HAL
open science

Les terres rares : traceurs des apports lithogéniques et des échanges dissous-particulaires dans l'Atlantique Nord subpolaire (campagne GEOVIDE, GEOTRACES GA01)

Marion Lagarde

To cite this version:

Marion Lagarde. Les terres rares : traceurs des apports lithogéniques et des échanges dissous-particulaires dans l'Atlantique Nord subpolaire (campagne GEOVIDE, GEOTRACES GA01). Sciences de la Terre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2022. Français. NNT : 2022TOU30338 . tel-04557447

HAL Id: tel-04557447

https://theses.hal.science/tel-04557447

Submitted on 24 Apr 2024

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

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

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*

Présentée et soutenue par

Marion Lagarde

Le 27 Juin 2022

Les Terres Rares : traceurs des apports lithogéniques et des échanges dissous-particulaires dans l'Atlantique Nord subpolaire

(campagne GEOVIDE, GEOTRACES GA01)

JURY

Mme Kazuyo Tachikawa, Rapporteuse
Mme Phoebe J. Lam, Rapporteuse
Mme Géraldine Sarthou, Examinatrice
Mme Hélène Planquette, Examinatrice
Mr Jeroen Sonke, Examinateur,
Mme Catherine Jeandel, co-directrice de thèse
Mme Pascale Lherminier, co-directrice de thèse

Ecole doctorale :

SDU2E – Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace

Unité de recherche :

LEGOS – Laboratoire d'études en géophysique et océanographie spatiale

Directrices de thèse :

Catherine Jeandel (LEGOS, CNRS) et Pascale Lherminier (LOPS, IFREMER)

RESUME

Dans l'océan, l'étude des concentrations en Terres Rares (REE) renseigne sur les processus d'échange entre phase dissoute et particulaire. Ce sont aussi des traceurs des apports lithogéniques qu'ils soient atmosphériques ou issus des sédiments déposés sur les marges ou le fond des abysses. La composition isotopique (C.I.) de l'une des Terres Rares, le néodyme (Nd), notée ε_{Nd}, est également un traceur des apports lithogéniques, qui apporte en plus l'information sur leur origine. A distance de ces apports, ε_{Nd} devient un traceur conservatif, qui peut être utilisé pour quantifier le mélange des masses d'eau.
L'objectif de ce travail de thèse est de réaliser une documentation complète des concentrations dissoutes et particulaires des REE dans l'Atlantique Nord subpolaire, le long du transect GEOVIDE (N/O Pourquoi Pas ? Mai-Juin 2014). Ce travail vise i) à déterminer l'influence des marges ii) comprendre les mécanismes sous-jacents au *boundary exchange* (BE) ii) préciser les échanges dissous-particulaires.
La première partie de la thèse porte sur les distributions de concentrations en REE particulaires sur les 1500 premiers mètres. Ces distributions révèlent i) des apports lithogéniques particulièrement importants au niveau de la marge ibérique, plus concentrés dans des couches néphéloïdes se propageant à environ 1000 km de la côte ii) une prédominance des phénomènes d'absorption en surface et d'adsorption en profondeur. Le premier de ces résultats a conduit à investiguer le mécanisme à l'origine de la formation et de la propagation des couches néphéloïdes observées. Pour cela, une simulation de la génération et dissipation des ondes internes de marée (IT) a été réalisée. Associée aux données disponibles sur les sédiments de la marge et à une réanalyse de sortie du modèle de circulation, elle a permis de montrer que les IT sont une source de particules lithogéniques pour l'océan, dispersés par la circulation jusqu'à 400 km de la marge. Dès lors, la question de la possibilité d'un apport ultérieur en REE par dissolution des particules se pose. L'analyse des concentrations en REE dissoutes qui a suivi, couplée à l'utilisation d'une analyse multiparamétrique optimisée permettant de permettant de dissocier le rôle du mélange de celui d'autres processus sur les concentrations observées, a montré que i) les particules sont effectivement à l'origine d'un apport par dissolution, marqué dans les couches néphéloïdes ii) les masses d'eaux profondes (NEADW et ISOW surtout) sont le siège d'un scavenging intense, qui aboutit à des profils en REE déviant du profil « nutrient-like » habituellement observé. Les coefficients de partition Kd des REE ont été calculés en combinant concentrations particulaires, dissoutes et masse des particules en suspension. Moins élevés dans les 400 premiers mètres ces Kd présentent des maximums ponctuels et augmentent ensuite avec la profondeur de manière exponentielle.
L'ensemble de ces travaux met en avant l'importance des apports latéraux par les marges dans le cycle océanique des REE, notamment sous l'impulsion des ondes internes, dont la permanence et l'ubiquité dans l'océan suggèrent un rôle non négligeable dans les apports d'éléments traces lithogéniques à l'échelle mondiale. Ils confirment également qu'un des mécanismes du *BE* est la dissolution des particules issues de ces apports suivi par du scavenging.
Enfin, les données de Kd, rares dans la littérature, peuvent être utilisées dans les modèles de cycle du Nd, paramétré jusqu'ici comme fixe par manque de valeurs. Ce résultat contribue à réconcilier à la fois concentrations simulées en surface et en profondeur avec celles observées.

MOTS-CLES : Terres rares particulaire, Terres Rares dissoutes, Atlantique nord subpolaire, GEOVIDE, resuspension sédimentaire, apports lithogéniques, couches néphéloïdes, coefficients de partition, isotopie du Nd, ondes internes, GEOTRACES

ABSTRACT

In the ocean, Rare Earths elements (REE) concentrations provide information on the exchanges between the dissolved and particulate phases. They are also tracers of lithogenic inputs from the margins and the bottom of the ocean from the sediments deposited there. However, the oceanic cycle of REE is still not fully understood. This is illustrated by the example of the boundary exchange (BE), a term that encompasses mechanisms at the origin of a decorrelation between dissolved Nd concentrations and its isotopic composition (I.C.) near the margins. This difference, called "Nd paradox", reveals the existence of processes not identified yet.
The objective of this thesis is to carry out a complete documentation of dissolved and particulate REE concentrations in the subpolar North Atlantic, along the GEOVIDE transect (N/O Pourquoi Pas?, May-June 2014). This work aims to i) determine the influence of margins on the REE cycle ii) understand the mechanisms underlying the boundary exchange iii) clarify dissolved-particle exchanges.
The first part of the thesis focuses on the distributions of particulate REE concentrations over the first 1500 meters. These distributions reveal i) elevated lithogenic contributions close to the Iberian margin, more important in nepheloid layers propagating to about 1000 km off the coast ii) a predominance of absorption at the surface, progressively replaced by a dominant adsorption with depth. The first result led to investigate the mechanism at the origin of the formation and propagation of the observed nepheloid layers. For this purpose, a simulation of the generation and dissipation of internal tides (IT) was performed. Combined with available data on the nature of the margin sediments and a reanalysis of a circulation model output, it showed that IT are a source of lithogenic particles for the ocean, dispersed by the circulation up to 400 km off the margin. This result raises the question of the potential role of particles dissolution on dissolved REE distributions. The subsequent analysis of dissolved REE concentrations, coupled with the use of an optimized multiparameter analysis to determine the fraction of observed concentrations due to mixing, showed as main results that i) the dissolution of particles is indeed a source of REE ii) an intense scavenging takes place in deep water masses (especially in the NEADW and ISOW), resulting in REE profiles deviating from the usually observed "nutrient-like" distribution. REE partition coefficients Kd were calculated combining particulate, dissolved and suspended particle mass concentrations. These Kds are lower in the first 400 meters, where they present discrete maxima, and then increase exponentially with depth.
Overall, this work highlights the importance of lateral inputs from the margins on the oceanic cycle of REE, especially under the impulse of internal waves. The permanence and ubiquity of the later in the ocean suggest that they play a significant role in the inputs of lithogenic trace elements at a global scale. These results also confirm that one of the mechanisms of boundary-exchange is the dissolution of particles from these inputs followed by scavenging. Finally, Kd data, that are scarce in the literature, can be used in the Nd cycle models in which it is set to a constant value by lack of data. Then, these Kds could contributes to reconcile both simulated surface and deep concentrations with the observed ones.

KEYWORDS : particulate Rare Earths, dissolved Rare Earths, subpolar North Atlantic, GEOVIDE, sediment resuspension, lithogenic inputs, nepheloid layers, partition coefficients, internal tides, GEOTRACES
AUTEURE : Marion Lagarde

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à Catherine Jeandel. Catherine, un grand et chaleureux merci pour ton accompagnement durant ces 4 ans. Merci d'avoir partagé avec moi tes connaissances encyclopédiques, merci pour ton soutien, pour ton engagement, pour tes conseils, pour les innombrables répétitions diverses et variées, pour l'assistance spectro 24/7, pour le traquage inlassable de mes redondances rédactionnelles… merci et encore merci.
Un grand merci également à ma co-encadrante Pascale Lherminier pour son accompagnement et sa disponibilité, pour m'avoir éclairée sur toute la partie physique océanographique de GEOVIDE et pour avoir toujours relu mes travaux (même quand c'était quasi uniquement de la chimie !).

Je remercie le jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail et pour ses questions et commentaires très constructifs. Merci à mes rapporteuses, Phoebe Lam et Kazuyo Tachikawa, dont les travaux m'ont toujours inspirée. Merci à Jeroen Soenke et Hélène Planquette pour l'accompagnement et les conseils au travers du comité de thèse. Merci à Pascale Lherminier et Géraldine Sarthou, cheffes de la mission GEOVIDE.
Un grand merci à tous les membres du LEGOS qui ont permis que cette thèse se déroule aussi bien que possible :

Merci aux directeurs Alexandre Ganachaud et Frédéric Marin pour l'accueil et le temps d'écoute, en particulier dans les moments difficiles de la période COVID. Merci à l'équipe du GESSEC, Martine Mena, Nadine Lacroux, Agathe Baritaud, Brigitte Cournou, Nicolas Cabot.
Un grand merci à l'équipe TIM pour son accueil et son soutien : merci à Pieter van Beek, François Lacan et Mélanie Grenier pour avoir toujours pris le temps des répondre à mes questions scientifiques et mes interrogations quant à la thèse et l'après-thèse, merci à Catherine Pradoux pour la formation salle blanche, pour m'avoir permis de maniper dans des conditions idéales.
Un merci particulier à Moustafa Belhadj pour m'avoir appris à maniper en salle blanche, et pour toutes les connaissances et l'aide que tu m'as apportées en chimie comme au spectro, qui ont été essentielles pour mener ce travail à bien.
Un grand merci à Lise, une co-bureau/sœur de thèse/référente travail isolée/coloc exceptionnelle, merci pour ton soutien et toutes les riches conversations scientifiques et personnelles.
Merci à tou.tes les autres doctorant.es de l'équipe TIM : Viet, merci pour tes conseils de manip et les discussions ; Morgane, super co-bureau, merci pour le soutien et les discussions. Merci Emilie et Simon pour l'accueil lors de mon arrivée dans l'équipe.

Merci également aux doctorants du LEGOS, plus particulièrement à Lisa, Pierre, Manon, Benjamin, Romain, Adélaïde, Gabriela. Merci à Elodie Kestenare pour les toutes les pauses qui m'o,t changé les idées.

Je remercie également les participant.es à la campagne SWINGS pour m'avoir permis de vivre ma première campagne en mer dans des conditions idéales : merci les cheffes Catherine Jeandel et Hélène Planquette. Merci à la pump team, Manu, Fabien, Virginie, Pieter, Morgane, Fred, Edwin, pour toute la bonne humeur quelle que soit l'heure ou la température. Parmi elle, un merci particulier à Nolwenn Lemaitre, extraordinaire binôme de bulle.

Un grand merci à ma famille, mes parents et mon frère, pour m'avoir toujours soutenue, ce qui m'a permis d'aller aussi loin. Merci à mes amis ainsi qu'à mes mais, en particulier Ugo, Quentin et Eléana. Merci à Olympe et Jean-Z d'avoir été une oreille si attentive pendant ces années de travail. Merci à Thibault pour son soutien, et la relecture assidue de ce travail.

Table des matières

Table des matières **6**

Table des illustrations **8**

Chapitre 1 : Introduction **13**

1.1. Comment décrire l'océan ? 13

1.1.1. Caractérisation des masses d'eau océaniques 13

1.1.2. La circulation océanique 19

1.1.3. Masses d'eau et circulation dans l'Atlantique Nord subpolaire 22

1.2. La biogéochimie de l'océan 26

1.2.1. Les éléments traces : particularités et intérêt scientifique 28

1.2.2. Les processus contrôlant le cycle océanique des éléments traces 29

1.2.3. La campagne GEOVIDE : étude des éléments traces et de leurs isotopes dans le SPNA 39

1.3. Les Terres Rares et la composition isotopique de Néodyme, traceurs des apports lithogéniques et de la circulation 44

1.3.1. Définition des Terres Rares 44

1.3.2. Cycle océanique des REE : pourquoi sont-ils des traceurs adaptés des apports lithogéniques et des échanges dissous-particulaires ? 45

1.3.3. La composition isotopique de Néodyme, traceur des échanges avec les marges et de la circulation océanique 49

1.4. Problématique de thèse 56

Chapitre 2 : Matériel et méthodes **57**

2.1. Introduction : bref parcours de l'échantillon, des abysses au spectromètre de masse ... 57

2.2. Prélèvements en mer pour les REE et l'isotopie du Nd 60

2.3. Détermination des concentrations en REE particulaires et dissoutes 62

2.3.1. Chimie en salle blanche 62

2.3.2. Mesure des concentrations en REE au SF-ICP-MS 70

2.4.2. Le TIMS : Spectromètre de masse à thermo-ionisation 79

Chapitre 3 : Concentrations en Terres Rares particulaires : apports lithogéniques et échanges dissous-particulaire **82**

3.1. Introduction 82

3.2. Lagarde et al., 2020 : « Particulate Rare Earth element behavior in the North Atlantic (GEOVIDE cruise) » 84

3.2.1. Résumé 84

3.3.2. Article publié : "Comportement des Terres Rares particulaires dans l'Atlantique nord" (Lagarde et al., 2020) 85

3.3. Conclusion 116

Chapitre 4 : Apports de matériel lithogénique par les ondes internes 117

4.1. Introduction 117

4.2. Article en révision : "Internal tidal waves responsible for lithogenic inputs along the Iberian shelf" 120

4.2.1. Résumé en français 120

4.2.2. Article soumis : Internal tides responsible for lithogenic inputs along the Iberian continental slope (Journal of Geophysical Research, le supplement d'informations es ten Annexe 2) 120

