, the solution of the equation is :

$$C(z) = C_0 + (C_M - C_0) \frac{e^{\frac{K w_p}{K_z} z} - 1}{e^{\frac{K w_p}{K_z} z_M} - 1} \quad (4.24)$$

where  $C_0$  is the concentration of element at the surface ( $z=0$ ) and  $C_M$  is the concentration the

concentration in bottom water ( $z = z_M$ ). We calculate the vertical distribution of Nd at station S1, by assuming that the settling speed,  $w_p = 560$  m/y (Roy-Barman et al., 2019), the vertical eddy diffusion,  $K_z = 14$  cm<sup>2</sup>/s (this study, section 4.1),  $C_0$  and  $C_M$  the Nd concentration measured in shallow water and bottom water (Garcia-Solsona et al., 2014). We put  $K = 2\%$ , the mean partition factor measured based on dissolved and particulate measurement of station S1 at depth  $>1000$ m. We ignore the large variation of Nd in surface water that could come from a local process, like a river discharge that is evacuated offshore rather than scavenged by settling particles. There is a good agreement between the model and the dissolved concentration (Figure 4-89). The model shows the combined influence of the reversible scavenging and the vertical eddy diffusion on the Nd concentration near the African margin. This model needs a surface input of Nd to sustain the scavenging flux in surface waters, which may come from the continental inputs.

We can estimate the net flux of dissolved Nd diffused from the seafloor by assuming the  $K_z$  value estimated from  $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$  as the vertical diffusion coefficient near the seafloor and the  $dC/dz$  the measured gradient :

$$F = K_z \times \frac{dC}{dz} \quad (4.25)$$

The vertical net flux of Nd estimated is about 20 pmol/cm/yr consistent with estimation takes into account in the desorption model (Abbott et al., 2015; Haley et al., 2017).

We model the vertical equilibrium mixing of the isotopic composition between a seawater at  $\epsilon_{\text{Nd}} = -13$ , signature of the E-NADW coming from the Angola Basin (Rahlf et al., 2020) and the African margin at  $\epsilon_{\text{Nd}} = -10$  (Jeandel et al., 2007) (Figure 4-10). The modelled  $\epsilon_{\text{Nd}}$  signature shows a strong influence of the margin signature, reflecting the strong constrain from the vertical diffusion on the isotopic signature. We see it as an enhanced scavenged flux of the surface Nd, here rich in  $^{143}\text{Nd}$ , compensated by a strong diffusive flux from the  $^{144}\text{Nd}$ -rich bottom water.

The scavenging diffusion model is strong enough to resolve the Nd paradox if we assume that most the Nd scavenging is sustained by the boundary scavenging, so on lithogenic material, and open ocean scavenging is negligible on the Nd concentration. So, the boundary exchange gives a continental signature which is exported from the margin to the open ocean, where the behavior is only constrained by the advection and mixing between water masses.

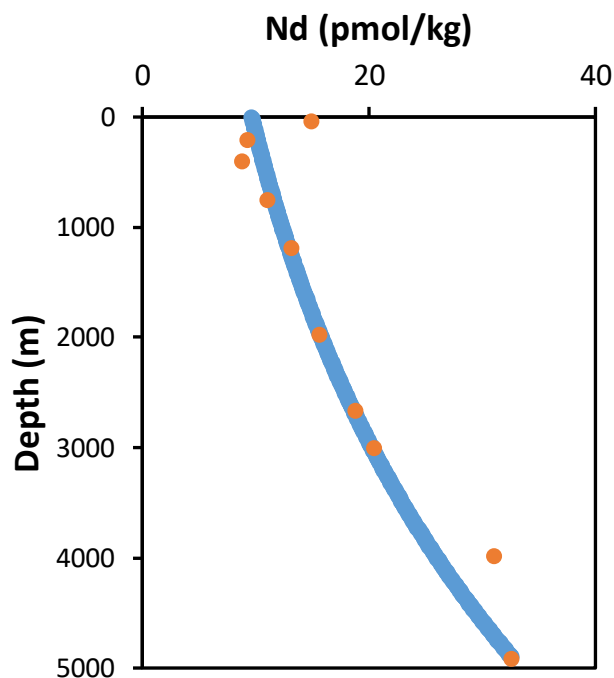


Figure 4-9 : Model concentration of Nd concentration compare to the measured concentration (Garcia-Solsona et al., 2014), at station S1 from Bonus GoodHope cruise

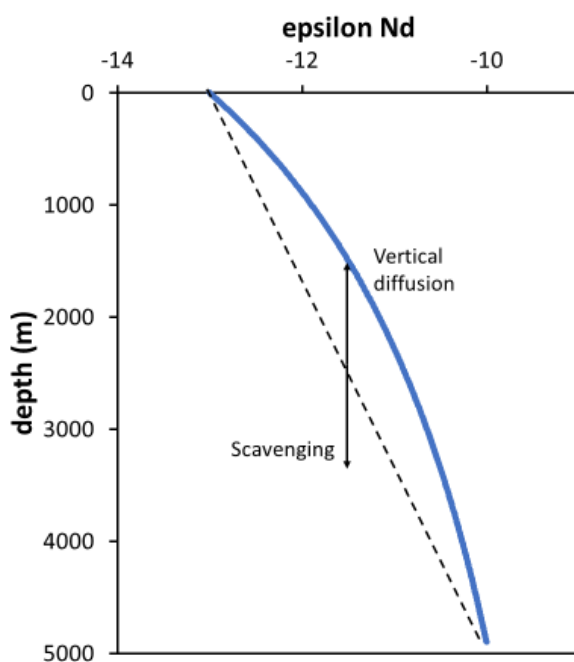


Figure 4-10 : Modelled epsilon equilibration of a full depth water mass on area with boundary scavenging, with the contribution effect to the distribution of the  $\epsilon_{Nd}$  of the scavenging and the vertical diffusion.

**Electronic Support :**

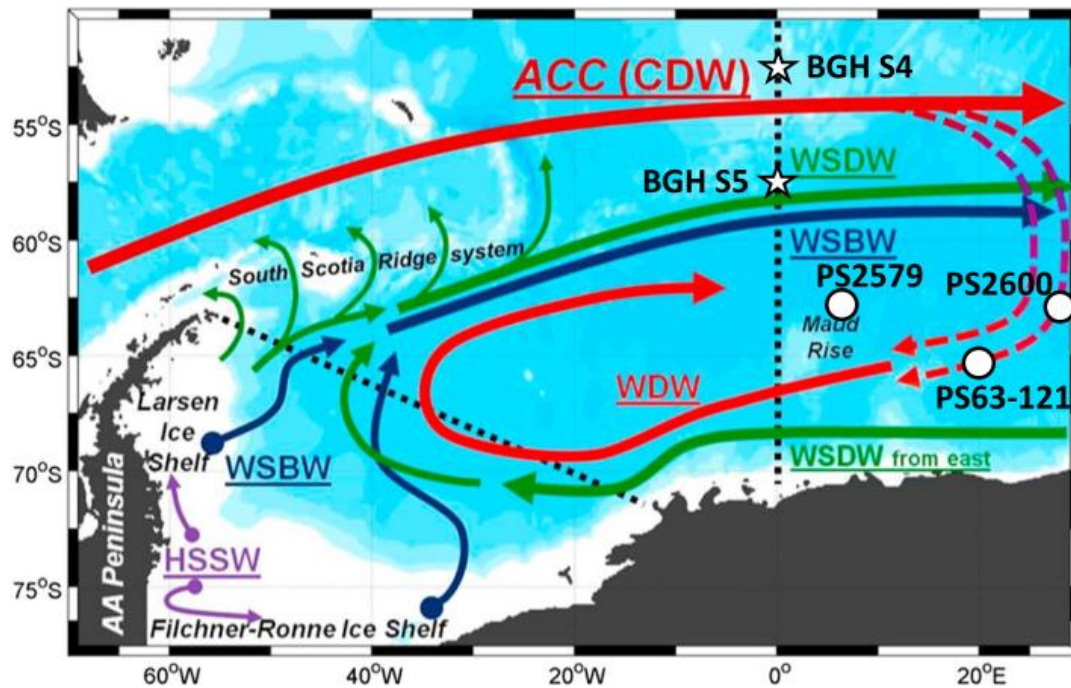


Figure 4-11 : Weddell gyre circulation from Vernet et al. (2019), with the location of the different station where Ac vertical profile was measured. Star = this study and circle = previous station (Geibert et al., 2002; Geibert and Vöge, 2008). Station PS2600 in the inflowing water is more eastward (63°S ; 35°E). HSSW(High Salinity Shelf Water) represent the seasonal deep water formation.



## Chapitre 5 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

L'actinium est un élément présent dans l'environnement marin sous forme d'ultra-trace, avec des concentrations de l'ordre de l'attogramme par litre d'eau de mer (ag/L) pour l'isotope principale, le  $^{227}\text{Ac}$ . Du fait de sa production par la désintégration du  $^{231}\text{Pa}$ , essentiellement présent dans les sédiments marins profonds, le  $^{227}\text{Ac}$  a été proposé comme un bon traceur du mélange vertical de l'océan profond. La mesure de l'actinium reste cependant peu développée à cause des concentrations extrêmement faibles dans l'océan, nécessitant alors de prélever des volumes d'échantillons importants dédiés à son analyse par les méthodes de comptage nucléaire. Je me suis alors attaché au cours de cette thèse à (1) développer un nouveau protocole d'analyse par MC-ICPMS et dilution isotopique, pouvant s'appliquer aux volumes échantillonnés avec des bouteilles Niskin (10-30L) lors de campagne océanographique, mais également (2) de pouvoir effectuer la chimie couplée de  $^{227}\text{Ac}$  et de  $^{231}\text{Pa}$  à partir du même échantillon et éventuellement d'autres traceurs. Ensuite, j'ai appliqué ce nouveau protocole à des échantillons d'archives pour (3) étudier la distribution des coefficients du mélange vertical profond le long de la campagne Bonus GoodHope dans le secteur Atlantique de l'océan Austral, mais également (4) la distribution du  $^{231}\text{Pa}$  le long de la même section, pour déterminer notamment son affinité pour l'opale produite par les diatomées et son lien avec les isotopes du thorium déjà analysés sur la section.