4.3. Conclusions et perspectives 136

Chapitre 5 : Concentrations en REE dissoutes : apports des marges, échange particules-dissous et coefficients de partition 137

5.1. Pourquoi étudier les DREE dissoutes ? 137

5.2. Résumé des résultats obtenus 139

5.2.1. Distribution surprenante des DREE le long de la section GEOVIDE 139

5.2.2 Comparaison entre DREE et PREE : les coefficients de distribution 140

5.2.3. Article soumis : "Dissolved Rare Earth elements non-conservative behavior in the North Atlantic: margin inputs, deep waters scavenging and partition coefficients" (Geochimica et Cosmochimica Acta) 142

5.3. Quelques considérations pour élargir ce travail : la remise en suspension au niveau des marges par les ondes internes, un phénomène à considérer à l'échelle globale ? 239

Chapitre 6 : Compositions isotopiques de Nd : échanges à la marge ibérique 245

6.1. Introduction : pourquoi étudier les compositions isotopiques de Nd dans l'Atlantique Nord ? 245

6.2. Résultats : échanges avec la marge ibérique 246

6.2.1. Signature isotopique des sources d'enrichissements « nets » en REE observés le long de la marge ibérique déduites des calculs OMPA 246

6.2.2. Quantification des échanges avec la marge sur la base des C.I de Nd et des modèles de circulation développés au chapitre 4 249

6.3. Conclusion 253

Chapitre 7 : Conclusions et perspectives 254

7.1. Conclusion 254

7.2. Perspectives 260

7.2.1. Mieux comprendre le *boundary exchange* avec les compositions isotopiques de Nd 260
7.2.2. Quantifier les apports d'éléments traces par les marges à l'échelle globale 260
7.2.3. Expliquer le scavenging dans les masses d'eau profondes 261
7.2.4. Modéliser la spéciation des REE dans l'eau de mer 261
7.2.5. Spécifier les coefficients de partition sur toute la colonne d'eau 262
Références 263
Annexes 281
Annexe 1 : Echantillonage des métaux traces lors de la campagne SWINGS 281
Annexe 2 : Informations supplémantaires de l'article « Internal tides responsible for lithogenic inputs along the Iberian continental slope" 288
Annexe 3 : production scientifique réalisée dans le cadre de cette thèse 303

Table des illustrations

Figure 1-1 : Température de surface de l'océan moyennée de 1955 à 2017, établie par satellite, World Ocean Atlas (Locarnini et al., 2018). 15

Figure 1-2 : Profils verticaux simplifiés de température A. dans les Tropiques B. aux moyennes latitudes et C. aux latitudes polaires. 15

Figure 1-3 : Salinité de surface de l'océan moyennée de 1955 à 2017, établie par satellite, World Ocean Atlas (Zweng et al., 2018) 16

Figure 1-4 : Section de salinité pratique dans l'Atlantique avec les principales masses d'eau, https://serc.carleton.edu/details/images/87071.html. 17

Figure 1-5 : Photo d'une rosette CTD, IFREMER 18

Figure 1-6 : Diagramme de température/salinité le long de la section GEOVIDE. Les profils verticaux représentés sont localisés sur la carte. Les masses d'eaux-types sont identifiées par les points noirs 19

Figure 1-7 : Circulation thermohaline globale. Les courants chauds de surface sont représentés en rouge, les courants profonds et denses en bleu. Les principales zones de plongée et de remontée des eaux sont indiquées en bleu 21

Figure 1-8 : Carte de la zone d'étude, l'Atlantique nord subpolaire (SPNA), adapté depuis Zunino et al. (2017) La bathymétrie est indiquée par changement de couleur à 100 m, 1000 m, et tous les 1000 m en-dessous. Les principaux courants dans la zone sont indiqués par des flèches, avec en rouge et vert les courants de surface ; en rose et orange les courants à profondeur intermédiaire ; en bleu et violet les courants profonds. NAC: South North Atlantic Current, ERRC: East Reykjanes Ridge Current; IC: Irminger Current; EGIC: East Greenland Irminger Current; DWBC: Deep Western Boundary Current). Les principales masses d'eau

transportées par ces courants sont indiquées avec la même couleur (MW: Mediterranean Water; ISOW: Iceland Scotland Overflow Water; DSOW: Denmark Strait Overflow Water; LSW: Labrador Sea Water; LNEADW: Lower North East Atlantic Deep Water). Les points indiquent l'emplacement des stations occupées. Durant la campagne GEOVIDE, celles en bleu correspondant aux stations où les échantillons destinés à l'étude des Terres Rares. 23

Figure 1-9 : Section de A. température potentielle et B. salinité le long du transect GEOVIDE. Les points noirs correspondent aux échantillons, les numéros aux stations échantillonnées pour l'analyse des Terres Rares et de la composition isotopique de Nd. Les principales masses d'eau sont indiquées en noir : ENACW: East North Atlantic Central Water ; MW: Mediterranean Water, NEADW: North East Atlantic Deep Water, SAIW: Subarctic Intermediate Water, IrSPMW: Irminger Subpolar Mode Water, LSW: Labrador Sea Water, ISOW: Iceland Scotland Overflow Water, DSOW: Denmark Strait Overflow Water. Interpolé et trace avec Ocean Data View (Schlitzer, 2015). Adapté de Sarthou et al. (2018)..... 24

Figure 1-10 : Nutriments limitant la production primaire A. des diatomées B. du petit phytoplancton et C. des diazotrophes (fixateurs d'azote atmosphérique). Extrait de Moore et al. (2001) 27

Figure 1-11 : Modèle en boîte des flux d'éléments traces entre océan, atmosphère et continent, avec leurs cycles internes dans le compartiment océan (d'après Libes, 2009). 30

Figure 1-12 : Synthèse des distributions en Nd en fonction de la salinité dans différents estuaires (Rousseau et al., 2015 et références incluses). A. estuaires présentant une soustraction de Nd ; B. estuaires présentant une soustraction suivie d'un apport de Nd C. mécanisme sous-jacent à la soustraction seule observée en A. ; et D. à la soustraction suivie d'un apport observée en B..... 32

Figure 1-13 : Rapports des concentrations particulaires sur les concentrations dissoutes du flux d'éléments d'origine fluviale (Jeandel et Oelkers, 2015) 33

Figure 1-14 : Simulation A. des émissions de poussières et B. des dépôts annuels, en g de poids sec par m^2, d'après Tanaka et Chiba (2006)..... 34

Figure 1-15 : Schéma conceptuel des particules océaniques, d'après Sholkovitz et al. (1994), extrait de Lagarde et al., 2019, poster présenté à la Goldschmidt 2019, Barcelone..... 37

Figure 1-16 : La pompe biologique, Lam et Marchal (2015)..... 38

Figure 1-17 : Carte des provinces biogéochimiques traversées par la campagne GEOVIDE superposées aux courants, adapté de García-Ibáñez et al. (2015). En orange, la région subtropicale de l'Atlantique nord (North Atlantic subtropical, NAST), en vert de la dérive nord Atlantique (North Atlantic Drift, NADR) et en bleu la région arctique (ARCT). 41

Figure 1-18 : Concentrations en A. oxygène dissous B. nitrates et nitrites et C. silicates le long de la section GEOVIDE, figures extraites de Sarthou et al. (2018). Les flèches délimitent les trois provinces biogéochimiques : Subtropical North Atlantic (NAST), North Atlantic drift region (NADR) et région arctique (ARCT). 43

Figure 1-19 : A. Position des Terres Rares dans la classification périodique B. rayon ionique des REE en fonction de la masse atomique, avec classification des REE selon la masse : REE légères (Light REE, LREE), moyennes (Middle REE, MREE) et lourdes (Heavy REE, HREE). Figure adaptée depuis Decker (2017)..... 45

Figure 1-20 : Abondance des éléments dans la croûte continentale relativement à Si. Les Terres Rares sont indiquées en bleu. Gordon B. Haxel, Sara Boore, et Susan Mayfield de l'USGS, http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/ 45

Figure 1-21 : Schéma du comportement des REE dans l'océan, adapté de Sholkovitz et al. (1994). 47

Figure 1-22 : Spectres de REE aux stations 1 et 2 de la section GEOVIDE 47

Figure 1-23 : Distributions verticales de deux LREE (La et Ce) et deux HREE (Gd et Lu) dans le Pacifique nord. Extrait de Alibo et Nozaki (1999). 48

Figure 1-24 : La composition isotopique de néodyme, traceur des apports lithogéniques et de leur origine à l'océan. Crédit Viet Pham 50

Figure 1-25 : Evolution de la concentration et de la composition isotopique d'un élément dans un réservoir géochimique sous l'influence d'un apport externe avec une CI différente. 51

Figure 1-26 : Evolution a. du rapport 143Nd/144Nd et b. d'ε_{Nd} au cours du temps dans le CHUR, correspondant à la Terre primitive avant différenciation de la croûte et du manteau, dans lesquels l'évolution de ces rapports est représentée en vert et en rouge respectivement. Extrait de Bizimis et Scher (2016). 52

Figure 1-27 : εNd continental et au niveau des marges, interpolé à partir de données mesurées. Extrait de Robinson et al. (2021) 53

Figure 1-28 : A. εNd et concentrations et B. concentrations en Nd dissous associée, synthèse des donnée existantes dans l'océan mondial, extrait de van de Flierdt et al. (2016) 54

Figure 1-29 : Processus susceptibles d'expliquer le boundary exchange au niveau des marges continentales. Adapté de Arsouze et al. (2009). 55

Figure 2-1 : Mise à l'eau d'une rosette de prélèvement sur la campagne SWINGS, crédit photo Pieter Van Beek 58

Figure 2-2 : Pompes in-situ sur le pont et en déploiement, campagne SWINGS, crédit photo Pieter Van Beek 58

Figure 2-3 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse 60

Figure 2-4 : Principe de la dilution isotopique. A un échantillon où les isotopes 1 (bleu) et 2 (orange) d'un élément sont présents dans une certaine proportion, on ajoute une solution de « spike » enrichie en isotope 2 (>95%) par rapport au 1, créant un rapport. 64

Figure 2-5 : A. schéma du SeaSlow, extrait de Pham (2020) et B. photo légendée du SeaSlow 67

Figure 2-6 : schéma A. d'une colonne de préconcentration et B. du montage d'une colonne sur le SeaSlow. Adapté depuis Pham (2020). 67

Figure 2-7 : Blanc moyen pour chaque REE en pg.g-1, n=27 69

Figure 2-8 : Spectres des concentrations en REE dans le matériel certifié de référence SLRS-6. Les concentrations obtenues avec le SeaSlow sont en couleur (n=7). Les spectres en pointillés noirs délimitent l'intervalle de concentration consensuel obtenu par intercalibration (Yeghicheyan et al., 2019, 9 laboratoires, 135 mesures) 69

Figure 2-9 : Spectres des concentrations en REE dans le standard GEOTRACES SAFE. Les concentrations obtenues avec le SeaSlow sont en bleu (n=3, spectres superposés). Les spectres en pointillés noirs délimitent l'intervalle de concentration consensuel obtenu par intercalibration (Behrens et al., 2018, 4 laboratoires, 33 mesures). 70

Figure 2-10 : A. Schéma de l'Aridus II, d'après Møller et al., 2015 B. Schéma de l'Element XR, Institut für mineralogie, Leibniz Universität Hannover C. Coups reçus en fonction de la masse pour le ^{146}Nd, spectre issu d'un échantillon GEOVIDE. 71

Figure 2-11 : A. Rapport d'oxydes par REE sur oxyde de Ce par session de mesure et B. Rapport d'hydroxydes par REE sur oxyde de Ce par session de mesure, comparés aux rapports mesurés en 2012. 77

Figure 2-12 : Suivi des taux d'oxydes de Ce à l'Element XR + Aridus II de mars 2015 à septembre 2020. En rouge données que j'ai mesuré pendant ma thèse, en bleu autres données existantes. 77

Figure 2-13 : comparaison des taux d'oxydes obtenus avec l'Aridus II et le Spiro..... 78

Figure 2-14 : schéma du TIMS (adapté depuis un schéma Thermo Fischer^{TM})..... 79

Figure 2-15 : Dépôt d'un échantillon au TIMS : A. filament de dépôt de l'échantillon B. Placement des filaments sur le barillet et C. Placement du barillet dans la source. Crédit photo Viet Pham (A et C) et Marion Lagarde (B). 79

Figure 2-16 : Suivi du rapport 143Nd/144Nd dans le standard Rennes lors des différentes sessions de mesures. La droite verte continue indique la moyenne consensuelle, celles en pointillées les bornes de validité. Les valeurs mesurées sont reportées en rouge. 81

Figure 4-1 : Les différentes ondes internes générées dans l'océan, figure adaptée de MacKinnon, (2013). Les ondes internes solitaires ne sont pas représentées comme leur formation est d'origine variable et épisodique 118

Figure 4-2 : Comportement d'une onde interne de marée (ITW) lorsqu'elle rencontre un talus continental, extrait de Cacchione (2002). « γ » est l'angle caractéristique du talus. « c » est l'angle caractéristique de l'onde selon lequel elle se propage à l'horizontal. « c » dépend de la fréquence de l'onde, de la stratification du milieu, et de la latitude. Lorsque « γ » et « c » sont égaux, l'énergie de l'ITW est dissipée par friction au niveau du talus. Dans les deux autres cas, les ITW s'amortissent (γ<c) où sont réfléchies (γ>c). 119

Figure 5-1 : Comparaison des SPM et Kd présentés dans cette étude (en bleu) avec ceux publiés par Stichel et al. (2020, en rouge) et au Kd modélisé par Siddall et al. (2008, en vert). 142

Figure 5-2 : Modélisation de l'énergie de la marée barotrope convertie vers le mode 1 de la marée interne. Extrait de De Lavergne et al. (2019). 239