### 1. Conclusion aux principaux objectifs

#### 1.1. Développement d'une nouvelle méthode d'analyse du $^{227}\text{Ac}$ par ID-MC-ICPMS

Les améliorations régulières des niveaux de sensibilité sur les spectromètres de masse MC-ICPMS nous ont permis d'envisager d'y effectuer la mesure de l'actinium 227. Le spectromètre de masse utilisé est un Neptune<sup>plus</sup> (ThermoFisher) couplé à une interface jet et un système de désolvatation apex oméga HF. Le montage a permis d'atteindre une sensibilité permettant l'analyse de concentration injectée de l'ordre de 10 ag/g, compatible avec l'analyse d'échantillon d'une dizaine de litres d'eau de mer.

Pour l'actinium, je suis parti de rien, car n'avions ni standard ni spike déjà utilisés au laboratoire. Nous avons donc préparé notre propre standard d'actinium 227, séparé à partir d'une

uraninite considérée à l'équilibre séculaire (entre  $^{235}\text{U}$ ,  $^{231}\text{Pa}$  et  $^{227}\text{Ac}$ ). Ce standard a été calibré par dilution isotopique en mélangeant une solution de  $^{229}\text{Th}$  à l'équilibre séculaire avec le  $^{225}\text{Ac}$ . Avec cette solution, de nombreux tests de validation de l'analyse par spectrométrie de masse et de développement de la chimie sur des échantillons d'eau de mer (eau de mer artificielle, eau de mer dopée) ont pu être effectués. Nous avons pu mettre en évidence et éliminer de nombreux interférents provenant de matrice complexe qu'est l'eau de mer. Malgré l'échec de l'identification de l'intégralité des interférents apportés par la matrice salée et les éventuelles contaminations lors de la chimie, nous avons réussi au travers de la chimie à réduire une grande part de la contribution des interférents et de s'affranchir des interférences résiduelles lors de la mesure en effectuant un réglage tirant bénéfice du pouvoir résolutif du au MC-ICPMS.

La méthode a donc été éprouvée en testant notamment sa reproductibilité, au cours d'une même séance d'analyse et entre différentes séances, garantissant la fiabilité de cette méthode. Les résultats obtenus sur les campagnes HYDROSED et Bonus GoodHope ont notamment pu être comparés avec des données précédentes provenant des mêmes régions océaniques. Nous avons également testé l'incertitude obtenue par cette méthode, qui est très dépendante des conditions de mesures lors de la séance d'analyse. Nous avons en moyenne 20 % d'incertitude (pour un intervalle de confiance à 95 %) sur les mesures, et ces incertitudes peuvent descendre à environ 10 % pour les échantillons avec les concentrations les plus fortes. Même si ces incertitudes peuvent paraître importantes, elles sont comparables à celles obtenues par les méthodes nucléaires pour lesquelles les incertitudes sont généralement reportées en  $1 \sigma_n$  (intervalle de confiance à 66%).

J'ai par ailleurs souhaité étendre cette méthode d'analyse aux échantillons de particules marines collectées au moyen de pompe *in situ*. Nous avons pour cela essayé d'optimiser le protocole pour s'adapter à cette matrice moins complexe, mais cela a apporté de nouveaux problèmes d'interférences. Les analyses de particules ont de plus été compliquées par le fait que ce soit des échantillons qui ont subis une première séparation pour l'analyse du  $^{231}\text{Pa}$  des années auparavant, quand l'analyse de l'actinium n'était pas du tout encore envisagée.

Nous avons également montré que cette méthode, développée pour l'analyse de l'eau de mer, permet aussi d'analyser des eaux continentales comme une eau de résurgence à la concentration exceptionnellement élevées (Rusquec) ou des eaux de rivière (La Vienne).

En conclusion, la mesure de l'actinium 227 dissous de l'océan par spectrométrie de masse développée au cours de ces travaux de thèse est l'aboutissement d'un défi longtemps évoqué au sein de la communauté GEOTRACES. Cette mesure est une alternative viable, et même plus sensible, à

volume d'échantillon équivalent, que les autres méthodes existantes. Cette méthode permet maintenant d'analyser régulièrement l'actinium dissous de l'océan lors de campagnes océanographiques et d'envisager une cartographie globale de la concentration en actinium.

## 1.2. Analyse couplée de différents traceurs

Au-delà de la mesure de l'actinium 227 dissous, il est nécessaire d'effectuer la mesure de son isotope père, le  $^{231}\text{Pa}$ , pour discriminer les apports d'actinium par la diffusion depuis les sédiments de fond de la production *in situ*. On a pour cela spiké les échantillons avec des isotopes artificiels séparés préalablement par chromatographie de leurs isotopes père. La méthode de préconcentration de l'échantillon est choisie de manière à optimiser le rendement du Pa et de l'Ac en limitant les apports d'éléments pouvant interférer lors de la mesure par spectrométrie de masse. La purification des isotopes du protactinium sur résine échangeuse d'anion AG1X8 est suffisamment spécifique pour être intégrée à la procédure de purification de l'actinium sans perte notable du rendement total de l'actinium.

Par ailleurs, l'actinium nécessite également la séparation de l'actinium du radium, interférent isobarique du traceur artificiel et pouvant former des hydrures interférents sur le 227. Cette séparation est actuellement uniquement réalisée par chromatographie sur résine d'extraction, avec un protocole éluant les éléments alcalins avant l'actinium. Lors de cette séparation, on récupère une fraction avec la plupart des éléments alcalins, une fraction actinium et les terres-rares restent fixées sur la résine. Notre protocole de purification permet la séparation du  $^{231}\text{Pa}$ , du  $^{227}\text{Ac}$ , des terres-rares et des isotopes radium. Pour les terres-rares, on a pu exploiter cette fraction pour analyser l'isotopie du Néodyme, comme pour la campagne Hydrosed, dont les mesures (non publiées) sont du même ordre de grandeur que la signature continentale déterminée au sud-ouest de Taiwan (Robinson et al., 2021). Cependant, la récupération des REE sur la résine DGA n'est pas encore optimisée, avec un rendement très faible pour les échantillons de particules de la campagne Bonus GoodHope. De plus, la fraction contenant les éléments alcalins pourrait être exploitée, ce qui permettrait théoriquement d'ajouter les isotopes du radium dans une étude multi-traceur, mais l'étude par spectrométrie de masse du radium risque de compliquer les corrections d'âge sur  $^{227}\text{Ac}$  du fait de l'utilisation du  $^{225}\text{Ra}$  comme spike.

D'autres séparations peuvent potentiellement s'ajouter à ce protocole de purification pour analyser d'autres éléments traces des échantillons d'eau de mer, notamment pour l'étude des isotopes du thorium, ce qui compléterait l'étude des actinides, traceurs des flux verticaux dans l'océan.



### 1.3. L'actinium le long de la section BGH

Grace à mes développements analytiques, j'ai été en mesure d'analyser les échantillons de la section Bonus GoodHope, collectés en 2008 et destinés initialement à l'analyse de  $^{231}\text{Pa}$  uniquement, alors qu'il n'était pas encore envisageable d'analyser le  $^{227}\text{Ac}$  par MC-ICPMS. A l'époque, les profondeurs d'échantillonnage avaient été choisies pour les traceurs  $\epsilon_{\text{Nd}}$ ,  $^{230}\text{Th}$  et  $^{231}\text{Pa}$ , mais elles ne sont pas aujourd'hui nécessairement les plus adaptées pour l'étude de  $^{227}\text{Ac}$ . Il faut donc garder cela à l'esprit lorsque l'on interprète les résultats.

Ces mesures de  $^{227}\text{Ac}$  couplées aux mesures de  $^{231}\text{Pa}$  dans la fraction dissoute ont permis d'estimer l'excès d'actinium provenant de la diffusion depuis les sédiments marin. Cet excès nous a permis d'effectuer des estimations du coefficient de diffusion vertical dans l'océan Austral en supposant que la concentration en excès est uniquement contrainte par la diffusion verticale. Dans une colonne d'eau influencée par la marge africaine, nous avons estimé un fort coefficient de mélange vertical,  $K_z = 14 \text{ cm}^2/\text{s}$ , une valeur bien supérieur aux mesures dans l'océan ouvert (Waterhouse, 2014), mais également applicable pour décrire les concentrations d'autres traceurs dans les zones soumises à l'échange aux marges. Nous l'avons notamment appliqué à la concentration et à la signature isotopique du Nd au contact de la marge africaine, donnant des profils cohérents avec les mesures existantes et les estimations de flux de Nd depuis les sédiments. J'ai également estimé un  $K_z$  d'environ  $1 \text{ cm}^2/\text{s}$  au-dessus de la dorsale océanique qui est comparable aux mesures faites par LADCP dans une colonne d'eau dans le sillage du plateau des Kerguelen. Enfin, j'ai construit un modèle 1D pour décrire la distribution du  $^{227}\text{Ac}_{\text{xs}}$  et d'autres radionucléides ( $^{230}\text{Th}$  et  $^{231}\text{Pa}$ ) dans le gyre de Weddell en considérant le gyre comme étant une zone d'upwelling important (Vernet et al., 2019). Ce nouveau modèle nous a permis d'estimer une valeur de  $K_z$  à environ  $30 \text{ cm}^2/\text{s}$  et d'une vitesse d'upwelling dans le gyre à environ  $150 \text{ m/an}$ .

Nous avons également pu mesurer les concentrations de  $^{227}\text{Ac}$  dans la phase particulaire des échantillons de la campagne Bonus GoodHope dont les concentrations sont faibles : aux incertitudes près, le  $^{227}\text{Ac}$  particulaire est à l'équilibre avec le  $^{231}\text{Pa}$  particulaire. La proportion du  $^{227}\text{Ac}$  présent dans la phase particulaire représente qu'environ 1% de l'actinium total. Malgré la faible fraction particulaire suggérée par les mesures dissous et particulaire de la campagne Bonus GoodHope, la comparaison des profils Ac et  $^{230}\text{Th}$  dissous de mer de Chine suggère que dans les zones de très forte néphéloïde (permanente à Hydrosed), un scavenging significatif de  $^{227}\text{Ac}$  peut avoir lieu.

#### 1.4. Le protactinium le long de la section BGH

Le protactinium 231 a été analysé tout au long du transect de la campagne Bonus GoodHope au travers de l'ACC. Ces résultats sont comparables à ceux précédemment obtenus lors de la campagne ZeroDrake du Polastern (PS71), avec des écarts significatifs dans les eaux faisant l'interface entre la limite sud de l'ACC et la branche la plus septentrional du gyre de Weddell. Nous avons montré que ces différences peuvent s'expliquer par la présence de deux masses d'eaux ayant des âges différents malgré leur proximité géographique (confirmant ainsi l'hétérogénéité déjà mise en évidence dans le gyre de Weddell).

Le protactinium est connu pour avoir une forte affinité pour la silice biogène (diatomées). L'océan Austral est le bassin océanique présentant la plus grande abondance en diatomées. Nous avons pu estimer le coefficient de partage du Pa avec la silice biogène en suspension dans la colonne d'eau, complétant ainsi les coefficients de partage obtenus pour les autres phases solides par Hayes dans l'Atlantique Nord. Nous avons également précisé les relations entre le cycle du Pa et celui de la silice dans la colonne d'eau.

Nous avons également appliqué au protactinium le modèle de mélange entre deux masses d'eaux le long d'un isopycne développé initialement pour les isotopes du thorium. L'utilisation de Pa dans le modèle permet notamment d'estimer une vitesse de chute rapide des particules au sud de l'ACC là où la production de diatomées est la plus forte. Elle confirme les valeurs des vitesses isopycnales et des coefficients de mélange turbulents isopycnaux précédemment déterminés sur la seule base des isotopes du Th tout en réduisant les incertitudes sur l'estimation des paramètres transports.

## **2. Perspectives**

### 2.1. Optimisation de la séparation chimique

Ces travaux ont donc permis de répondre aux principaux objectifs soulevés au début de cette thèse, bien qu'ils laissent énormément de questions en suspens et de pistes encore à étudier pour améliorer ces résultats. Dans un premier temps, malgré l'élaboration d'un protocole permettant la purification et la mesure de l'actinium dissous dans l'eau de mer, de nombreuses pistes

d'améliorations sont encore à explorer :

Au cours de cette thèse, on n'a notamment pas réussi à identifier un interférent au spectromètre de masse malgré de nombreux efforts, et nous avons contourné le problème en décalant la masse analysée pour s'affranchir du signal parasite. Un progrès notable serait donc de l'identifier, bien que nous ayons déjà proposé plusieurs approches infructueuses. Cependant, son identification permettrait alors de mettre en place un protocole d'élimination adaptée, potentiellement en ajoutant une colonne de séparation par chromatographie. L'élimination de cet interférent permettrait de gagner du temps en ne faisant plus de sous-échantillonnage de contrôle en pré-analyse et de gagner en confiance sur les résultats obtenus. D'autre part, le protocole est actuellement optimisé pour les échantillons d'eau de mer, et il serait plus intéressant de l'adapter et de l'optimiser également pour les particules marines, qui sont une matrice moins complexe que l'eau de mer. Le protocole adapté aux particules pourrait alors présenter moins d'étapes de purification.

D'autre part, au cours de la séparation chimique, une fraction contenant les isotopes du radium est récupérée, permettant au moins d'étudier son isotopie, voir quantifier la concentration en profitant du  $^{225}\text{Ra}$  produit également par le  $^{229}\text{Th}$  lors du milking du spike d'actinium. Des protocoles d'analyse des isotopes du radium ( $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ ) par spectrométrie de masse ont déjà été développés au cours de ces vingt dernières années (Hsieh and Henderson, 2011; Varga, 2008; Yokoyama and Nakamura, 2004; Zhang et al., 2015). L'utilisation du  $^{225}\text{Ra}$  aurait l'avantage de permettre l'analyse simultanée de  $^{225}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  et  $^{228}\text{Ra}$ , en évitant la nécessité de d'avoir à spiker une aliquote de l'échantillon avec du  $^{228}\text{Ra}$  pour déterminer la concentration en  $^{226}\text{Ra}$  comme c'est nécessaire actuellement pour les mesures par spectrométrie de masse. Cela permettrait d'effectuer l'analyse couplée du  $^{227}\text{Ac}$  avec celle du  $^{228}\text{Ra}$  qui ont chacun une source profonde dans l'océan, mais avec une plus grande sensibilité du  $^{228}\text{Ra}$  aux apports latéraux depuis les marges océaniques. Cependant, l'analyse conjointe de  $^{227}\text{Ac}$  et des isotopes du Ra par spectrométrie de masse risque de compliquer les corrections d'âge sur  $^{227}\text{Ac}$  du fait de l'utilisation du  $^{225}\text{Ra}$  comme spike.

## 2.2. Améliorations techniques des MC-ICPMS

Le principal point noir du protocole développé au cours de cette thèse, est la présence du signal d'interférence encore non identifié, et dont le contournement s'effectue à la limite des capacités de l'instrument. La principale perspective serait d'alors de réussir à identifier cette interférence résiduelle pour l'éliminer totalement en amont de l'analyse au MCICPMS, ou bien d'utiliser les outils

du spectromètre de masse pour améliorer le contournement de ces interférences. Cela peut notamment se faire en changeant la résolution de la mesure, actuellement réalisée en basse résolution, ce qui augmenterait la distance entre deux pics adjacents au prix d'une forte perte de signal ( 70% lors du passage à la résolution moyenne). Par ailleurs, différentes perspectives d'améliorations sont apparues avec les nouveaux progrès sur la sensibilité des MC-ICPMS. Une de ces innovations consiste en l'utilisation de micro-passeur, permettant d'effectuer l'analyse des échantillons avec un volume final inférieur à 100  $\mu\text{L}$ , ce qui permet d'augmenter la concentration injectée dans l'appareil et ainsi le signal détecté sur les compteurs d'ion et le rapport signal/bruit. De même, une approche similaire, consiste à effectuer l'injection totale de l'échantillon, pour traiter un signal transitoire capté sur les compteurs d'ion. Ces deux méthodes ont pour objectif d'augmenter le signal instantané reçu sur les détecteurs pour améliorer la sensibilité de la méthode, cependant cela peut potentiellement affecter la statistique de comptage et donc l'incertitude de la mesure. L'amélioration de la sensibilité permet de réduire l'incertitude de mesure, mais permet d'envisager de passer l'instrument en moyenne résolution, qui ne laisse passer que 30 % environ du signal initial, pour améliorer la séparation entre les pics d'Ac et leurs interférents. Enfin, une nouvelle génération de spectromètre de masse à multi-collection est actuellement commercialisée. Thermo, le fabricant de l'appareil utilisé lors de cette thèse présente sur la fiche technique du nouvel instrument une sensibilité au moins deux fois supérieures au Neptune<sup>plus</sup>. Cette amélioration permet d'envisager des mesures d'actinium beaucoup plus précises et de diminuer encore un peu les limites de détection et de quantification obtenues avec notre protocole de mesure.

Une autre innovation en spectrométrie de masse de plus en plus exploitée dans la communauté géochimique est l'utilisation de cellule de collision en amont du système de filtre  $m/z$  des spectromètres de masse. Cette cellule de collision permet de faire réagir certains éléments avec un gaz réactif pour filtrer certains éléments ou recombinaison. Cette méthode pourrait nous permettre de filtrer l'interférence résiduelle de nos échantillons d'eau de mer et de particule. Cependant, la cellule de collision pourrait engendrer une perte de sensibilité. Néanmoins, les TQ-ICPMS (ICPMS Triple Quadrupole) ne possèdent pas une sensibilité suffisante ( $\sim 100\text{kcps/ppb}$  estimer lors d'une expérience test de mesure du  $^{135}\text{Cs}$ ) pour envisager une analyse de l'actinium. L'utilisation d'une telle cellule sera peut-être possible sur la nouvelle génération de MC-ICPMS, dont les fabricants travaillent sur l'ajout d'une cellule de collision spécifiquement pour ces nouveaux instruments.