Figure 5-3 : A. Zones de générations d'ondes internes ou des apports de néodyme, fer ou aluminium ont été identifiés dans l'océan Atlantique B. Vue d'ensemble des sections de concentrations d'Al dissous dans l'Atlantique C. Vue d'ensemble des sections de concentrations de Fe dissous dans l'Atlantique. Les zones d'apports par les ondes internes sont identifiées par des points : en jaune pour le néodyme, en orange pour l'aluminium, en rouge pour le fer. Vues extraites de l'atlas eGEOTRACES (Schlitzer, 2021). 240

Figure 5-4 : Zones de générations d'ondes internes ou des apports de fer ou d'aluminium ont été identifiés dans l'océan Indien 242

Figure 5-5 : A. Zones de générations d'ondes internes ou des apports de néodyme, fer ou aluminium ont été identifiés dans l'océan Pacifique B. Vue d'ensemble des sections de concentrations de Fe dissous dans le Pacifique. Les zones d'apports par les ondes internes sont identifiées par des points : en jaune pour le néodyme, en orange pour l'aluminium, en rouge pour le fer. Vues extraites de l'atlas eGEOTRACES (Schlitzer, 2021). 243

Figure 6-1 : εNd aux stations 1, 2 et 13 de la section GEOVIDE 246

Figure 6-2 : Comparaison entre données d'εNd mesurées (en bleu) et calculées avec l'OMPA (en rouge) à la station 1 de la section GEOVIDE. 248

Figure 6-3 : Processus susceptibles d'expliquer le boundary exchange au niveau des marges continentales. Adapté de Arsouze et al. (2009). 250

Figure 6-4 : Carte des flux à 150 m entre la marge et la stations 1. Adapté de Barbot et al. (en révision). 251

Figure 6-5 : A. Flux de Nd apporté par la marge (F_{ex}) et soustrait par scavenging (F_{sc}) en fonction de la C.I. de Nd du matériel apporté (ε_{ex}) et du débit (W). La droite en pointillés représente l'apport externe calculé à partir des concentrations en DREE, soit le bilan « net » des échanges avec la marge. B. Flux de sédiments apportés par la marge qu'il est nécessaire de dissoudre pour expliquer les variations d'ε_{Nd} et de concentrations observées 251

Chapitre 1 : Introduction

L'Océan recouvre 70% de la planète, interagissant avec l'atmosphère et les continents. Il représente 97% de l'eau disponible sur Terre, 300 fois la masse de l'atmosphère et 1200 fois sa capacité de stockage de chaleur. De par sa taille et ses propriétés, c'est un compartiment activement impliqué dans les cycles des éléments et les flux de chaleur au niveau de la Terre, donc dans la régulation du climat terrestre.

Pour appréhender son fonctionnement, il est nécessaire d'identifier les sources et de quantifier les flux de matière et d'éléments chimiques entrant et sortant de l'océan, leurs cycles internes, et de comprendre les processus qui sont à l'origine de ces derniers. Une fois ces cycles contraints, les éléments étudiés peuvent devenir des traceurs des processus contrôlant le cycle des éléments dans l'océan, et leur étude permet de progresser dans la compréhension de la chimie, la biologie et la physique de l'océan.

Cette thèse a pour but de décrire le cycle biogéochimique dans l'Atlantique Nord d'une certaine catégorie de traceurs, les Terres Rares, c'est-à-dire de décrire et quantifier leurs distributions, les processus d'apport, de transformation et de soustraction dans une certaine zone du réservoir océan. La première partie de cette introduction est dédiée à la caractérisation des masses d'eau océaniques et à leur circulation, en particulier dans la zone d'étude, l'Atlantique Nord subpolaire. La seconde partie porte sur la chimie générale de l'océan, sur l'apport de l'étude des traceurs à sa compréhension, et notamment celui des Terres Rares, qui sont l'objet de cette thèse. Dans un dernier temps, les questions posées par le fonctionnement de la zone d'étude et les connaissances actuelles sur le cycle océaniques des Terres Rares permettront d'établir la problématique qui a guidé ce travail de thèse.

1.1. Comment décrire l'océan ?

Cette première section a pour objet de présenter les paramètres thermodynamiques permettant de caractériser les différentes masses d'eau dans l'océan, et les mécanismes à l'origine de leur mise en mouvement. Si elle est en marge du sujet, elle a pour but d'éclairer les enjeux de mon travail de thèse à l'aide de concepts plus généraux qui en faciliteront la compréhension.

1.1.1. Caractérisation des masses d'eau océaniques

Les masses d'eau océaniques sont définies par leur température et leur salinité, qui déterminent leur densité.

La température

Le premier des paramètres caractérisant une masse d'eau est sa température. Il s'agit de la quantité de chaleur absorbée par une masse d'eau, acquise en surface par échange avec l'atmosphère. C'est un paramètre conservatif : une fois qu'une masse d'eau est en profondeur, sa température ne dépend que de son mélange avec des masses d'eau environnantes de températures différentes. La température de l'eau de mer est mesurée avec un thermocouple, un appareil par lequel la température est établie à partir d'une différence de potentiel entre deux matériaux soumis à une différence de température. En pratique, les températures mesurées sont corrigées de l'effet de la pression : on obtient ainsi la température potentielle θ. Elle représente la température qu'aurait un échantillon s'il était remonté à la surface de façon adiabatique (sans échange de chaleur). La température moyenne de l'océan est de 3,5°C, avec des variations s'échelonnant de -2°C aux hautes latitudes (température de cristallisation en glace de mer) à 30°C en zone tropicale.

La température de l'océan de surface présente une répartition zonale, reflet des échanges de chaleur avec les basses couches de l'atmosphère (Figure 1-1) Verticalement, les profils de température potentielle permettent de distinguer 3 zones, de la surface vers le fond (Figure 1-2) :

- La couche de mélange, dans laquelle la température est homogène, sous l'effet de l'action du vent, qui transmet une certaine énergie cinétique aux eaux de surface.
- La thermocline : en dessous de la couche de mélange, un fort gradient de température se met en place, caractérisé par un rapprochement des isothermes (lignes suivant une température constante)
- En dessous de cette thermocline, le gradient de température devient faible : c'est l'océan profond.

Ce profil vertical évolue au cours des saisons, avec un hiver caractérisé par une couche de mélange plus profonde, et un été marqué par une plus importante stratification, avec une thermocline pouvant affleurer.

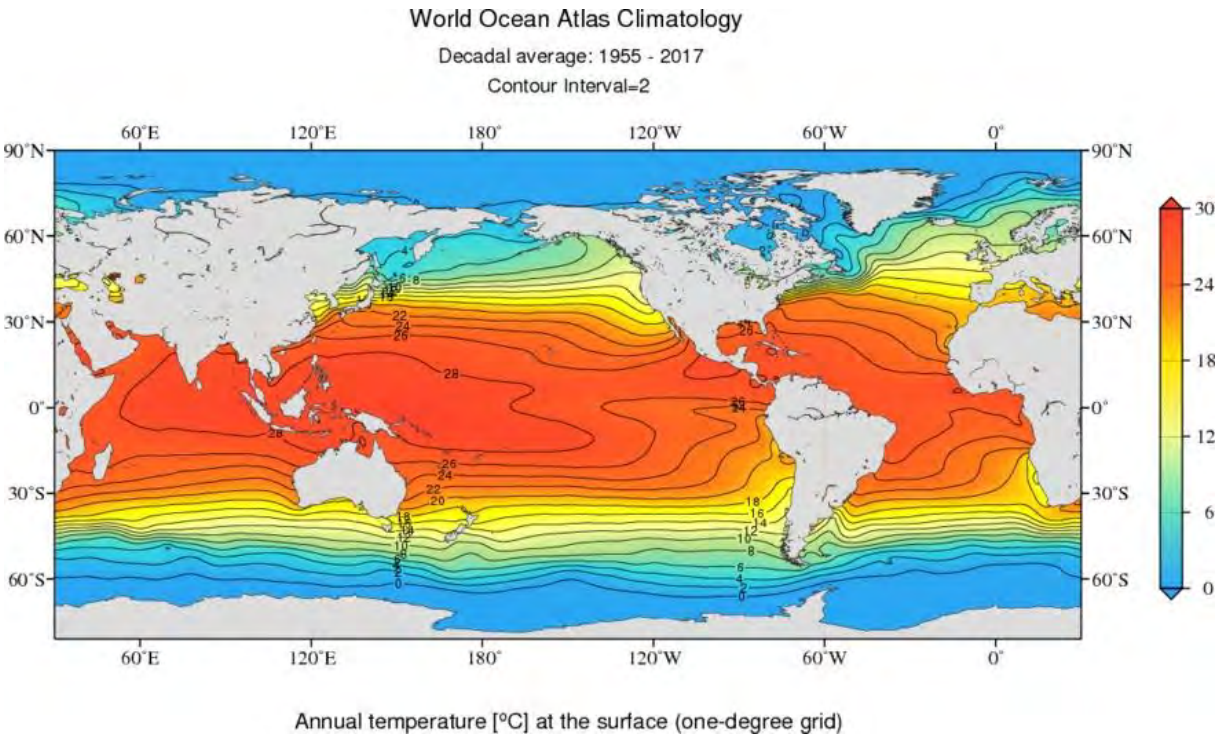


Figure 1-1 : Température de surface de l'océan moyennée de 1955 à 2017, établie par satellite, World Ocean Atlas (Locarnini et al., 2018).

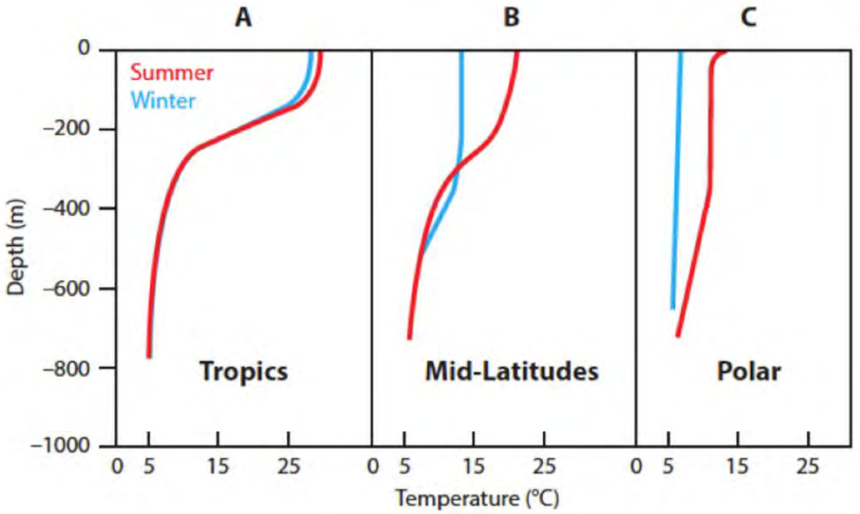


Figure 1-2 : Profils verticaux simplifiés de température A. dans les Tropiques B. aux moyennes latitudes et C. aux latitudes polaires.

La salinité

Le second paramètre thermodynamique définissant une masse d'eau est sa salinité. La salinité absolue est la fraction massique de tous les éléments dissous dans un échantillon d'eau par rapport à la masse de l'échantillon (en $g.kg^{-1}$). Elle se mesure par évaporation et pesée d'un échantillon. Comme c'est une mesure difficile, on emploie plutôt la salinité pratique, mieux reproductible. C'est une approximation de la salinité absolue, obtenue par mesure de la

conductivité d'un échantillon, qui est proportionnelle à la masse d'éléments dissous contenus dans l'échantillon. Comme cette mesure dépend de la température et de la pression, elle est ensuite corrigée par comparaison avec un standard, en utilisant la Practical Salinity Scale, une échelle de salinité pratique établie à partir d'un grand nombre d'échantillons (PSS-78, Perkin et Lewis, 1980). La salinité pratique s'exprime sans unité.

La salinité des eaux de surface reflète les échanges d'eau douce avec l'atmosphère (Figure 1-3), par évaporation et précipitation. La salinité est un paramètre conservatif après plongée des eaux, car modifiée en profondeur que par échange avec des masses d'eau de salinité différente. La salinité pratique varie de 2, aux embouchures de fleuves, à environ 42, dans les bassins évaporitiques tels que la Mer Morte ou le Golfe Persique. Elle varie entre 30 et 37 dans la majeure partie de l'océan mondial. La distribution verticale de la salinité présente des maximums de surface, suivi d'une halocline (zone de fort gradient de salinité), à la base de laquelle se trouve la salinité minimale de la colonne d'eau. Comme pour la température, le gradient devient ensuite plus faible dans l'océan profond (Figure 1-4).

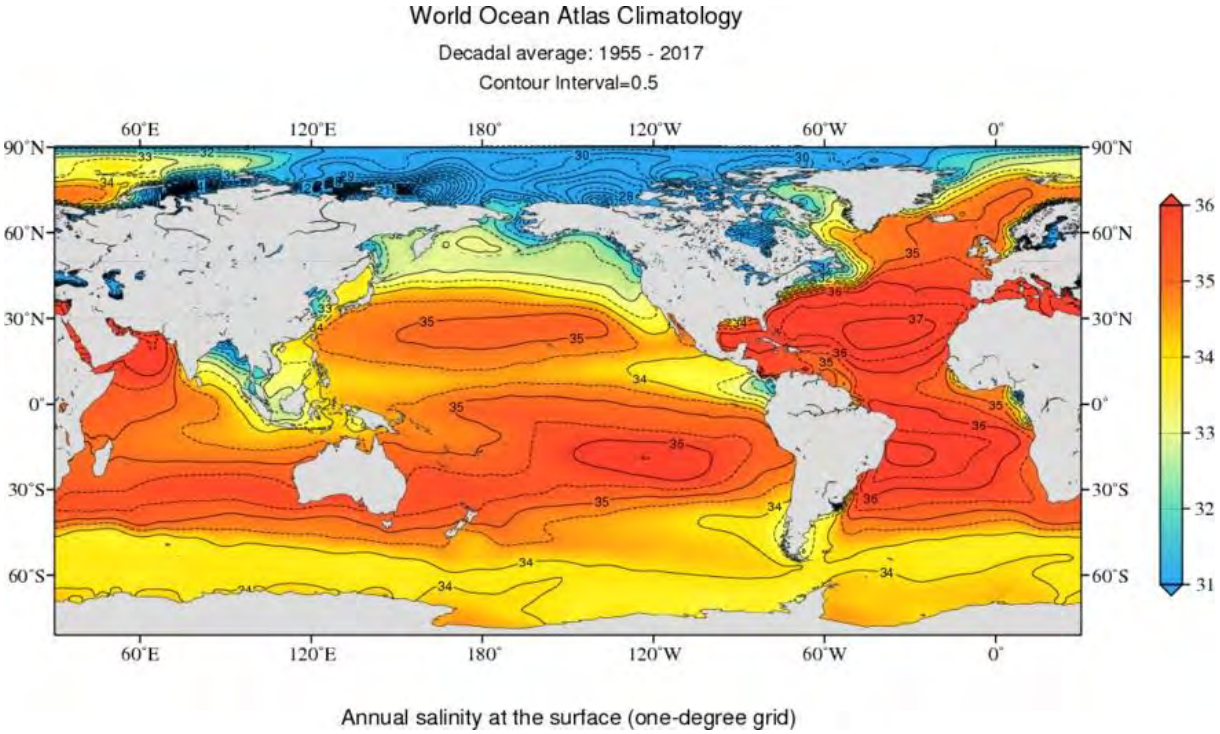


Figure 1-3 : Salinité de surface de l'océan moyennée de 1955 à 2017, établie par satellite, World Ocean Atlas (Zweng et al., 2018).

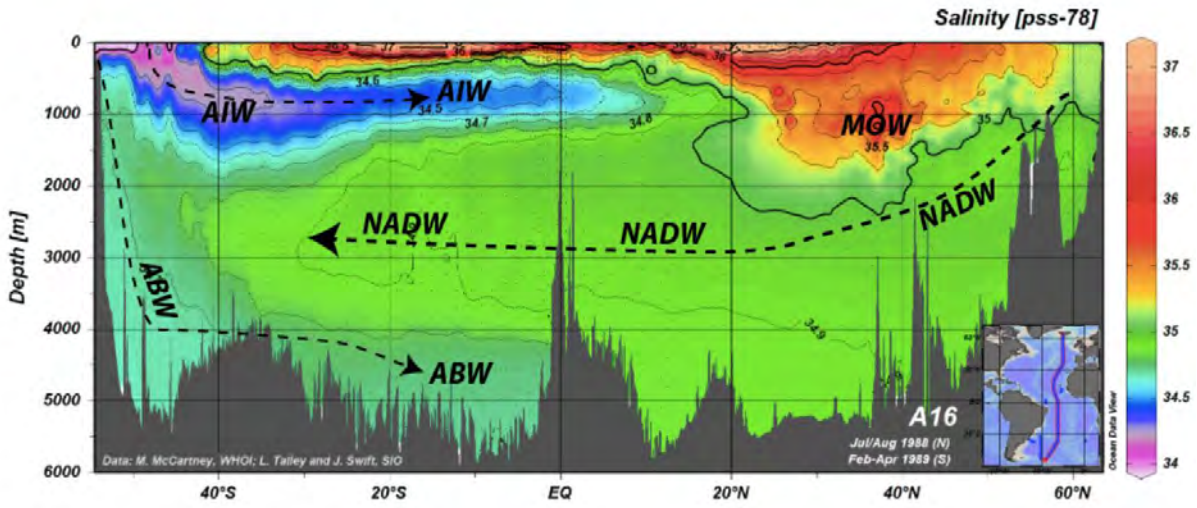


Figure 1-4 : Section de salinité pratique dans l'Atlantique avec les principales masses d'eau, https://serc.carleton.edu/details/images/87071.html.

La pression

Dans l'océan, les vitesses de courant sont élevées de plusieurs ordres de grandeur dans le plan horizontal par rapport à la verticale. Les masses d'eau sont donc considérées, en majorité, comme étant à l'équilibre hydrostatique, c'est-à-dire qu'en tout point la force liée au gradient de pression vertical est égale à la force liée à la gravité, qui est le poids de la colonne d'eau entre le point considéré et la surface. Cette hypothèse n'est plus valable quand des mouvements verticaux importants s'installent, comme au niveau des reliefs sous-marins.

Température et salinité sont les deux grandeurs conservatives caractérisant une masse d'eau, qui avec la pression définissent sa densité.

La densité

C'est le rapport de la masse volumique de l'eau de mer considérée sur celle de l'eau. La masse volumique de l'eau de mer augmente comme sa température diminue ou sa salinité augmente. La masse volumique de l'eau de mer est déterminée de manière empirique à partir de l'ajustement d'un grand nombre de points expérimentaux, qui a permis d'établir une loi polynomiale, l'équation internationale d'état de l'eau de mer (IES-80, International Equation of State for Seawater, (UNESCO, 1981). En pratique, c'est l'excès de masse volumique qui est utilisé, égal à la masse volumique de l'eau de mer moins celle de l'eau. 50% des masses d'eau ont un excès de masse volumique compris entre 27,7 et 27,9 $kg.m^{-3}$.

Température, salinité et pression sont mesurées sur la verticale grâce aux CTD, capteurs de températures (T), conductivité (C) et profondeur (depth, reliée à la pression par la masse volumique). Ces capteurs sont installés sur les rosettes de prélèvement d'eau de mer Figure *1-5*

: Photo d'une rosette CTD, IFREMERFigure 1-5) et vont mesurer ces paramètres à haute résolution lors de la descente et la remontée de l'instrument dans l'eau.

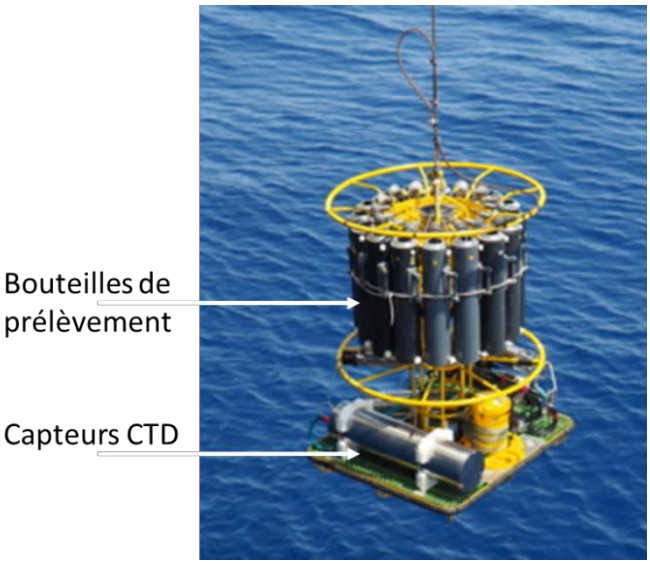


Figure 1-5 : Photo d'une rosette CTD, IFREMER

Diagramme de température et de salinité

Une des représentations communes des paramètres définissant une masse d'eau est le diagramme de température et de salinité, appelé diagramme T/S. Il est utilisé pour différencier les masses d'eau, savoir si elles se mélangent, et quantifier leur degré de mélange. Sur ces diagrammes, la température potentielle en fonction de la salinité (absolue ou pratique) est représentée (Figure *1-6*) par profil de mesure. Sur ce diagramme, la densité, fonction de la température, la salinité est également représentée, en s'affranchissant de la pression. Elle est représentée par des isopycnes.

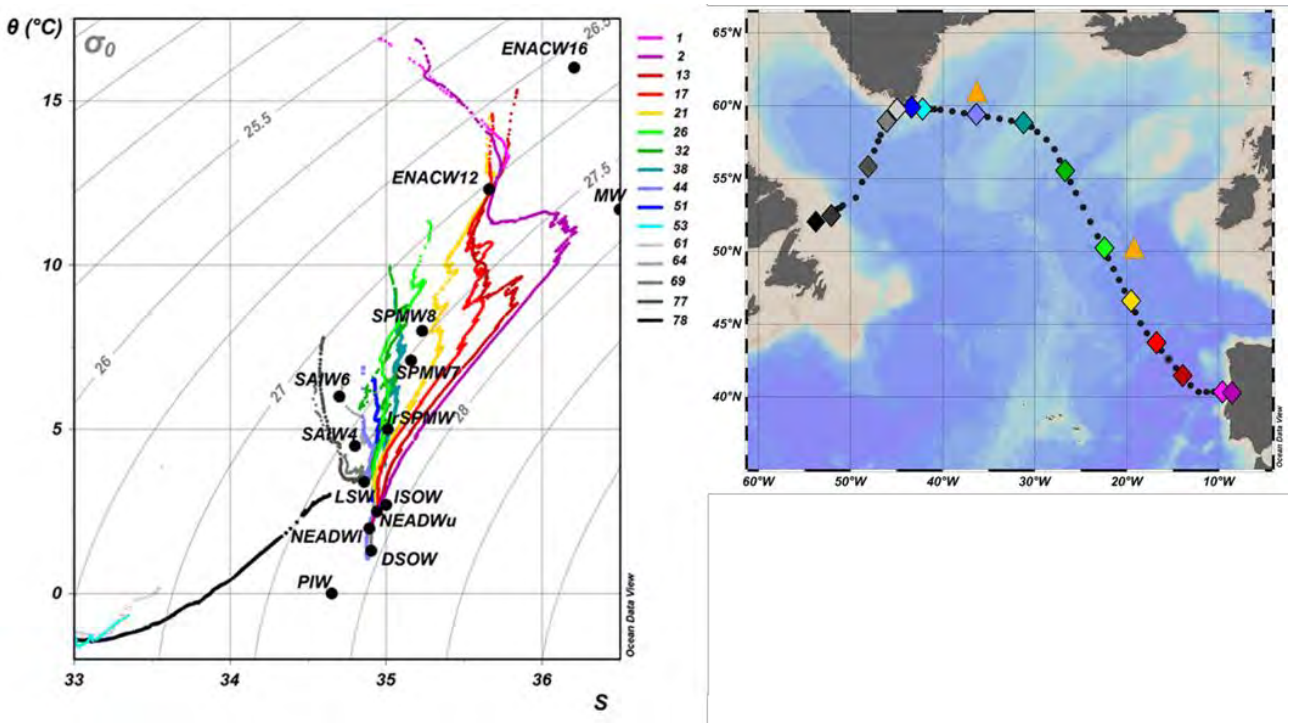


Figure 1-6 : Diagramme de température/salinité le long de la section GEOVIDE. Les profils verticaux représentés sont localisés sur la carte. Les masses d'eaux-types sont identifiées par les points noirs.

Sur ce diagramme, les eaux de composition très homogène correspondent à des eaux-types, qui vont se mélanger entre elles. Les masses d'eau s'alignant avec les isopycnes sont stables, elles sont à l'équilibre dynamique, le mélange est facile et rapide. Les masses d'eau adjacentes de densité différentes échangent de l'énergie, c'est un mélange difficile.

1.1.2. La circulation océanique

L'énergie solaire, la rotation de la Terre et l'attraction de la Lune sont les moteurs de la circulation océanique. L'énergie solaire, à l'origine des échanges de chaleur et d'eau douce, est responsable de la circulation thermohaline, décrite en premier dans cette partie, qui met en mouvement les masses d'eau profondes. Associée à la rotation de la Terre, elle est responsable de la mise en place de la circulation géostrophique et du pompage d'Ekman, présentés par la suite.

La circulation thermohaline : mise en mouvement des masses d'eau profondes

La circulation thermohaline résulte d'un mouvement gravitaire dynamisé par les différences de masse volumique, générées par les échanges de chaleur et d'eau douce avec l'atmosphère. C'est une circulation profonde, lente. Le moteur de cette circulation est la plongée d'eau de surface, qui alimente les eaux profondes. La principale zone de formation de ces eaux profondes est l'Atlantique Nord. Des évènements de convection ont également lieu en Antarctique, en mer de Weddell et en mer de Ross.

Dans l'Atlantique Nord, les eaux chaudes et salées remontent depuis la mer des Caraïbes, en échangeant de la chaleur avec l'atmosphère. Une partie de ces eaux passe les seuils topographiques du Danemark et du Groenland, gagnant la mer de Norvège et la mer du Groenland, quand une autre partie est rétrofléchie sur ces seuils et gagne les mers d'Irminger du Labrador. Le refroidissement de ces eaux en hiver augmente leur densité, ce qui entraîne leur plongée par convection, favorisée par des orages hivernaux. Les eaux profondes nouvellement formées sont caractérisées par une forte salinité relativement aux autres eaux profondes, du fait de leur origine tropicale. Elles s'écoulent ensuite vers le sud, avec un débit de 20 à 30 Sv (1 Sverdrup (Sv) = 10^6 $m^3.s^{-1}$). Cette circulation de retournement est nommée l'Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC). L'Atlantique nord subpolaire étant la zone d'étude de cette thèse, son fonctionnement et sa circulation sont davantage développés dans la partie 1.2.
En mer de Weddell, c'est une mécanique de convection différente qui s'installe, due à la formation de glace de mer. En automne et en hiver, la couverture glaciaire augmente, et la glace formée est poussée par les vents provenant du continent austral, libérant des espaces sans glace appelés polynyas. Ces eaux en contact avec l'atmosphère sont refroidies et salées, car la formation de glace depuis l'eau de mer n'inclut pas le sel. Leur densité est augmentée et provoque leur convection, avec un débit d'environ 10 Sv.

Les eaux de surface ayant plongé sont remplacées par des eaux provenant des latitudes subtropicales, créant un mouvement d'eau vers les latitudes plus élevées. Aux latitude tropicales et subtropicales, ce départ d'eau crée une « aspiration » à l'origine de la remontée des eaux profondes froides et peu salées : c'est la remontée convective. Cette circulation globale est représentée en Figure 1-7. Il faut environ 1000 ans à une particule d'eau pour faire le tour complet des océans via cette circulation.