### 2.3. Perspectives ouvertes pour la campagne SWINGS

Le protocole de mesure de l'actinium  $^{227}\text{Ac}$  dissous de l'eau de mer développé lors de cette thèse est développé pour des échantillons de l'ordre de 10 L d'eau de mer tout en permettant une analyse multi-traceur ( $\text{Pa}/\text{Ac}/\varepsilon_{\text{Nd}}$ ). Les volumes nécessaires sont compatibles avec une planification régulière lors des campagnes d'échantillonnage en mer, notamment avec les bouteilles Niskin qui sont en général d'un volume de 12 L. Ma thèse a donc été une étape importante de la préparation de la campagne SWINGS, qui s'est déroulée début 2021 dans le secteur Indien de l'océan Austral (Figure 5-1). On trouve dans le secteur Sud de l'océan Indien deux des principaux sites de mélange vertical de l'océan austral : la dorsale SW Indienne et le plateau des Kerguelen (Tamsitt et al., 2017). Un des objectifs de la campagne SWINGS sera de quantifier l'importance du mélange vertical au-dessus de la dorsale et du plateau des Kerguelen et la contribution de la dorsale au mélange vertical profond. Elle permettra également d'étudier le lien entre le mélange vertical et la distribution de la plupart des traceurs biogéochimiques dans la colonne d'eau et d'utiliser l'actinium comme traceur dans les panaches hydrothermaux et de leur dynamique verticale. Le dernier objectif sera de comparer les mesures moyennes du coefficient de diffusion vertical obtenues avec l'excès d'actinium et les mesures obtenues avec des mesures physique (microstructure de densité / structure fine de densité). Enfin, SWINGS sera l'occasion de comparer les mesures de  $^{227}\text{Ac}$  par MC-ICPMS avec celles faites par RaDeCC par Pieter van Beek, puisque des stations communes ont été analysées.

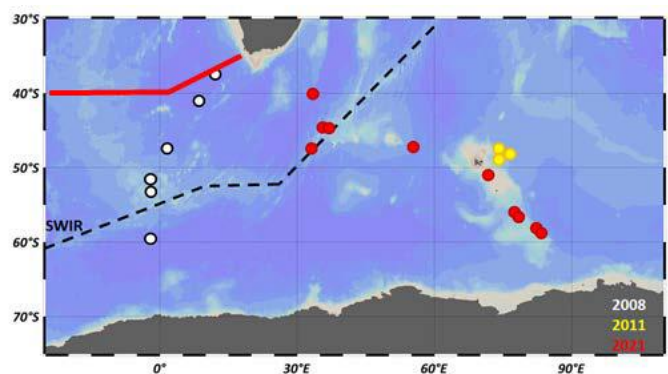


Figure 5-1 : Localisation des stations échantillonnées lors des différentes campagnes dans l'océan austral, avec les stations de la campagne bonus GoodHope (2018) ; 2011 = campagne KEOPS 2 ; 2021 = campagne SWINGS

#### 2.4. Perspectives liées au $^{231}\text{Pa}$

De plus, le  $^{231}\text{Pa}$  sera également analysé dans les échantillons collectés dans le cadre de la campagne SWINGS, afin dans un premier temps de corriger les mesures d'actinium pour en définir

l'excès provenant de la diffusion depuis les sédiments marin.

Ce nouveau jeu de données, associé aux études précédentes, devrait permettre également de développer une analyse Optimal MultiParamétrique (optimum multiparameter (OMP) analysis) pour discriminer l'influence des différentes masses d'eaux (Le Roy et al., 2018) sur la concentration des radionucléides sur une isopycne pour améliorer le modèle actuel qui est seulement basé sur des mélanges à deux pôles. Il permettra également de compléter le bilan des traceurs  $^{230}\text{Th}$  et  $^{231}\text{Pa}$  fait dans le secteur Atlantique de l'océan Austral (Rutger Van der Loeff et al., 2016) en étendant ce bilan au secteur Indien de l'océan Austral.

## 2.5. Perspectives de modélisation, influences des marges et application du $K_z$

Enfin, d'autres enjeux restent en suspens pour lesquels le jeu de données de Bonus GoodHope peut encore apporter des indices, tels que l'étendue de l'influence des marges continentales sur les profils verticaux observée loin des marges. En effet, on a pu voir que l'influence de la marge semble s'étendre jusqu'à la station S2, située 500km au sud-ouest de la station S1. Pour cela, on envisage le développement d'un modèle simple en deux dimensions prenant en compte le scavenging la diffusion verticale, les flux près des marges et le transport horizontal. Ce modèle permettra de quantifier l'influence des marges sur notre traceur et de mieux contraindre son champ d'application dans l'océan.

Un autre enjeu subsistant est l'application du  $K_z$  obtenu avec l'actinium pour décrire la distribution de traceurs dont on suspecte une influence non-négligeable de la remobilisation ( par exemple : Phosphore, Radium, Néodyme ...). On a pu succinctement le tester au travers d'un modèle 1D pour tester l'effet antagoniste du boundary scavenging et de la diffusion verticale accrue dans une colonne d'eau en contact avec la marge continentale, avec une application concluante pour décrire la concentration de Nd ainsi que la signature isotopique. On peut notamment aller plus loin en utilisant ce modèle pour estimer le temps de contact nécessaire à une masse d'eau pour enregistrer la signature  $\epsilon\text{Nd}$  de la marge et comparer ce résultat aux temps de contact de la NADW circulant le long de la marge Africaine dans les bassins du Cap et d'Angola (Rahlf et al., 2020). Ce modèle peut potentiellement être étendu aux zones océaniques avec des isopycnes inclinées permettant la remontée d'eau profonde vers la surface, en ajoutant un terme d'advection verticale pour simuler la composante verticale de l'upwelling.

Afin de tester l'effet de  $K_z$  dans les modèles de circulation, il faut essayer d'implémenter les  $K_z$  déterminés avec l'Ac dans des modèles de circulation régionale, ou inversement d'ajouter

l'actinium dans ces modèles pour tester si les paramètres de transport et de mélanges reproduisent efficacement les distributions de  $^{227}\text{Ac}$  mesurées autour de l'ACC. De ce point de vue, le cycle de  $^{231}\text{Pa}$  qui sert de fonction d'entrée à  $^{227}\text{Ac}$  est déjà implémenté dans les modèles NEMO-PISCES (GCM) et LOVECLIM (Modèle de complexité intermédiaire).

### 3. Références

- Abadie, C., Lacan, F., Radic, A., Pradoux, C., Poitrasson, F., 2017. Iron isotopes reveal distinct dissolved iron sources and pathways in the intermediate versus deep Southern Ocean. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 114, 858–863. <https://doi.org/10.1073/pnas.1603107114>
- Abbott, A.N., Haley, B.A., McManus, J., Reimers, C.E., 2015. The sedimentary flux of dissolved rare earth elements to the ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 154, 186–200. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.010>
- Amakawa, H., Yu, T.-L., Tazoe, H., Obata, H., Gamo, T., Sano, Y., Shen, C.-C., Suzuki, K., 2019. Neodymium concentration and isotopic composition distributions in the southwestern Indian Ocean and the Indian sector of the Southern Ocean. *Chem. Geol.* 511, 190–203. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.007>
- Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., Robinson, L.F., Edwards, R.L., Hoff, J.A., Moran, S.B., Loeff, M.R. van der, Thomas, A.L., Roy-Barman, M., Francois, R., 2012. GEOTRACES intercalibration of  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{231}\text{Pa}$ , and prospects for  $^{10}\text{Be}$ . *Limnol. Oceanogr. Methods* 10, 179–213. <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.179>
- Arraes-Mescoff, R., Roy-Barman, M., Coppola, L., Souhaut, M., Tachikawa, K., Jeandel, C., Sempéré, R., Yoro, C., 2001. The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE and Th isotopes during in vitro degradation of large marine particles. *Mar. Chem.* 73, 1–19. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00065-7](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00065-7)
- Bateman, H., 1910. Solution of a system of differential equations occurring in the theory of radioactive transformations. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 15, 423–427.
- Bojanowski, R., Holm, E., Whitehead, N.E., 1987. Determination of  $^{227}\text{Ac}$  in environmental samples by ion-exchange and alpha spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 115, 23–37. <https://doi.org/10.1007/BF02041973>
- Bonhomme, C., 2008. Turbulences et ondes en milieu naturel stratifié: deux études de cas: étude du mélange turbulent et des ondes internes du lac Pavin (Auvergne, France); influence des ondes de Rossby sur la concentration en chlorophylle de surface dans l'upwelling du Pérou. Université Paris-Est.
- Bown, J., Boye, M., Baker, A., Duvieilbourg, E., Lacan, F., Le Moigne, F., Planchon, F., Speich, S., Nelson, D.M., 2011. The biogeochemical cycle of dissolved cobalt in the Atlantic and the Southern Ocean south off the coast of South Africa. *Mar. Chem.* 126, 193–206. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.03.008>
- Boye, M., Wake, B.D., Lopez Garcia, P., Bown, J., Baker, A.R., Achterberg, E.P., 2012. Distributions of dissolved trace metals (Cd, Cu, Mn, Pb, Ag) in the southeastern Atlantic and the Southern Ocean (preprint). *Biogeochemistry: Open Ocean*. <https://doi.org/10.5194/bgd-9-3579-2012>
- Branellec, P., Arhan M., Speich S., 2010. Projet GoodHope. Campagne BONUS / GOODHOPE. Rapport de données CTD-O2 . OPS/LPO/10-02
- Broecker, W.S., Blanton, S., Smethie Jr., W.M., Ostlund, G., 1991. Radiocarbon decay and oxygen utilization in the Deep Atlantic Ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles* 5, 87–117. <https://doi.org/10.1029/90GB02279>
- Cavagna, A.-J., Dehairs, F., Bouillon, S., Woule-Ebongué, V., Planchon, F., Delille, B., Bouloubassi, I., 2013. Water column distribution and carbon isotopic signal of cholesterol, brassicasterol and particulate organic carbon in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Biogeosciences* 10, 2787–2801. <https://doi.org/10.5194/bg-10-2787-2013>
- Charette, M.A., Gonnea, M.E., Morris, P.J., Statham, P., Fones, G., Planquette, H., Salter, I., Garabato, A.N., 2007. Radium isotopes as tracers of iron sources fueling a Southern Ocean phytoplankton bloom. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 54, 1989–1998. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.06.003>
- Chase, Z., Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., Kubik, P.W., 2002. The influence of particle composition and particle flux on scavenging of Th, Pa and Be in the ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 15.
- Chen, C.-Y., Hsu, J.R.-C., Chen, H.-H., Kuo, C.-F., Cheng, M.-H., 2007. Laboratory observations on internal solitary wave evolution on steep and inverse uniform slopes. *Ocean Eng.* 34, 157–170. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2005.11.019>
- Chen, J.H., Lawrence Edwards, R., Wasserburg, G.J., 1986.  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* 80, 241–251. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(86\)90108-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90108-1)
- Chever, F., Bucciarelli, E., Sarthou, G., Speich, S., Arhan, M., Penven, P., Tagliabue, A., 2010. Physical