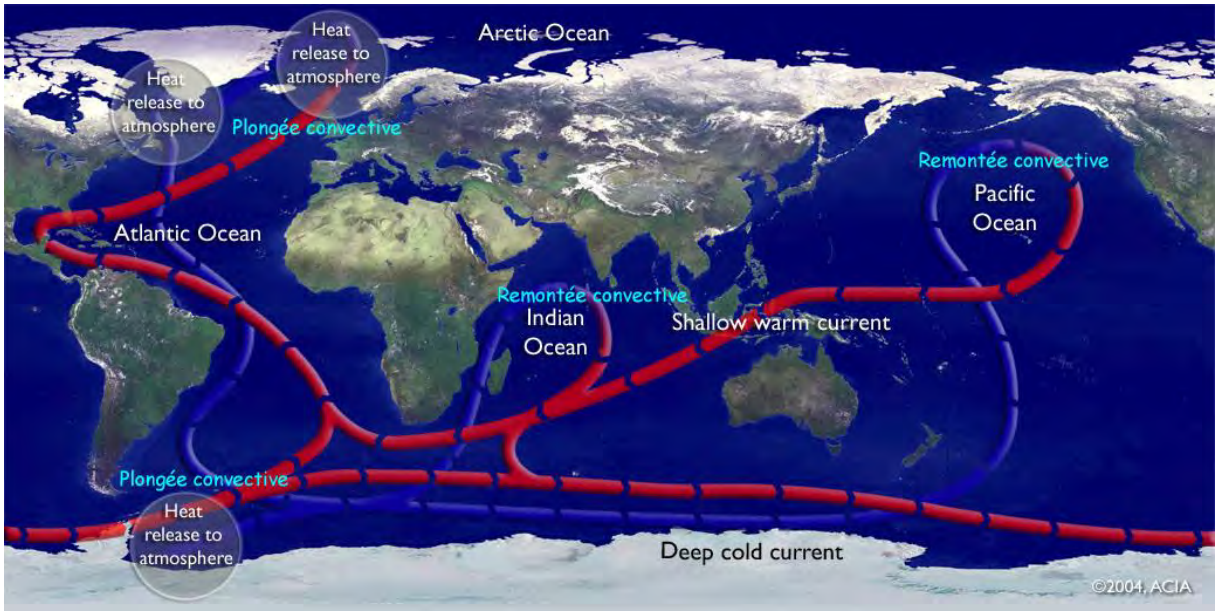


Figure 1-7 : Circulation thermohaline globale. Les courants chauds de surface sont représentés en rouge, les courants profonds et denses en bleu. Les principales zones de plongée et de remontée des eaux sont indiquées en bleu.

La circulation géostrophique et le pompage d'Eckman dans les eaux de surface

Les eaux de surface sont mises en mouvement des zones de basses pression atmosphériques vers les zones de haute pression. Cette circulation est liée aux mouvements de convection atmosphérique, qui sont à l'origine d'une élévation du niveau de la mer dans les zones de basse pression et d'un abaissement dans les zones de hautes pressions. Ce gradient de pression est à l'origine de l'écoulement.

Ces écoulements sont déviés par la force de Coriolis, qui provient de la rotation de la Terre. Cette force est nulle à l'équateur et augmente ensuite avec la latitude, et est à l'origine d'une déviation des masses d'eau et d'air en mouvement vers la droite dans l'hémisphère nord et vers la gauche dans l'hémisphère sud.

Le vent va également être à l'origine d'un déplacement d'eau en surface par friction. Cela crée un cisaillement vertical des vitesses, qui n'est pas négligeable devant la force de Coriolis. Un équilibre s'établit alors entre ces deux forces opposées, à l'origine de la circulation d'Ekman. Avec la profondeur, l'effet du vent s'atténue, et devient de plus en plus faible face à la force de Coriolis, qui dévie davantage la couche d'eau sur laquelle elle s'applique.

La rotation de la Terre (par la force de Coriolis et la friction sur les eaux de surface) et les gradients de pression influencent la circulation dans les 800 premiers mètres de la colonne d'eau environ, et sont à l'origine de la formation des gyres océaniques.

1.1.3. Masses d'eau et circulation dans l'Atlantique Nord subpolaire

La mission OVIDE : étude de la circulation et des masses d'eau dans le SPNA

L'étude des masses d'eau et de leur circulation dans l'Atlantique Nord subpolaire est l'objet du projet OVIDE, qui vise à « documenter et comprendre la variabilité de la circulation et des masses d'eau (dans cette région) dans un contexte de changement global » (OVIDE project, https://www.umr-lops.fr/en/Projects/Active-projects/OVIDE). Pour cela, température, conductivité, pression, concentration en oxygène dissous et vitesse de courant des eaux de surface sont mesurées le long de la section OVIDE tous les deux ans depuis 2002. Celle-ci part de Lisbonne, au Portugal, pour rejoindre le cap Farewell, à l'extrémité sud du Groenland. En 2014, dans le contexte du programme GEOTRACES, la campagne a été étendue à l'études des traceurs géochimiques et de leurs isotopes (TEI, voir section 1.2.3) : c'est la campagne GEOVIDE (Sarthou et al., 2018), durant laquelle ont été prélevés les échantillons étudiés au cours de cette thèse. En plus de la section OVIDE, cette campagne s'est poursuivie au-delà du Groenland, rejoignant Terre-Neuve en traversant la mer du Labrador. Les stations d'échantillonnage pour l'étude des TEI ont été choisies dans les structures physiques permanentes caractéristiques de la zone (Zunino et al., 2017). Ces stations sont présentées en Figure 1-8, de même que les principaux courants identifiés lors de la campagne GEOVIDE et des campagnes OVIDE précédentes. Les masses d'eau identifiées sont représentées sur les sections de température et de salinité en Figure 1-9A et Figure 1-9B respectivement

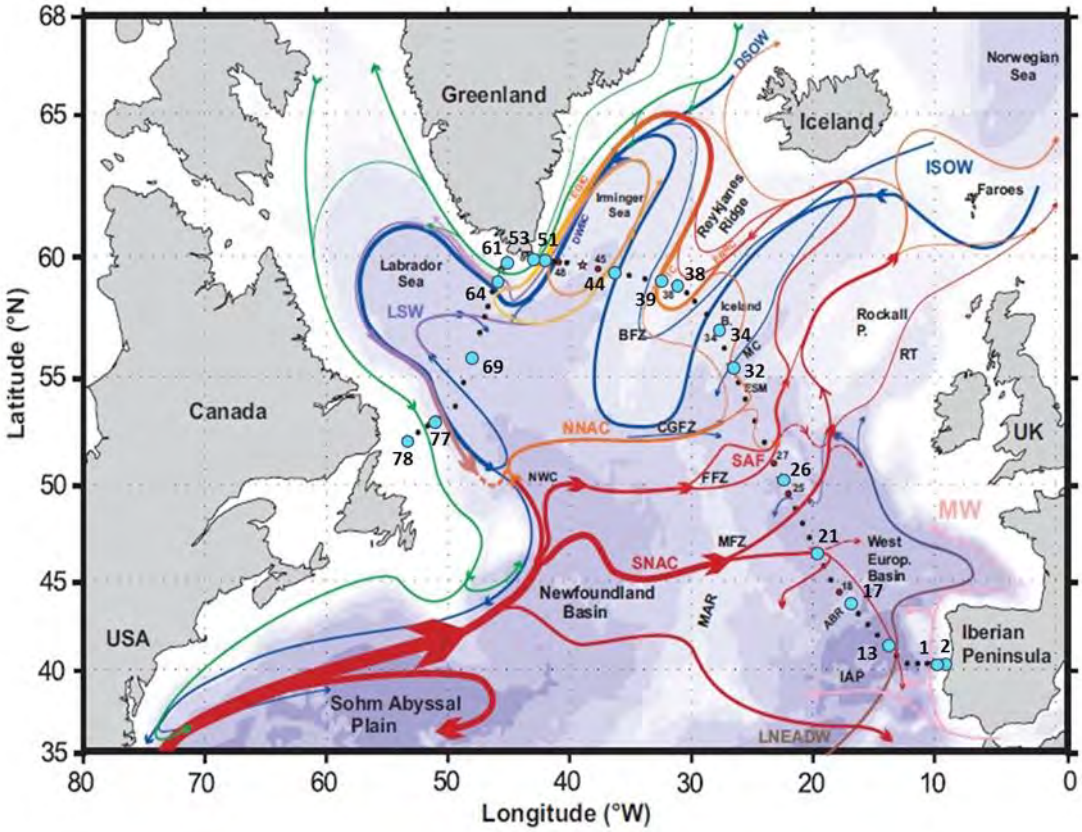


Figure 1-8 : Carte de la zone d'étude, l'Atlantique nord subpolaire (SPNA), adapté depuis Zunino et al. (2017). La bathymétrie est indiquée par changement de couleur à 100 m, 1000 m, et tous les 1000 m en-dessous. Les principaux courants dans la zone sont indiqués par des flèches, avec en rouge et vert les courants de surface ; en rose et orange les courants à profondeur intermédiaire ; en bleu et violet les courants profonds. NAC: South North Atlantic Current, ERRC: East Reykjanes Ridge Current; IC: Irminger Current; EGIC: East Greenland Irminger Current; DWBC: Deep Western Boundary Current). Les principales masses d'eau transportées par ces courants sont indiquées avec la même couleur (MW: Mediterranean Water; ISOW: Iceland Scotland Overflow Water; DSOW: Denmark Strait Overflow Water; LSW: Labrador Sea Water; LNEADW: Lower North East Atlantic Deep Water). Les points indiquent l'emplacement des stations occupées. Durant la campagne GEOVIDE, celles en bleu correspondant aux stations où les échantillons destinés à l'étude des Terres Rares.

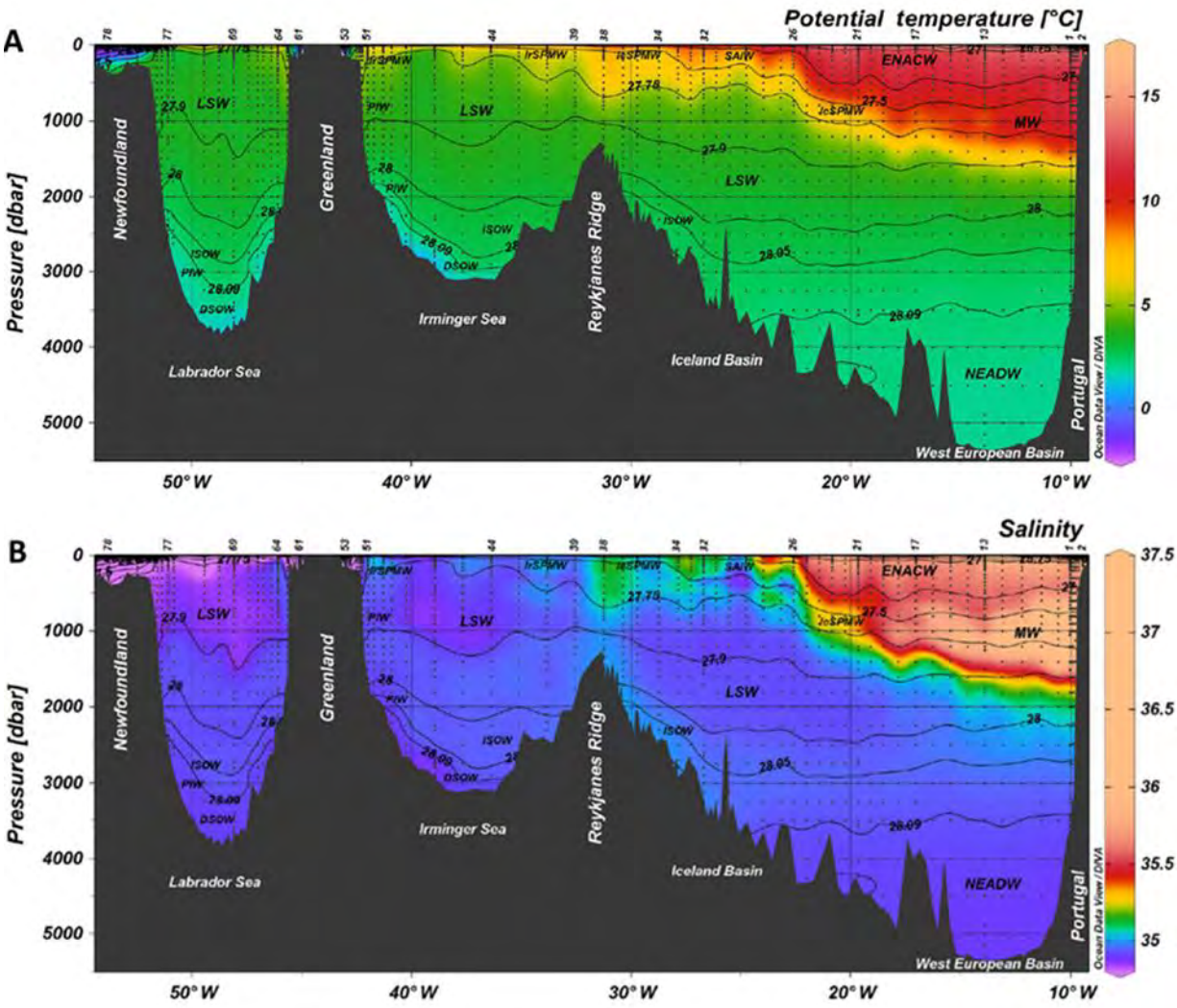


Figure 1-9 : Sections de A. température potentielle et B. salinité le long du transect GEOVIDE. Les points noirs correspondent aux échantillons, les numéros aux stations échantillonnées pour l'analyse des Terres Rares et de la composition isotopique de Nd. Les principales masses d'eau sont indiquées en noir : ENACW: East North Atlantic Central Water ; MW: Mediterranean Water, NEADW: North East Atlantic Deep Water, SAIW: Subarctic Intermediate Water, IrSPMW: Irminger Subpolar Mode Water, LSW: Labrador Sea Water, ISOW: Iceland Scotland Overflow Water, DSOW: Denmark Strait Overflow Water. Interpolé et trace avec Ocean Data View (Schlitzer, 2015). Adapté de Sarthou et al. (2018).

Circulation et masses d'eau

Les premiers 1000 mètres de la partie orientale de la section sont alimentés par les eaux chaudes et salées d'origine subtropicales amenées par le courant nord Atlantique (NAC, North Atlantic Current, en rouge sur la Figure 1-8), qui est une extension du Gulf Stream, après qu'il ait méandré et relâché des tourbillons (Rossby, 1996; Lozier et al., 1995). Le NAC se divise en plusieurs branches comme il circule vers le nord-est. Les branches sud sont rétrofléchies vers le sud dans le bassin ouest européen, qui se situe entre l'Europe et le front subpolaire marquant sa frontière avec le bassin islandais. Ce courant transporte les eaux centrales de l'Atlantique nord-est (East North Atlantic Central Waters, ENACW, 11.7°C ≤θ≤16,6°C, 35,60≤S≤36,26, 11,6 ± 1,2 Sv) et les eaux modales subpolaires (Subpolar Mode Waters, SPMW, 4,4°C

≤θ≤8,6°C, 34,5≤S≤35,29, 2,6 ± 1,5 Sv) (García-Ibáñez et al., 2018, 2015; Thierry et al., 2008). Les différentes branches du NAC empruntent trois principaux chemins. Deux de ces chemins se dirigent vers le nord-est, les masses d'eaux franchissant les seuils entre Ecosse et Islande (canal entre îles Féroé et îles Shetland et Ride Islande-Féroé) et entre Islande et Groenland (détroit du Danemark) pour alimenter les mers nordiques (mer de Norvège, du Groenland, des Barents, et océan Arctique) entre 60°N et 80°N de latitude. Ces seuils étant peu profonds, seules les eaux les plus superficielles les franchissent, les eaux plus profondes sont rétrofléchies et empruntent un troisième chemin. Dans un premier temps, ces masses d'eau sont rétrofléchies sur les seuils entre l'Ecosse et l'Islande et circulent vers le sud, contraintes par la ride de Reykjanes, le long de laquelle elles sont transportées par le courant est de la ride de Reykjanes (East Reykjanes Ridge Current, ERRC). Elles franchissent la ride au niveau de la zone de fracture de Bight, passant dans la mer d'Irminger, où elles circulent vers le nord le long du flanc ouest de la ride. Ces eaux subissent alors une seconde rétroflexion au niveau du détroit du Danemark. Elles circulent alors vers le sud-ouest le long de la côte du Groenland, transportée par un fort courant (East Greenland Irminger Current, EGIC), jusqu'à la pointe sud du Groenland. A partir de là, une partie des eaux recircule dans le gyre de la mer d'Irminger, tandis que l'autre partie rejoint la mer du Labrador, transportée le long de la côte ouest du Groenland par le courant ouest Groenlandais (West Greenland Current, WGC) (Zunino et al., 2017; García-Ibáñez et al., 2015, 2018; Daniault et al., 2016; Mercier et al., 2015).

Tout au long de ce transport, la température et la salinité des masses d'eau diminuent par échanges avec l'atmosphère et par mélange avec deux masses d'eau d'origine polaire, l'eau Polaire Intermédiaire (Polar Intermediate Water, PIW, θ=0,0±0,2°C, S=34,65±0,03, 1,3 ± 0,1 Sv) et l'eau Intermédiaire Subarctique (Subarctic Intermediate Water, SAIW, 4,0°C ≤θ≤6,5°C, 34,67≤S≤34,87, 2,2 ± 0,4 Sv) (Bersch et al., 2007; Yashayaev et al., 2007; Sarafanov et al., 2009, 2012; García-Ibáñez et al., 2018). Ainsi, les eaux du NAC deviennent dans l'EGIC l'Irminger Subpolar Mode Water (IrSPMW, θ=5,0±0,6°C °C, 35,01±0,06, 8,8 ± 0,9 Sv).

Durant l'hiver, en mer d'Irminger, du Labrador, ainsi que dans les mers Nordiques, le refroidissement des eaux diminue suffisamment leur densité pour provoquer leur convection par gravité, sous l'effet d'orages hivernaux. La densité augmente suffisamment pour que les eaux plongeantes atteignent jusqu'à 2000 m de profondeur en mer du Labrador et dans les Mers Nordiques (Daniault et al., 2016; Zunino et al., 2017; García-Ibáñez et al., 2015, 2018). Ces évènements de convection forment trois masses d'eau : la Labrador Sea Water (LSW, θ=3,40±0,4°C, S=34,86±0,01, 0,9±1,8 Sv), formée dans la mer éponyme ; la Denmark Strait Overflow Water (DSOW, θ=1,30±0,2°C, S=34,905±0,01, 2,5 ± 0,3 Sv) et l'Iceland Scotland Overflow (ISOW, θ=2,7±0,1°C, S=35,00±0,02, 2,7 ± 0,8 Sv) water in the Nordic Seas (García-Ibáñez et al., 2018). La LSW est principalement transportée vers le sud par le courant du Labrador qui longe la marge de Terre-Neuve. La DSOW et l'ISOW circulent vers le sud et franchissent le détroit du Danemark pour la DSOW, la ride Islande-Féroé et le canal Féroé-

Shetland pour l'ISOW. Ces masses d'eau possèdent une densité élevée par rapport aux eaux présentes dans le bassin islandais et la mer d'Irminger; elles vont donc « cascader » le long du relief pour venir au fond de ces bassins respectifs après passage des seuils. Elles suivent ensuite le même schéma de circulation que les branches du NAC rétrofléchies sur les seuils. Elles sont transportées par le Deep Western Boundary Current (DWBC) le long de la côte est du Groenland, avant que la LSW ne vienne s'ajouter à elles. Une petite fraction de l'ISOW se mélange avec la LSW et occupe le bassin ouest européen, formant la North East Atlantic Deep Water (NEADW, 1,95°C≤θ≤3°C, 34,891≤S≤34,947, 0,6±1,2 Sv). Ces eaux se mélangent également avec les eaux Méditerranéennes et sont influencées par l'Antarctic Bottom Water s'écoulant au fond de l'océan depuis le sud à l'est de la ride (van Aken, 2000; van Aken et Becker, 1996). La Mediterranean Water (MW, 1000m to 2000 m, θ=11,7±0,2°C, S=36,50±0,07, 0,2±0,4 Sv) est le produit d'un mélange entre les eaux sortant de la Méditerranée par le détroit de Gibraltar (Mediterranean Outflow Water) et les eaux intermédiaires de l'Atlantique nord-est (García-Ibáñez et al., 2015) qui circulent vers le nord en longeant la marge ibérique, des branches se détachant de ce courant pour circuler vers l'est, dans le bassin ouest-européen.

Cette circulation complexe illustre combien la SPNA est une zone au rôle primordial dans la circulation thermohaline, dans les échanges de chaleur avec l'atmosphère, et donc dans la régulation du climat. C'est également une zone importante pour les cycles biogéochimiques océaniques, comme explicité dans la partie suivante.

1.2. La biogéochimie de l'océan

Dans l'océan, la répartition des éléments chimiques est conditionnée par leurs sources, leurs puits et leur cycle interne, c'est-à-dire leur dynamique au sein du réservoir océan. Le cycle des éléments dans l'océan conditionne ses échanges avec les réservoirs atmosphériques et terrestres, influençant les échanges de gaz avec l'atmosphère, la production primaire effectuée par le phytoplancton, et les échanges d'éléments avec la lithosphère.

Les concentrations océaniques des différents éléments chimiques varient entre des centaines de $mmol.L^{-1}$ pour les composés majeurs que sont par exemple le chlore et le sodium, à des concentrations de l'ordre de 10^{-20} $mol.L^{-1}$ pour les moins abondants, tels que l'actinium (Bruland et Lohan, 2006; Nozaki, 1984) .

Certains de ces éléments sont des macronutriments, essentiels à la réalisation de la photosynthèse par le phytoplancton. Il s'agit du carbone, de l'azote, du phosphate, auxquels s'ajoutent la silice et le calcium pour les organismes synthétisant leur coquille à partir de ces éléments (respectivement les diatomées et les coccolithophoridés en majorité). Leur disponibilité dans la couche euphotique, c'est-à-dire la couche dans laquelle la lumière pénètre, conditionne la capacité du phytoplancton à croître, et par là la capacité des réseaux trophiques

à se développer depuis les producteurs primaires (organismes réalisant la synthèse de matière organique à partir de carbone et de lumière). Suivant les zones de l'océan, cette croissance va être limitée par l'un ou l'autre de ces éléments (Figure 1-10). Chaque groupe phytoplanctonique ayant besoin de ces éléments en proportions variable, ces limitations ne sont pas les mêmes suivant les groupes considérés.

D'autres éléments sont également nécessaires au développement phytoplanctonique, mais en moindre quantité. Ils sont présents en concentrations beaucoup plus faibles dans les eaux marines : les micronutriments. Ce sont des métaux qui sont essentiels au fonctionnement des enzymes des organismes (comme le fer et le cobalt par exemple). Ces éléments peuvent limiter la production primaire dans certaines zones de l'océan, seuls où associé à un macronutriment.

Les distributions d'autres types d'éléments ne sont pas directement impliquées dans le cycle de la matière organique, mais dépendent de processus abiotiques, comme pour l'aluminium, les terres rares ou le titane.

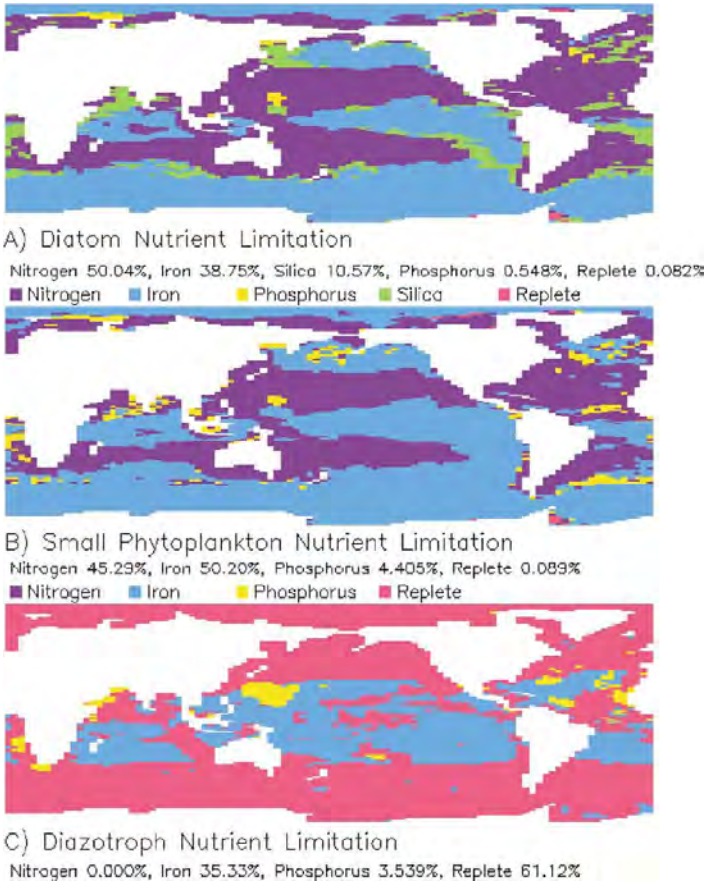


Figure 1-10 : Nutriments limitant la production primaire A. des diatomées B. du petit phytoplancton et C. des diazotrophes (fixateurs d'azote atmosphérique). Extrait de Moore et al. (2001)

Parmi ces éléments, ceux présentant des concentrations inférieures à 10 µmol.L^{-1} sont qualifiés de traces.

1.2.1. Les éléments traces : particularités et intérêt scientifique

Le Tableau 1-1 présente quelques éléments traces, et leurs concentrations dans l'océan. Malgré leurs faibles abondances, leur étude est essentielle à la compréhension des cycles biogéochimiques océaniques présents et passés (Henderson et al., 2007; Sarthou et al., 2018) : ces éléments et/ou certains de leurs isotopes, sont des traceurs des processus à l'origine de ces cycles. En effet, les éléments traces :

- affectent la capacité des organismes photosynthétiques à fabriquer de la matière organique (production primaire) pour ceux qui sont des micronutriments,
- permettent d'identifier et de quantifier les mécanismes contrôlant les distributions d'éléments dans la colonne d'eau qui sont difficiles à étudier en utilisant les éléments plus concentrés, tels que le mélange par les masses d'eau, les apports depuis les continents, les flux de carbone vers l'océan profond ou encore la reminéralisation.

Pour établir les informations apportées par les traceurs à la compréhension de la dynamique globale de l'océan, il est nécessaire de comprendre leurs cycles. Cela passe par l'établissement de leurs distributions, l'identification et la quantification de leurs sources et de leurs puits, ainsi que de leur comportement dans la colonne d'eau. Cette étude a été rendue possible par les progrès d'échantillonnage et d'analyse menés au cours des années 70-80, leurs faibles concentrations dans l'océan rendant propice la contamination des échantillons lors de leur prélèvement et de leur manipulation (voir annexe 1 et chapitre 2). Elle a permis, depuis ces années, de progresser sur les cycles biogéochimiques de ces éléments en particulier, et sur celle de l'océan d'une manière plus globale (Bruland et Lohan, 2006).

Plusieurs projets ont été consacrés à l'étude des traceurs, permettant d'obtenir des données dans tous les océans : Geochemical Ocean Section Study (GEOSECS, 1972-1978), Transient Tracers in the Ocean (TTO, 1981-1983), World Ocean Circulation Experiment (WOCE, 1990-1997) et GEOTRACES (lancé en 2010), qui a mis en place la première base de données des distributions océaniques en éléments traces et en leurs isotopes (https://www.bodc.ac.uk/geotraces/data/).

La section suivante présente les différentes sources d'éléments traces à l'océan, et leurs puits et cycles internes par la suite, ainsi que les processus mis en évidence par les traceurs impliqués.

Tableau 1-1 : Exemples d'éléments traces et de leurs concentrations dans l'océan, extrait de Nielsen (2000).

Essential		Possibly Essential	
Element	Sea Water concentration µg/L	Element	Sea Water concentration µg/L
Arsenic	3	Aluminum	1200
Boron	4600	Bromine	65000
Chromium	2	Cadmium	0.03
Cobalt	0.1	Fluorine	1300
Copper	10	Lead	4
Iodine	50	Lithium	100
Iron	3.4	Rubidium	120
Manganese	1	Strontium	8000
Molybdenum	14	Tin	3
Nickel	3	Titanium	5
Selenium	4	Non-Essential	
Vanadium	5	Beryllium	?
Zinc	15	Gold	0.004
		Mercury	0.03
		Niobium	0.01
		Silver	0.15
		Zirconium	0.02

1.2.2. Les processus contrôlant le cycle océanique des éléments traces

Les distributions en éléments traces dépendent de leurs sources, leurs puits et de leurs cycles internes (Henderson et al., 2007; Bruland et Lohan, 2006 et références incluses), qui sont représentés sur la Figure 1-11. Les éléments sont apportés à l'océan sous forme dissoute, en solution, ou bien sous forme de particules, qui vont chuter dans la colonne d'eau sous l'effet de la gravité.