- speciation of iron in the Atlantic sector of the Southern Ocean along a transect from the subtropical domain to the Weddell Sea Gyre. *J. Geophys. Res. Oceans* 115. <https://doi.org/10.1029/2009JC005880>
- Condon, D.J., McLean, N., Noble, S.R., Bowring, S.A., 2010. Isotopic composition ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ) of some commonly used uranium reference materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 7127–7143. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.09.019>
- Cusack, J.M., Garabato, A.C.N., Smeed, D.A., Garton, J.B., 2017. Observation of a Large Lee Wave in the Drake Passage. *J. Phys. Oceanogr.* 47, 793–810. <https://doi.org/10.1175/JPO-D-16-0153.1>
- Danon, J., 1958. Anion-exchange studies with actinium and lanthanides in nitrate solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 7, 422–424. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(58\)80254-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(58)80254-7)
- de Lavergne, C., Madec, G., Roquet, F., Holmes, R.M., McDougall, T.J., 2017. Abyssal ocean overturning shaped by seafloor distribution. *Nature* 551, 181–186. <https://doi.org/10.1038/nature24472>
- de Lavergne, C., Vic, C., Madec, G., Roquet, F., Waterhouse, A.F., Whalen, C.B., Cuypers, Y., Bouruet-Aubertot, P., Ferron, B., Hibiya, T., 2020. A Parameterization of Local and Remote Tidal Mixing. *J. Adv. Model. Earth Syst.* 12, e2020MS002065. <https://doi.org/10.1029/2020MS002065>
- Deacon, G.E.R., 1979. The Weddell gyre. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 26, 981–995. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(79\)90044-X](https://doi.org/10.1016/0198-0149(79)90044-X)
- Decloedt, T., Luther, D.S., 2010. On a Simple Empirical Parameterization of Topography-Catalyzed Diapycnal Mixing in the Abyssal Ocean. *J. Phys. Oceanogr.* 40, 487–508. <https://doi.org/10.1175/2009JPO4275.1>
- DeMaster, D.J., 1981. The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1715–1732. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90006-5)
- Fahrbach, E., 2010. ANT-XXIV/3 report, O2 CTD report, p78-84, hdl:10013/epic.34050
- Feely, R.A., Sabine, C.L., Schlitzer, R., Bullister, J.L., Mecking, S., Greeley, D., 2004. Oxygen Utilization and Organic Carbon Remineralization in the Upper Water Column of the Pacific Ocean. *J. Oceanogr.* 60, 45–52. <https://doi.org/10.1023/B:JOCE.0000038317.01279.aa>
- Fieux, M., 2010. L'océan planétaire, ENSTA. ed. Paris.
- Friedrich, T., Timmermann, A., Decloedt, T., Luther, D.S., Mouchet, A., 2011. The effect of topography-enhanced diapycnal mixing on ocean and atmospheric circulation and marine biogeochemistry. *Ocean Model.* 39, 262–274. <https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2011.04.012>
- Fripiat, F., Cavagna, A.-J., Dehairs, F., Speich, S., André, L., Cardinal, D., 2011. Silicon pool dynamics and biogenic silica export in the Southern Ocean inferred from Si-isotopes. *Ocean Sci.* 7, 533–547. <https://doi.org/10.5194/os-7-533-2011>
- Garabato, A.C.N., 2004. Widespread Intense Turbulent Mixing in the Southern Ocean. *Science* 303, 210–213. <https://doi.org/10.1126/science.1090929>
- Garcia-Solsona, E., Jeandel, C., Labatut, M., Lacan, F., Vance, D., Chavagnac, V., Pradoux, C., 2014. Rare earth elements and Nd isotopes tracing water mass mixing and particle-seawater interactions in the SE Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 125, 351–372. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.009>
- Gdaniec, S., Roy-Barman, M., Foliot, L., Thil, F., Dapoigny, A., Burckel, P., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Mörth, C.-M., Andersson, P.S., 2018. Thorium and protactinium isotopes as tracers of marine particle fluxes and deep water circulation in the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 199, 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.12.002>
- Gdaniec, S., Roy-Barman, M., Levier, M., Valk, O., van der Loeff, M.R., Foliot, L., Dapoigny, A., Missiaen, L., Mörth, C.-M., Andersson, P.S., 2020.  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{230}\text{Th}$  in the Arctic Ocean: Implications for boundary scavenging and  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  fractionation in the Eurasian Basin. *Chem. Geol.* 532, 119380. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119380>
- Geibert, W., 2015. Assessment criteria for radionuclides in Geotraces IDP2017.
- 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.* 109, 409–420. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.07.005>
- Geibert, W., Hsieh, A., Hanfland, C., Verdeny, E., Masqué, P., Henderson, G., 2011. Actinium-227 in the Atlantic Sector of the Southern Ocean: New results from Bonus-Goodhope and UK Geotraces, in: EPIC3 Goldschmidt Conference, August 14-19, 2011, Prague, Czech Republic. Presented at the Goldschmidt Conference, August 14-19, 2011, Prague, Czech Republic.
- 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., Usbeck, R., 2004. Adsorption of thorium and protactinium onto different particle types: experimental findings 11 Associate editor: S. Krishnaswami. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1489–1501. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.011>
- Geibert, W., Vöge, I., 2008. Progress in the determination of  $^{227}\text{Ac}$  in sea water. *Mar. Chem.* 109, 238–249. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.07.012>
- Ghaleb, B., Pons-Branchu, E., Deschamps, P., 2004. Improved method for radium extraction from environmental samples and its analysis by thermal ionization mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 906. <https://doi.org/10.1039/b402237h>
- Goudsmit, G.-H., Peeters, F., Gloor, M., Wüest, A., 1997. Boundary versus internal diapycnal mixing in stratified natural waters. *J. Geophys. Res. Oceans* 102, 27903–27914. <https://doi.org/10.1029/97JC01861>
- Gouretski, V.V., Danilov, A.I., 1993. Weddell Gyre: structure of the eastern boundary. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 40, 561–582. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90146-T](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90146-T)
- Gregg, M.C., 1989. Scaling turbulent dissipation in the thermocline. *J. Geophys. Res. Oceans* 94, 9686–9698. <https://doi.org/10.1029/JC094iC07p09686>
- Guihou, A., Pichat, S., Nave, S., Govin, A., Labeyrie, L., Michel, E., Waelbroeck, C., 2010. Late slowdown of the Atlantic Meridional Overturning Circulation during the Last Glacial Inception: New constraints from sedimentary ( $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ). *Earth Planet. Sci. Lett.* 289, 520–529. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.11.045>
- Haley, B.A., Du, J., Abbott, A.N., McManus, J., 2017. The Impact of Benthic Processes on Rare Earth Element and Neodymium Isotope Distributions in the Oceans. *Front. Mar. Sci.* 0. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00426>
- Hammond, D.E., Charette, M., Moore, W., Sanial, V., Kipp, L., Anderson, R., 2017.  $^{227}\text{Ac}$  along GEOTRACES Transects in the Deep South Pacific and Preliminary Results for the Arctic. Presented at the Goldschmidt, 2017, p. 1.
- Hayes, C.T., Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., Vivancos, S.M., Lam, P.J., Ohnemus, D.C., Huang, K.-F., Robinson, L.F., Lu, Y., Cheng, H., Edwards, R.L., Moran, S.B., 2015. Intensity of Th and Pa scavenging partitioned by particle chemistry in the North Atlantic Ocean. *Mar. Chem.* 170, 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.01.006>
- Ho, D.T., Ledwell, J.R., Smethie Jr., W.M., 2008. Use of SF5CF3 for ocean tracer release experiments. *Geophys. Res. Lett.* 35. <https://doi.org/10.1029/2007GL032799>
- Hsieh, Y.-T., Henderson, G.M., 2011. Precise measurement of  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  ratios and Ra concentrations in seawater samples by multi-collector ICP mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 26, 1338–1346. <https://doi.org/10.1039/C1JA10013K>
- Huang, R.X., 2013. Ocean, Energy Flows in: Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.01198-2>
- Huussen, T.N., Naveira-Garabato, A.C., Bryden, H.L., McDonagh, E.L., 2012. Is the deep Indian Ocean MOC sustained by breaking internal waves? *J. Geophys. Res. Oceans* 117. <https://doi.org/10.1029/2012JC008236>
- Ireland, T.R., 2013. Invited Review Article: Recent developments in isotope-ratio mass spectrometry for geochemistry and cosmochemistry. *Rev. Sci. Instrum.* 84, 011101. <https://doi.org/10.1063/1.4765055>
- Jayne, S.R., 2009. The Impact of Abyssal Mixing Parameterizations in an Ocean General Circulation Model. *J. Phys. Oceanogr.* 39, 1756–1775. <https://doi.org/10.1175/2009JPO4085.1>
- Jeandel, C., Arsouze, T., Lacan, F., Téchiné, P., Dutay, J.-C., 2007. Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins. *Chem. Geol.* 239, 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.11.013>
- Jeandel, C., Venchiarutti, C., Bourquin, M., Pradoux, C., Lacan, F., Beek, P. van, Riotte, J., 2011. Single Column Sequential Extraction of Ra, Nd, Th, Pa and U from a Natural Sample. *Geostand. Geoanalytical Res.* 35, 449–459. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2010.00087.x>
- Jenkins, W.J., 1998. Studying subtropical thermocline ventilation and circulation using tritium and  $^3\text{He}$ . *J. Geophys. Res. Oceans* 103, 15817–15831. <https://doi.org/10.1029/98JC00141>
- Jia, Y., Tian, Z., Shi, X., Liu, J.P., Chen, J., Liu, X., Ye, R., Ren, Z., Tian, J., 2019. Deep-sea Sediment Resuspension by Internal Solitary Waves in the Northern South China Sea. *Sci. Rep.* 9, 12137. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47886-y>
- Jones, J.H., 1973. Vertical Mixing in the Equatorial Undercurrent. *J. Phys. Oceanogr.* 3, 286–296. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1973\)003<0286:VMITEU>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1973)003<0286:VMITEU>2.0.CO;2)