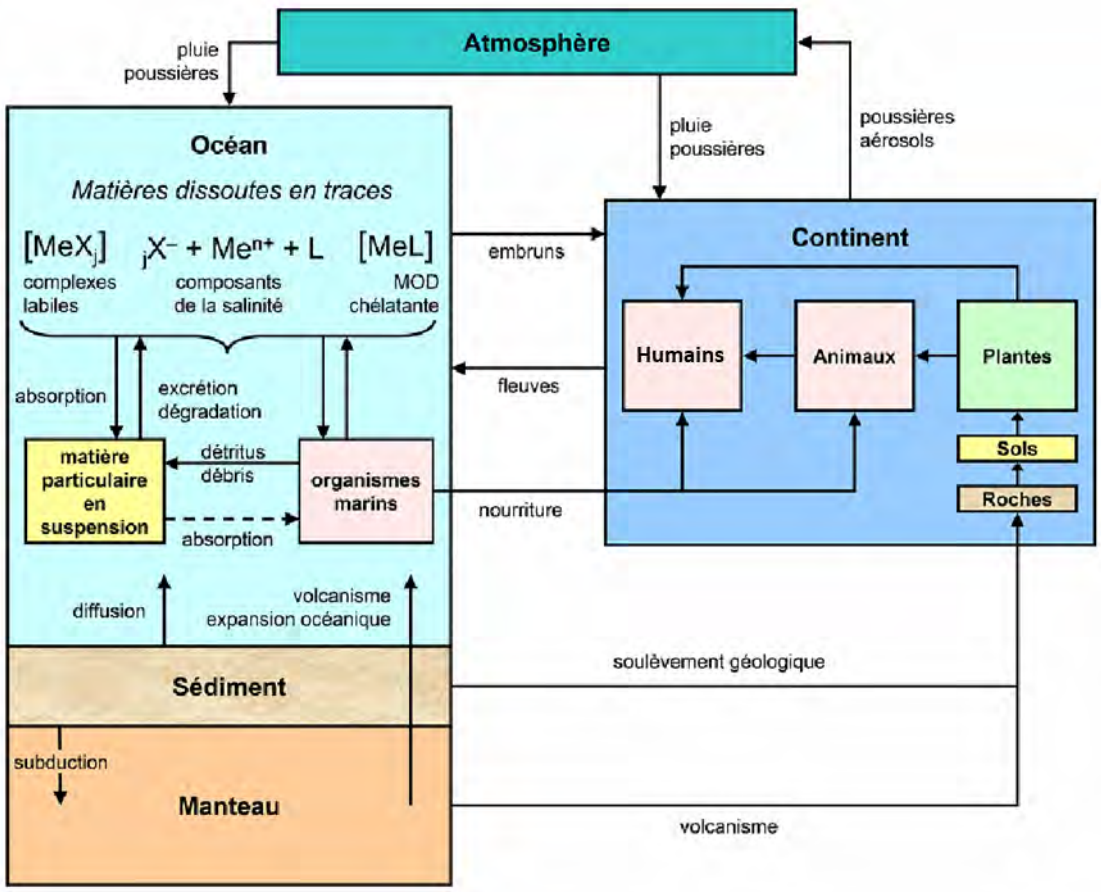


Figure 1-11 : Modèle en boîte des flux d'éléments traces entre océan, atmosphère et continent, avec leurs cycles internes dans le compartiment océan (d'après Libes, 2009).

A. Les sources

La Figure *1-11* montre que les éléments traces sont apportés à l'océan par différentes voies depuis les continents et l'atmosphère. Ces voies sont celles des apports fluviaux, des décharges d'eau souterraines et des poussières érodées amenées par le vent depuis les continents ainsi que des apports par les sources hydrothermales, de la diffusion et de la dissolution depuis les sédiments marins déposés au fond des océans, marges comme abysses. Ces sources affectent les différents éléments traces de façon variable (Tableau 1-2).

Tableau 1-2 : Exemples de flux de certains éléments traces vers l'océan (mol.an^{-1}), d'après Libes (2009).

Element	Flux fluvial brut total (particulaire + dissous)	Flux atmosphérique total (particulaire + soluble)	Flux fluvial net dissous	Flux hydrothermal dissous	Flux atmosphérique soluble	Flux fluvial brut particulaire	Flux fluvial net particulaire
Al	5.4E+13	2.5E+11	3,5-6,0*E10	1,2-6,0E+8	1.2E+10	5.4E+13	5.4E+12
Fe	1.3E+13	6.5E+10	0,5-2,3*E10	2,3-19E+10	4.9E+09	1.3E+13	1.3E+12
Mn	3.0E+11	1.4E+11	5.0E+09	1,1-3,4E+10	5.0E+08	2.9E+11	2.9E+10
Ni	2.4E+10	<0,1E+10	5.0E+08	-	<5E+8	2.0E+10	2.3E+09
Co	5.6E+09	4.0E+07	1,0E+0,8	6,6-68E+5	1.0E+07	5.2E+09	5.0E+08
Cr	3.1E+10	<0,1E+10	3,6E+0,8	-	<1E+8	3.0E+10	3.0E+09
Cu	2.5E+10	6.0E+08	0,1-0,5E+10	3-13E+8	2.0E+08	2.4E+10	2.4E+09
Pb	7.5E+09	1.3E+09	0,2-1,5E+8	2,7-110E+5	4.0E+08	7.5E+09	7.5E+08
Zn	6.0E+10	3.0E+11	0,04-1,4E+10	0,1-0,3E+10	1.0E+09	6.0E+10	6.0E+09
Cd	1.5E+09	<0,3E+8	3.0E+07	-	<2E+7	1.4E+08	1.4E+07

Les apports par les rivières

Les rivières sont considérées comme la source d'éléments traces dominante (Tableau 1-2). Cependant, cette estimation est empreinte d'une forte incertitude. Celle-ci vient d'un sous-échantillonnage de certains réseaux hydrographiques, qui doit tenir compte de la variabilité du débit des fleuves. Cela s'accompagne d'un manque de fiabilité dans les données historiques. Les données produites avant la mise au point des méthodes de mesure propres et ultra-propres sont ainsi susceptibles de présenter un problème de contamination des échantillons (Bruland et Lohan, 2006).

Le second problème majeur dans la détermination des apports fluviaux vient de la dynamique estuarienne des métaux traces. Sous l'effet du gradient de salinité qui s'établit entre le fleuve, de salinité nulle, et l'océan, de salinité variant autour de 35, certains éléments traces comme le fer ou les terres rares vont floculer (la matière en suspension s'agrège pour former des particules, Figure 1-12A et Figure 1-12B), ou encore se désorber depuis les particules fluviales, comme c'est le cas pour le baryum ou le radium (Edmond et al., 1978; Carroll et al., 1993; Boyle et al., 1977; Eckert et Sholkovitz, 1976; Sholkovitz et Copland, 1981; Hanor et Chan, 1977). Ainsi, 70% à 88% du néodyme (Nd), l'une des terres rares, flocule au niveau estuarien (Goldstein and Jacobsen, 1988; Martin et al., 1976), et se trouve associé aux colloïdes (Rousseau et al., 2015). Ce phénomène de floculation est amplifié pour les éléments tels que fer, le cuivre, le nickel et le zinc dans les estuaires riches en matière organique, où les acides humiques dérivant de cette production de matière organique sont des ligands favorisant la précipitation (Sholkovitz et Copland, 1981; Eckert et Sholkovitz, 1976; Sholkovitz, 1976).

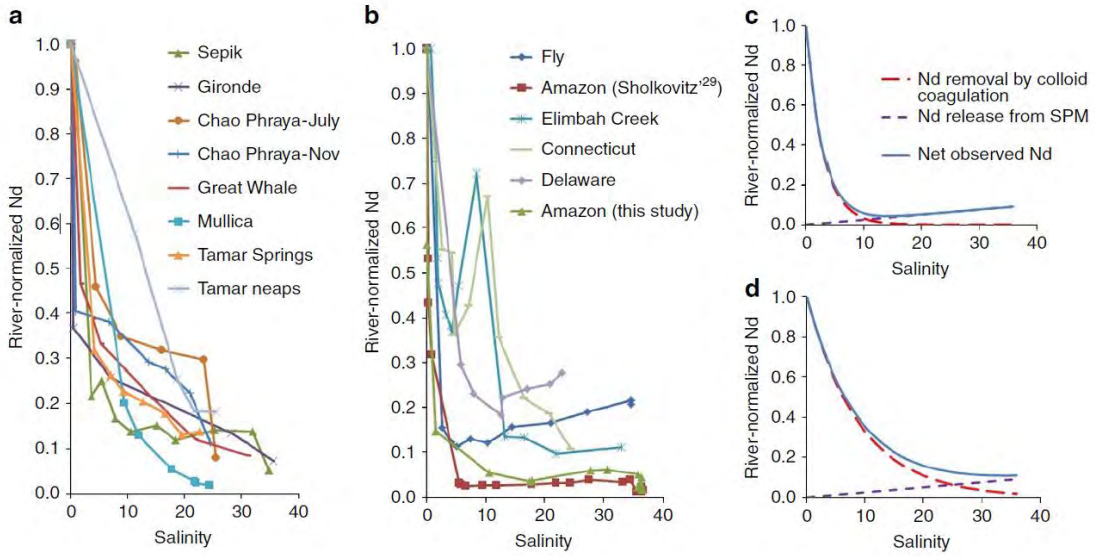


Figure 1-12 : Synthèse des distributions en Nd en fonction de la salinité dans différents estuaires (Rousseau et al., 2015 et références incluses). A. estuaires présentant une soustraction de Nd ; B. estuaires présentant une soustraction suivie d'un apport de Nd C. mécanisme sous-jacent à la soustraction seule observée en A. ; et D. à la soustraction suivie d'un apport observée en B.

Ainsi, pour de nombreux éléments (Figure 1-13), la forme particulaire prédomine par rapport à la forme dissoute ; ces particules vont soit sédimenter, soit être transportées vers l'océan ouvert par les courants. Elles peuvent être transférées à la phase dissoute de l'océan par la suite, soit par remobilisation des sédiments (détaillée ci-après), soit par dissolution des particules lors de leur transport vers l'océan ouvert (Figure 1-12C et Figure 1-12D). Pour le Nd, il est estimé que 3% à 5% du Nd contenu dans les particules peut se dissoudre lors du transport particulaire (Arsouze, 2009; Lacan et Jeandel, 2005; Jeandel et al., 2011), ce qui a amené à considérer que ce processus n'est pas négligeable dans le cycle de certains éléments comme le néodyme et l'ensemble des terres rares, le silicium ou encore le fer (Jeandel et Oelkers, 2015; Radic et al., 2011; Fabre et al., 2019).

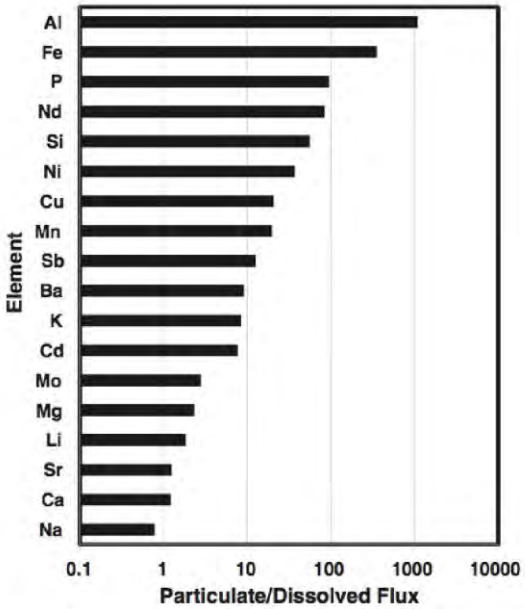


Figure 1-13 : Rapports des concentrations particulaires sur les concentrations dissoutes du flux d'éléments d'origine fluviale (Jeandel et Oelkers, 2015)

Les décharges d'eau souterraines

Les continents sont à l'origine d'une autre source d'eau, via les décharges d'eau souterraines (Submarine Groundwater Discharges, SGD). Dans les zones où le substrat est poreux, l'eau s'infiltre dans le sol par percolation des eaux de pluie et de ruissellement. Lorsque la pression hydrostatique devient suffisante dans ce réservoir, il se produit un écoulement vers les eaux côtières de subsurface. Leur contribution au flux d'eau douce depuis les continents est encore mal connue, mais peut être à l'origine d'un flux de nutriments significatif (Burnett et al., 2006; Moore, 1996). Lors du passage de l'eau par le sédiment, il peut se produire des phénomènes de précipitation de certains éléments traces, tandis que d'autres peuvent être libérés. A cela s'ajoute l'influence de la salinité, comme au niveau des estuaires, qui complique l'estimation des flux de métaux. Des traceurs tels que les isotopes du Ra sont adaptés à l'identification de ces décharges d'eau souterraine, et permettent de quantifier les flux de nutriments et d'éléments traces associés (Moore, 1996; Charette et al., 2016 et références incluses; Garcia-Orellana et al., 2021; Bejannin et al., 2020)

Les apports atmosphériques

Les apports atmosphériques s'effectuent de trois façons :

- Par apport de poussières entraînées par le vent depuis les continents vers les océans. Ce sont des produits de l'érosion continentale, en d'autres termes du matériel lithogénique. La majeure partie de ces apports se fait sous forme d'aérosols (particules de moins de 10 µm de diamètre) (Libes, 2009). Ces dépôts peuvent être secs (particules sèches) ou

humides (pluie, neige…). Ces apports sont particulièrement importants dans l'océan Atlantique et en mer Méditerranée, où le vent apporte les poussières provenant du Sahara (Figure 1-14).

- Par apport de gaz et de particules émis lors d'éruptions volcaniques
- Par échanges gazeux avec l'atmosphère, comme c'est le cas pour le CO_2 ou le mercure.