- Kayzar, T.M., Williams, R.W., 2015. Developing  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{227}\text{Ac}$  age-dating techniques for nuclear forensics to gain insight from concordant and non-concordant radiochronometers. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 307. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4435-4>
- 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., 2015a. 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>
- Koepfenkastro, D., De Carlo, E.H., 1992. Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach. *Chem. Geol.* 95, 251–263. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90015-W](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90015-W)
- Komura, K., Yznamoto, M., Ueno, K., 1990. Abundance of Low-energy gamma rays in the decay of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{214}\text{Pb}$ . *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 295, 461–465.
- Ku, T.-L., Mathieu, G.G., Knauss, K.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)
- Kunze, E., Firing, E., Hummon, J.M., Chereskin, T.K., Thurnherr, A.M., 2006. Global Abyssal Mixing Inferred from Lowered ADCP Shear and CTD Strain Profiles. *J. Phys. Oceanogr.* 36, 1553–1576. <https://doi.org/10.1175/JPO2926.1>
- Lacan, F., Jeandel, C., 2005. Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continent–ocean interface. *Earth Planet. Sci. Lett.* 232, 245–257. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.01.004>
- Large, W.G., McWilliams, J.C., Doney, S.C., 1994. Oceanic vertical mixing: A review and a model with a nonlocal boundary layer parameterization. *Rev. Geophys.* 32, 363. <https://doi.org/10.1029/94RG01872>
- Larivière, D., Reiber, K.M., Evans, R.D., Cornett, R.J., 2005. Determination of  $^{210}\text{Pb}$  at ultra-trace levels in water by ICP-MS. *Anal. Chim. Acta* 549, 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.06.020>
- Le Moigne, F.A.C., Boye, M., Masson, A., Corvaisier, R., Grossteffan, E., Guéneugues, A., Pondaven, P., 2013. Description of the biogeochemical features of the subtropical southeastern Atlantic and the Southern Ocean south of South Africa during the austral summer of the International Polar Year. *Biogeosciences* 10, 281–295. <https://doi.org/10.5194/bg-10-281-2013>
- 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  $^{226}\text{Ra}$ – $^{226}\text{Ra}$  relationship in the North Atlantic during GEOTRACES-GA01. *Biogeosciences* 15, 3027–3048. <https://doi.org/10.5194/bg-15-3027-2018>
- Le Roy, E., Sanial, V., Lacan, F., van Beek, P., Souhaut, M., Charette, M.A., Henderson, P.B., 2019. Insight into the measurement of dissolved  $^{227}\text{Ac}$  in seawater using radium delayed coincidence counter. *Mar. Chem.* 212, 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.04.002>
- Ledwell, J.R., Montgomery, E.T., Polzin, K.L., St. Laurent, L.C., Schmitt, R.W., Toole, J.M., 2000. Evidence for enhanced mixing over rough topography in the abyssal ocean. *Nature* 403, 179–182. <https://doi.org/10.1038/35003164>
- Ledwell, J.R., St. Laurent, L.C., Girton, J.B., Toole, J.M., 2011. Diapycnal Mixing in the Antarctic Circumpolar Current. *J. Phys. Oceanogr.* 41, 241–246. <https://doi.org/10.1175/2010JPO4557.1>
- Ledwell, J.R., Watson, A.J., 1988. The use of Deliberately Injected Tracers for the Study of Diapycnal Mixing in the Ocean, in: Nihoul, J.C.J., Jamart, B.M. (Eds.), Elsevier Oceanography Series, Small-Scale Turbulence and Mixing in the Ocean. Elsevier, pp. 11–20. [https://doi.org/10.1016/S0422-9894\(08\)70534-8](https://doi.org/10.1016/S0422-9894(08)70534-8)
- Ledwell, J.R., Watson, A.J., Broecker, W.S., 1986. A deliberate tracer experiment in Santa Monica Basin. *Nature* 323, 322–324. <https://doi.org/10.1038/323322a0>
- Ledwell, J.R., Watson, A.J., Law, C.S., 1998. Mixing of a tracer in the pycnocline. *J. Geophys. Res. Oceans* 103, 21499–21529. <https://doi.org/10.1029/98JC01738>
- Ledwell, J.R., Watson, A.J., Law, C.S., 1993. Evidence for slow mixing across the pycnocline from an open-ocean tracer-release experiment. *Nature* 364, 701–703. <https://doi.org/10.1038/364701a0>
- Levier, M., Roy-Barman, M., Colin, C., Dapigny, A., 2021. Determination of low level of actinium 227 in seawater and freshwater by isotope dilution and mass spectrometry. *Mar. Chem.* 233, 103986.

- <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.103986>
- Li, D., Chiang, T.-L., Kao, S.-J., Hsin, Y.-C., Zheng, L.-W., Yang, J.-Y.T., Hsu, S.-C., Wu, C.-R., Dai, M., 2017. Circulation and oxygenation of the glacial South China Sea. *J. Asian Earth Sci.* 138, 387–398. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2017.02.017>
- Li, Y.-H., 2005. Controversy over the relationship between major components of sediment-trap materials and the bulk distribution coefficients of  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{231}\text{Pa}$ , and  $^{10}\text{Be}$ . *Earth Planet. Sci. Lett.* 233, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.02.023>
- Liang, X., Thurnherr, A.M., 2012. Eddy-Modulated Internal Waves and Mixing on a Midocean Ridge. *J. Phys. Oceanogr.* 42, 1242–1248. <https://doi.org/10.1175/JPO-D-11-0126.1>
- Lin, P., Guo, L., Chen, M., 2014. Adsorption and fractionation of thorium and protactinium on nanoparticles in seawater. *Mar. Chem.* 162, 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.03.004>
- Livermore, B.D., Connelly, J.N., Moynier, F., Bizzarro, M., 2018. Evaluating the robustness of a consensus  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  value for U-Pb geochronology. *Geochim. Cosmochim. Acta* 237, 171–183. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.06.014>
- Luo, S., Ku, T.-L., 2004. On the importance of opal, carbonate, and lithogenic clays in scavenging and fractionating  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{10}\text{Be}$  in the ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 220, 201–211. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(04\)00027-5](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(04)00027-5)
- Macdonald, A.M., Wunsch, C., 1996. An estimate of global ocean circulation and heat fluxes. *Nature* 382, 436–439. <https://doi.org/10.1038/382436a0>
- Marinov, G.M., Marinova, A.P., Medvedev, D.V., Dadakhanov, J.A., Milanova, M.M., Happel, S., Radchenko, V.I., Filosofov, D.V., 2016. Determination of distribution coefficients ( $K_d$ ) of various radionuclides on UTEVA resin. *Radiochim. Acta* 104. <https://doi.org/10.1515/ract-2016-2582>
- Marshall, J., Speer, K., 2012. Closure of the meridional overturning circulation through Southern Ocean upwelling. *Nat. Geosci.* 5, 171–180. <https://doi.org/10.1038/ngeo1391>
- Megann, A., 2018. Estimating the numerical diapycnal mixing in an eddy-permitting ocean model. *Ocean Model.* 121, 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2017.11.001>
- Munk, W., 1981. Internal waves and small scale process, in: *Evolution of Physical Oceanography*. p. 623.
- Munk, W., 1966. Abyssal recipes. *Deep-Sea Res.* 13, 707–730.
- Munk, W., Wunsch, C., 1998. Abyssal recipes II: energetics of tidal and wind mixing. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 45, 1977–2010. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(98\)00070-3](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(98)00070-3)
- Nicholls, K.W., Østerhus, S., Makinson, K., Gammelsrød, T., Fahrbach, E., 2009. Ice-ocean processes over the continental shelf of the southern Weddell Sea, Antarctica: A review. *Rev. Geophys.* 47, RG3003. <https://doi.org/10.1029/2007RG000250>
- Nikurashin, M., Ferrari, R., 2010a. Radiation and Dissipation of Internal Waves Generated by Geostrophic Motions Impinging on Small-Scale Topography: Application to the Southern Ocean. *J. Phys. Oceanogr.* 40, 2025–2042. <https://doi.org/10.1175/2010JPO4315.1>
- Nikurashin, M., Ferrari, R., 2010b. Radiation and Dissipation of Internal Waves Generated by Geostrophic Motions Impinging on Small-Scale Topography: Theory. *J. Phys. Oceanogr.* 40, 1055–1074. <https://doi.org/10.1175/2009JPO4199.1>
- 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., 1984. Excess  $^{227}\text{Ac}$  in deep ocean water. *Nature* 310, 486–488. <https://doi.org/10.1038/310486a0>
- Nozaki, Y., Horibe, Y., 1983. Alpha-emitting thorium isotopes in northwest Pacific deep waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 65, 39–50. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90188-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90188-7)
- 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>
- Osborn, T.R., 1980. Estimates of the Local Rate of Vertical Diffusion from Dissipation Measurements. *J. Phys. Oceanogr.* 10, 83–89. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1980\)010<0083:EOTLRO>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1980)010<0083:EOTLRO>2.0.CO;2)
- Ostapenko, V., Vasiliev, A., Lapshina, E., Ermolaev, S., Aliev, R., Totskiy, Yu., Zhuikov, B., Kalmykov, S., 2015. Extraction chromatographic behavior of actinium and REE on DGA, Ln and TRU resins in nitric acid solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 306, 707–711. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4331-y>
- Östlund, H.G., Rooth, C.G.H., 1990. The North Atlantic tritium and radiocarbon transients 1972–1983. *J. Geophys. Res.* 95, 20147. <https://doi.org/10.1029/JC095iC11p20147>
- Owens, S.A., Buesseler, K.O., Sims, K.W.W., 2011. Re-evaluating the  $^{238}\text{U}$ -salinity relationship in seawater:

- Implications for the  $^{238}\text{U}$ – $^{234}\text{Th}$  disequilibrium method. *Mar. Chem.* 127, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.07.005>
- Pacanowski, R.C., Philander, S.G.H., 1981. Parameterization of Vertical Mixing in Numerical Models of Tropical Oceans. *J. Phys. Oceanogr.* 11, 1443–1451. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1981\)011<1443:POVMIN>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1981)011<1443:POVMIN>2.0.CO;2)
- Pavia, F.J., Anderson, R.F., Pinedo-Gonzalez, P., Fleisher, M.Q., Brzezinski, M.A., Robinson, R.S., 2020. Isopycnal Transport and Scavenging of  $^{230}\text{Th}$  and  $^{231}\text{Pa}$  in the Pacific Southern Ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles* 34. <https://doi.org/10.1029/2020GB006760>
- Polzin, K.L., Toole, J.M., Ledwell, J.R., Schmitt, R.W., 1997. Spatial Variability of Turbulent Mixing in the Abyssal Ocean. *Science* 276, 93–96. <https://doi.org/10.1126/science.276.5309.93>
- Pommé, S., Marouli, M., Suliman, G., Dikmen, H., Van Ammel, R., Jobbágy, V., Dirican, A., Stroh, H., Paepen, J., Bruchertseifer, F., Apostolidis, C., Morgenstern, A., 2012. Measurement of the  $^{225}\text{Ac}$  half-life. *Appl. Radiat. Isot.* 70, 2608–2614. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.07.014>
- Pourmand, A., Dauphas, N., 2010. Distribution coefficients of 60 elements on TODGA resin: Application to Ca, Lu, Hf, U and Th isotope geochemistry. *Talanta* 81, 741–753. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.01.008>
- Radchenko, V., Engle, J.W., Wilson, J.J., Maassen, J.R., Nortier, F.M., Taylor, W.A., Birnbaum, E.R., Hudston, L.A., John, K.D., Fassbender, M.E., 2015. Application of ion exchange and extraction chromatography to the separation of actinium from proton-irradiated thorium metal for analytical purposes. *J. Chromatogr. A* 1380, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.12.045>
- Radchenko, V., Mastren, T., Meyer, C.A.L., Ivanov, A.S., Bryantsev, V.S., Copping, R., Denton, D., Engle, J.W., Griswold, J.R., Murphy, K., Wilson, J.J., Owens, A., Wyant, L., Birnbaum, E.R., Fitzsimmons, J., Medvedev, D., Cutler, C.S., Mausner, L.F., Nortier, M.F., John, K.D., Mirzadeh, S., Fassbender, M.E., 2017. Radiometric evaluation of diglycolamide resins for the chromatographic separation of actinium from fission product lanthanides. *Talanta* 175, 318–324. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.07.057>
- Rahlf, P., Hathorne, E., Laukert, G., Gutjahr, M., Weldeab, S., Frank, M., 2020a. Tracing water mass mixing and continental inputs in the southeastern Atlantic Ocean with dissolved neodymium isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 530, 115944. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115944>
- Robinson, A.R., 1966. an investigation into the wind as the equatorial undercurrent robinson. *J. Mar. Res* 24, 179–204.
- Robinson, S., Ivanovic, R., van de Flierdt, T., Blanchet, C.L., Tachikawa, K., Martin, E.E., Cook, C.P., Williams, T., Gregoire, L., Plancherel, Y., Jeandel, C., Arsouze, T., 2021. Global continental and marine detrital  $\epsilon\text{Nd}$ : An updated compilation for use in understanding marine Nd cycling. *Chem. Geol.* 567, 120119. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120119>
- Rooth, C.G., Östlund, G., 1972. Penetration of tritium into the Atlantic thermocline. *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 19, 481–492. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(72\)90016-2](https://doi.org/10.1016/0011-7471(72)90016-2)
- Roy-Barman, M., Folio, L., Douville, E., Leblond, N., Gazeau, F., Bressac, M., Wagener, T., Ridame, C., Desboeufs, K., Guieu, C., 2020. Contrasted release of insoluble elements (Fe, Al, REE, Th, Pa) after dust deposition in seawater: a tank experiment approach (preprint). *Biogeochemistry: Open Ocean*. <https://doi.org/10.5194/bg-2020-247>
- Roy-Barman, M., Foliot, L., Douville, E., Leblond, N., Gazeau, F., Bressac, M., Wagener, T., Ridame, C., Desboeufs, K., Guieu, C., 2021. Contrasted release of insoluble elements (Fe, Al, rare earth elements, Th, Pa) after dust deposition in seawater: a tank experiment approach. *Biogeosciences* 18, 2663–2678. <https://doi.org/10.5194/bg-18-2663-2021>
- Roy-Barman, M., Thil, F., Bordier, L., Dapoiny, A., Foliot, L., Ayrault, S., Lacan, F., Jeandel, C., Pradoux, C., Garcia-Solsona, E., 2019. Thorium isotopes in the Southeast Atlantic Ocean: Tracking scavenging during water mass mixing along neutral density surfaces. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 149, 103042. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2019.05.002>
- Rutgers van der Loeff, M., Moore, W.S., 1999. Determination of natural radioactive tracers., in: *Methods of Seawater Analysis*. pp. 365–397.
- Rutgers van der Loeff, M., Venchiarutti, C., Stimac, I., van Ooijen, J., Huhn, O., Rohardt, G., Strass, V., 2016. Meridional circulation across the Antarctic Circumpolar Current serves as a double  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{230}\text{Th}$  trap. *Earth Planet. Sci. Lett.* 455, 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.07.027>
- Rutgers van der Loeff, M.M., Berger, G.W., 1993. Scavenging of  $^{230}\text{Th}$  and  $^{231}\text{Pa}$  near the antarctic polar front in the South Atlantic. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 40, 339–357.

[https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90007-P](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90007-P)

- Ryan, S., Schröder, M., Huhn, O., Timmermann, R., 2016. On the warm inflow at the eastern boundary of the Weddell Gyre. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 107, 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2015.11.002>
- 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., Rios, A.F., 2004. The Oceanic Sink for Anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science* 305, 367–371. <https://doi.org/10.1126/science.1097403>
- Sarmiento, J.L., Gruber, N., Brzezinski, M.A., Dunne, J.P., 2004. High-latitude controls of thermocline nutrients and low latitude biological productivity. *Nature* 427, 56–60. <https://doi.org/10.1038/nature02127>
- Sarmiento, J.L., Rooth, C.G.H., 1980. A comparison of vertical and isopycnal mixing models in the deep sea based on radon 222 measurements. *J. Geophys. Res.* 85, 1515. <https://doi.org/10.1029/JC085iC03p01515>
- Scholten, J.C., Fietzke, J., Mangini, A., Garbe-Schönberg, C.-D., Eisenhauer, A., Schneider, R., Stoffers, P., 2008. Advection and scavenging: Effects on <sup>230</sup>Th and <sup>231</sup>Pa distribution off Southwest Africa. *Earth Planet. Sci. Lett.* 271, 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.03.060>
- Schröder, M., Fahrback, E., 1999. On the structure and the transport of the eastern Weddell Gyre. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 46, 501–527. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(98\)00112-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(98)00112-X)
- Shaw, T.J., Moore, W.S., 2002. Analysis of <sup>227</sup>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)
- Shchepetkin, A.F., McWilliams, J.C., 2003. A method for computing horizontal pressure-gradient force in an oceanic model with a nonaligned vertical coordinate. *J. Geophys. Res. Oceans* 108. <https://doi.org/10.1029/2001JC001047>
- Shcherbina, A.Y., Sundermeyer, M.A., Kunze, E., D'Asaro, E., Badin, G., Birch, D., Brunner-Suzuki, A.-M.E.G., Callies, J., Cervantes, B.T.K., Claret, M., Concannon, B., Early, J., Ferrari, R., Goodman, L., Harcourt, R.R., Klymak, J.M., Lee, C.M., Lelong, M.-P., Levine, M.D., Lien, R.-C., Mahadevan, A., McWilliams, J.C., Molemaker, M.J., Mukherjee, S., Nash, J.D., Özgökmen, T., Pierce, S.D., Ramachandran, S., Samelson, R.M., Sanford, T.B., Shearman, R.K., Skillingstad, E.D., Smith, K.S., Tandon, A., Taylor, J.R., Terray, E.A., Thomas, L.N., Ledwell, J.R., 2015. The LatMix Summer Campaign: Submesoscale Stirring in the Upper Ocean. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 96, 1257–1279. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00015.1>
- Shih, L.H., Koseff, J.R., Ivey, G.N., Ferziger, J.H., 2005. Parameterization of turbulent fluxes and scales using homogeneous sheared stably stratified turbulence simulations. *J. Fluid Mech.* 525, 193–214. <https://doi.org/10.1017/S0022112004002587>
- Sholkovitz, E.R., Landing, W.M., Lewis, B.L., 1994. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1567–1579. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90559-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90559-2)
- Sokolov, S., Rintoul, S.R., 2009. Circumpolar structure and distribution of the Antarctic Circumpolar Current fronts: 1. Mean circumpolar paths. *J. Geophys. Res. Oceans* 114. <https://doi.org/10.1029/2008JC005108>
- Sookdeo, A., Cornett, R.J., Zhao, X.-L., Charles, C.R.J., Kieser, W.E., 2016. Measuring <sup>210</sup>Pb by accelerator mass spectrometry: a study of isobaric interferences of <sup>204,205,208</sup>Pb and <sup>210</sup>Pb. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 30, 867–872. <https://doi.org/10.1002/rcm.7501>
- St. Laurent, L., Naveira Garabato, A.C., Ledwell, J.R., Thurnherr, A.M., Toole, J.M., Watson, A.J., 2012. Turbulence and Diapycnal Mixing in Drake Passage. *J. Phys. Oceanogr.* 42, 2143–2152. <https://doi.org/10.1175/JPO-D-12-027.1>
- Stichel, T., Frank, M., Rickli, J., Hathorne, E.C., Haley, B.A., Jeandel, C., Pradoux, C., 2012a. Sources and input mechanisms of hafnium and neodymium in surface waters of the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 94, 22–37. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.07.005>
- Tamsitt, V., Drake, H.F., Morrison, A.K., Talley, L.D., Dufour, C.O., Gray, A.R., Griffies, S.M., Mazloff, M.R., Sarmiento, J.L., Wang, J., Weijer, W., 2017. Spiraling pathways of global deep waters to the surface of the Southern Ocean. *Nat. Commun.* 8, 172. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00197-0>
- Thurnherr, A.M., St. Laurent, L.C., 2011. Turbulence and diapycnal mixing over the East Pacific Rise crest near 10°N. *Geophys. Res. Lett.* 38. <https://doi.org/10.1029/2011GL048207>
- Trenberth, K.E., Zhang, Y., Fasullo, J.T., Cheng, L., 2019. Observation-Based Estimates of Global and Basin

- Ocean Meridional Heat Transport Time Series. *J. Clim.* 32, 4567–4583. <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-18-0872.1>
- Van de Flierdt, T., Pahnke, K., Amakawa, H., Andersson, P., Basak, C., Coles, B., Colin, C., Crocket, K., Frank, M., Frank, N., Goldstein, S.L., Goswami, V., Haley, B.A., Hathorne, E.C., Hemming, S.R., Henderson, G.M., Jeandel, C., Jones, K., Kreissig, K., Lacan, F., Lambelet, M., Martin, E.E., Newkirk, D.R., Obata, H., Pena, L., Piotrowski, A.M., Pradoux, C., Scher, H.D., Schöberg, H., Singh, S.K., Stichel, T., Tazoe, H., Vance, D., Yang, J., 2012. GEOTRACES intercalibration of neodymium isotopes and rare earth element concentrations in seawater and suspended particles. Part 1: reproducibility of results for the international intercomparison. *Limnol. Oceanogr. Methods* 10, 234–251. <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.234>
- Varga, Z., 2008. Ultratrace-level radium-226 determination in seawater samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 390, 511–519. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1394-9>
- Varga, Z., Nicholl, A., Mayer, K., 2014. Determination of the Th 229 half-life. *Phys. Rev. C* 89. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.89.064310>
- Venchiariutti, C., van der Loeff, M.R., Stimac, I., 2011. Scavenging of <sup>231</sup>Pa and thorium isotopes based on dissolved and size-fractionated particulate distributions at Drake Passage (ANTXXIV-3). *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr., Physics, Carbon Dioxide, Trace Elements and Isotopes in the Southern Ocean: The Polarstern Expeditions ANT XXIV-3 (2008) and ANT XXIII/3 (2006)* 58, 2767–2784. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2010.10.040>
- Vernet, M., Geibert, W., Hoppema, M., Brown, P.J., Haas, C., Hellmer, H.H., Jokat, W., Jullion, L., Mazloff, M., Bakker, D.C.E., Brearley, J.A., Croot, P., Hattermann, T., Hauck, J., Hillenbrand, C. -D., Hoppe, C.J.M., Huhn, O., Koch, B.P., Lechtenfeld, O.J., Meredith, M.P., Naveira Garabato, A.C., Nöthig, E. -M., Peeken, I., Rutgers van der Loeff, M.M., Schmidtko, S., Schröder, M., Strass, V.H., Torres-Valdés, S., Verdy, A., 2019. The Weddell Gyre, Southern Ocean: Present Knowledge and Future Challenges. *Rev. Geophys.* 57, 623–708. <https://doi.org/10.1029/2018RG000604>
- Walter, H.J., Rutgers van der Loeff, M.M., Hoelzen, H., 1997. Enhanced scavenging of <sup>231</sup>Pa relative to <sup>230</sup>Th in the South Atlantic south of the Polar Front: Implications for the use of the <sup>231</sup>Pa/<sup>230</sup>Th ratio as a paleoproductivity proxy. *Earth Planet. Sci. Lett.* 149, 85–100. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00068-X)
- Wang, R., Clegg, J.A., Scott, P.M., Larkin, C.S., Deng, F., Thomas, A.L., Zheng, X.-Y., Piotrowski, A.M., 2021. Reversible scavenging and advection – Resolving the neodymium paradox in the South Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 314, 121–139. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.09.015>
- Waterhouse, A.F., MacKinnon, J.A., Nash, J.D., Alford, M.H., Kunze, E., Simmons, H.L., Polzin, K.L., St. Laurent, L.C., Sun, O.M., Pinkel, R., Talley, L.D., Whalen, C.B., Huussen, T.N., Carter, G.S., Fer, I., Waterman, S., Naveira Garabato, A.C., Sanford, T.B., Lee, C.M., 2014. Global Patterns of Diapycnal Mixing from Measurements of the Turbulent Dissipation Rate. *J. Phys. Oceanogr.* 44, 1854–1872. <https://doi.org/10.1175/JPO-D-13-0104.1>
- Watson, A.J., Ledwell, J.R., Messias, M.-J., King, B.A., Mackay, N., Meredith, M.P., Mills, B., Naveira Garabato, A.C., 2013. Rapid cross-density ocean mixing at mid-depths in the Drake Passage measured by tracer release. *Nature* 501, 408–411. <https://doi.org/10.1038/nature12432>
- Watson, A.J., Ledwell, J.R., Sutherland, S.C., 1991. The Santa Monica Basin tracer experiment: Comparison of release methods and performance of perfluorodecalin and sulfur hexafluoride. *J. Geophys. Res.* 96, 8719. <https://doi.org/10.1029/91JC00105>
- Winogradow, A., Mackiewicz, A., Pempkowiak, J., 2019. Seasonal changes in particulate organic matter (POM) concentrations and properties measured from deep areas of the Baltic Sea. *Oceanologia* 61, 505–521. <https://doi.org/10.1016/j.oceano.2019.05.004>
- Yokoyama, T., Nakamura, E., 2004. Precise analysis of the <sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra isotope ratio for short-lived U-series disequilibria in natural samples by total evaporation thermal ionization mass spectrometry (TE-TIMS). *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 717. <https://doi.org/10.1039/b400829d>
- Yu, E.-F., Francois, R., Bacon, M.P., 1996. Similar rates of modern and last-glacial ocean thermohaline circulation inferred from radiochemical data. *Nature* 379, 689–694. <https://doi.org/10.1038/379689a0>
- Yuan, H., Cheng, C., Chen, K., Bao, Z., 2016. Standard-sample bracketing calibration method combined with Mg as an internal standard for silicon isotopic compositions using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Acta Geochim.* 35, 421–427. <https://doi.org/10.1007/s11631-016-0105-7>
- Zhang, T., Bain, D., Hammack, R., Vidic, R.D., 2015. Analysis of Radium-226 in High Salinity Wastewater

- from Unconventional Gas Extraction by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2969–2976. <https://doi.org/10.1021/es504656q>
- Zeng, J., Matsunaga, T., Shirai, T., 2022. A new estimate of oceanic CO<sub>2</sub> fluxes by machine learning reveals the impact of CO<sub>2</sub> trends in different methods (preprint). *Data, Algorithms, and Models*. <https://doi.org/10.5194/essd-2022-71>
- Zielinska, B., Apostolidis, C., Bruchertseifer, F., Morgenstern, A., 2007. An Improved Method for the Production of Ac-225/Bi-213 from Th-229 for Targeted Alpha Therapy. *Solvent Extr. Ion Exch.* 25, 339–349. <https://doi.org/10.1080/07366290701285108>