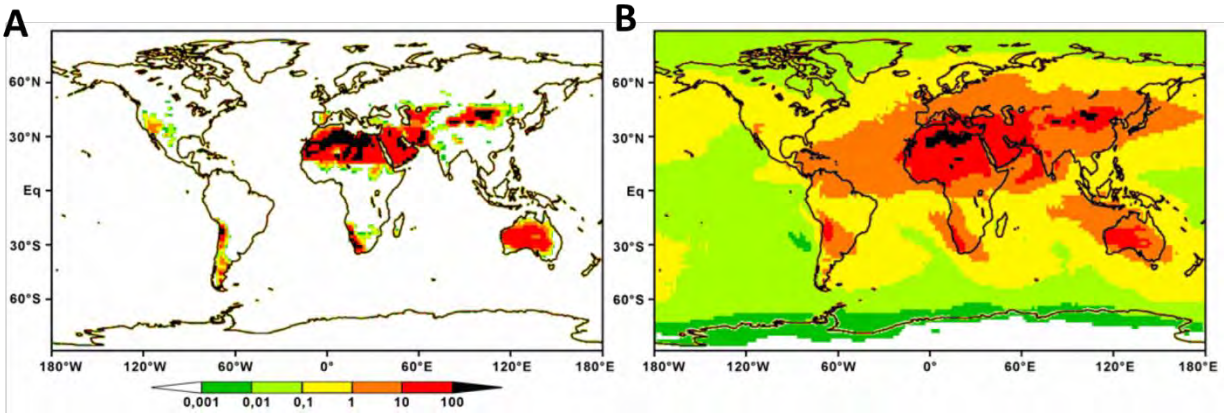


Figure 1-14 : Simulation A. des émissions de poussières et B. des dépôts annuels, en g de poids sec par m^2, d'après Tanaka et Chiba (2006).

La quantification de ces apports présente une forte incertitude (Anderson et al., 2016), en raison de plusieurs facteurs. La principale source est celle de la solubilité des dépôts particulaires, qui varie en fonction de leur composition, de leur taille, et des processus atmosphériques tels que la photoréduction. Par exemple, pour le Nd, les études indiquent des solubilités variant entre 2% et 10% (Greaves et al., 1994; Jeandel et al., 1995; Tachikawa et al., 1999b; Henry et al., 1994). Une autre incertitude vient de la variabilité des dépôts dans le temps. Du fait de ces incertitudes, ces flux sont potentiellement sous-estimés (Conway et al., 2019; Ito et al., 2019). Pour le Nd, les modèles simulant les concentrations dissoutes et les compositions isotopiques suggèrent que des sources manquent pour expliquer les distributions de cet élément et de ses isotopes (Tachikawa et al., 2003).

La remobilisation sédimentaire

Une fois déposés au niveau des sédiments, les éléments contenus sous forme particulaire peuvent être à nouveau apportés à la colonne d'eau sous forme dissoute ou particulaire. Des concentrations dissoutes élevées à l'interface eau/sédiment sont rapportées pour de nombreux éléments tels que le fer (Klar et al., 2017, 2018; Planquette et al., 2007). Il a ainsi été suggéré que les apports de Nd d'origine sédimentaire, que ces sédiments soient déposés sur les marges ou au fond, sur le plancher océanique, étaient une source majeure de cet élément à l'océan (Arsouze et al., 2007; Jeandel et al., 2007; Pourret et Tuduri, 2017; Abbott et al., 2019). Les processus à l'origine de ces enrichissements peuvent être d'origine oxydo-réductrice, et sont

particulièrement importants dans les sédiments riches en matière organique. Les environnements réducteurs créés par la reminéralisation de la matière organique vont créer des conditions favorables à la réduction des éléments traces contenus dans les sédiments, dans lesquels ils sont enrichis par rapport à l'eau environnante. L'étude des isotopes du fer a également permis de mettre en évidence de la dissolution non-réductrice depuis le sédiment (Labatut et al., 2014; Artigue, 2020).
Le sédiment peut également être remis en suspension sous l'action des courants, ce qui va créer un apport d'éléments traces sous forme particulaire, qui peuvent passer en phase dissoute par le biais de la dissolution (voir la section portant sur les cycles internes). L'étude des isotopes du Nd a permis de mettre en évidence des échanges avec les sédiments déposés au niveau des marges océaniques (Lacan et Jeandel, 2001), qui influencent certainement les distributions d'autres éléments traces (Lam et al., 2020), d'une manière encore indéterminée (Jeandel, 2016).

Les sources hydrothermales

Au niveau des dorsales océaniques, les fluides hydrothermaux sont formés par infiltration d'eau de mer dans les fissures de la croûte océanique. Au contact du magma, les eaux chaudes vont lessiver les métaux traces présents dans la roche en fusion, avant de ressortir sous forme de panache par les cheminées hydrothermales. Pour les terres rares, ce facteur d'enrichissement varie de 10 à 1000 (Michard et Albarède, 1986; Michard, 1989; Klinkhammer et al., 1983, 1994; Mitra et al., 1994; Douville et al., 1999; Bau et Dulski, 1999; Schmidt et al., 2010).

Les apports estimés sont non négligeables (Tableau 1-2, Bruland et Lohan, 2006) en ce qui concerne le fer, le manganèse, le zinc, mais aussi le lithium, le césium, le rubidium et le potassium. Ce sont également des sources, bien que de moindre importance, en aluminium, cobalt, cuivre et plomb.

Au moment où le fluide hydrothermal sort de la cheminée, il se forme des sulfures, qui vont précipiter près de la source en entraînant les métaux traces, oxydés sous forme insoluble au contact de l'eau de mer. Si ces résultats suggèrent que les fluides hydrothermaux se comportent comme un puits pour les éléments traces environnants, des études montrent que les sources hydrothermales sont potentiellement des sources de terres rares (Chavagnac et al., 2018) et de fer (Guieu et al., 2018; Lough et al., 2019).

Le bilan net des apports en éléments traces à l'océan global par les sources hydrothermales est encore mal contraint par l'identification du nombre et type de sources actives, de leur variabilité, ainsi que celle des processus chimiques permettant de libérer les métaux traces dans la colonne d'eau.

Les apports anthropiques

L'activité humaine est responsable du rejet de nombre de métaux traces qui sont libérés dans l'atmosphère, dans les rivières où l'océan. Par exemple, la combustion d'énergie fossiles va

être liée à des apports en plomb, mercure, zinc ou cadmium, à l'activité des centrales nucléaires à des apports de radionucléides artificiels tels que les isotopes 129 de l'iode, 236 et 233 de l'uranium ou les isotopes 89 et 90 du strontium (Lin et al., 2022; Casacuberta et al., 2013), ou encore à un usage médical comme le gadolinium, produit de contraste en imagerie médicale (Hatje et al., 2016; Pedreira et al., 2018).

Cette source anthropique est variable dans l'espace et dans le temps ; si elle peut compliquer l'établissement des bilans géochimiques sans perturbation anthropique, les traceurs qui en découlent peuvent aussi être utilisés comme c'est le cas pour l'uranium artificiel, qui devient un traceur conservatif de la circulation des masses d'eau (Casacuberta et al., 2013).

Les sources d'éléments traces à l'océan, d'origine continentale naturelle ou anthropique (fleuves, aérosols, SGD) sont encore mal contraintes, de même que celles internes à l'océan (sources hydrothermales, remobilisation sédimentaire). En outre, les processus contrôlant la soustraction ou la libération de ces éléments ne sont que partiellement compris.

B. Les puits et les cycles internes

Le sédiment représente le puits des différents éléments traces océaniques. Les sédiments vont peu à peu se compacter et se déshydrater pour former des roches sédimentaires : c'est le processus de diagenèse. Le transfert des éléments vers ce compartiment se fait via les particules, qui vont chuter dans la colonne d'eau sous l'effet de la gravité pour se déposer au fond de l'océan, où y être transportées par la circulation. Les particules sont définies de manière opérationnelle, il s'agit de toute la matière retenue par un filtre (de porosité 0,4 ou 0,2 µm) sur lequel est passé de l'eau de mer. En réalité, les éléments de différentes tailles forment un spectre continu allant des ions libres au rayon de quelques angström aux organismes les plus imposants. Les particules sont plus abondantes à la surface de l'océan (jusqu'à 1000 µg L^{-1}), et le sont moins plus en profondeur (de 5 µg L^{-1} à 60 µg L^{-1}) dans l'eau de mer (McCave et Hall, 2002; Stemmann et al., 2002).

Il existe trois types d'apports de particules à l'océan (Fowler and Knauer, 1986; Jeandel et al., 2015; Lam et al., 2015a) :

- Les apports lithogéniques : ce terme recouvre plusieurs sources. Il s'agit de toutes les voies d'apports de matériel érodé depuis les continents. Cela comprend les poussières atmosphériques, la remise en suspension des sédiments et les sources hydrothermales. C'est une source externe à l'océan.
- La production biologique : le phytoplancton se développe en surface lorsque les conditions y sont favorables (ensoleillement, température, disponibilité en nutriments, stabilité de la couche de mélange). Il forme la base du réseau trophique océanique, à partir duquel se développe le zooplancton ainsi que les niveaux trophiques supérieurs jusqu'au necton. La matière organique ainsi produite chute à sa mort dans la colonne

d'eau, se décomposant progressivement notamment du fait de l'action de bactéries. C'est une source interne à l'océan.

- Les oxydes et hydroxydes de métaux qui précipitent : la surface des particules présente des conditions favorables à la précipitation de métaux sous forme d'oxydes et d'hydroxydes. Les principaux sont les oxydes de Mn et les hydroxydes de Fe. C'est un processus interne à l'océan.

Les deuxième et troisièmes types d'apports sont regroupés sous le terme d'authigéniques, ce qui signifie qu'ils sont produits dans l'océan, et non pas amenés de manière externe. Schématiquement, on considère que les particules sont composées d'un « cœur » lithogénique d'origine externe entouré de matériel authigénique produit sur place dans la colonne d'eau, comme illustré en Figure 1-15. C'est principalement cette phase authigénique qui va échanger avec la colonne d'eau, via des processus d'adsorption/désorption (formation/rupture de liaisons faibles entre les composés authigéniques et les composés dissous).

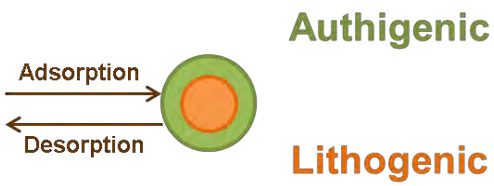


Figure 1-15 : Schéma conceptuel des particules océaniques, d'après Sholkovitz et al. (1994), extrait de Lagarde et al., 2019, poster présenté à la Goldschmidt 2019, Barcelone.

Dans un souci de simplification et de faisabilité technique, on range par convention les particules en deux catégories : les particules en suspension (fines), et les particules en sédimentation (grosses). La faible densité des particules en suspension prévient leur chute dans la colonne d'eau, et leur déplacement est entraîné par les courants, tandis que les particules en sédimentation chutent dans la colonne d'eau par gravité à des vitesses pouvant atteindre 100 $m.s^{-1}$ (Burd et Jackson, 2009). Les particules passent de l'une à l'autre par agrégation et désagrégation, et les éléments les composants sont relâchés dans la phase dissoute via la reminéralisation, la désorption ou la dissolution. Le cycle des particules est schématisé en Figure 1-16, adapté d'après Lam et Marchal (2015).

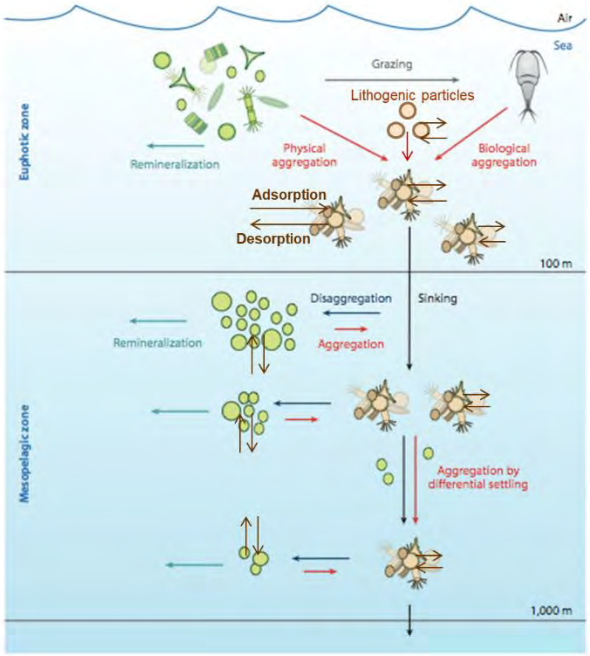


Figure 1-16 : La pompe biologique, Lam et Marchal (2015)

Analytiquement, on distingue ces deux catégories par leur prélèvement. Les particules en suspension sont prélevées par bouteille Niskin ou GO-FLO selon les éléments, ou bien par des pompes *in-situ*, et récupérées par filtration de l'eau de mer (voir Chapitre 2). Les particules en sédimentation sont prélevées par des pièges à particules, attachées sur des mouillages laissés un certain temps à une profondeur fixe.

Les particules en suspension correspondent à un « snapshot » de la dynamique des particules à un moment donné, ce qui rend difficile l'obtention d'une image globale incluant de la variabilité temporelle.

A partir de ces trois sources, différents processus vont influencer la composition et la taille des particules, indiqués par les flèches sur la Figure 1-16 :

- L'agrégation conduit à la formation de particules depuis la matière en suspension, ainsi qu'à la formation de particules de plus large taille à partir de celles déjà présentes dans la colonne. L'agrégation se fait par processus i) abiotiques, par coagulation des particules lorsqu'elles entrent en collision ii) biotiques, lorsque des organismes sécrètent des substances adhésives. Par exemple, les diatomées produisent des polysaccharides permettant l'agrégation (Decho 1990 ; Passow 2000 ; Burd et Jackson, 2009).
  L'agrégation est un mécanisme déterminant des vitesses de chutes des particules dans la colonne d'eau (Burd et Jackson, 2009, et références incluses)
- La désagrégation : c'est le processus inverse, qui se fait par cisaillement ou par fragmentation du zooplancton (Lam et Marchal, 2015). Il est pour le moment moins bien compris que l'agrégation.

- La reminéralisation : c'est la dégradation de la matière organique par les bactéries hétérotrophes et le zooplancton, qui aboutit à la libération des éléments constituant la matière organique dans la phase dissoute. Sous l'effet de la reminéralisation, seuls 0,5% de la matière organique produite en surface atteint l'océan profond (Rocha, 2007).

Lorsque qu'adsorption et sédimentation se combinent, on parle de « scavenging » (Turekian, 1977). L'efficacité du scavenging pour un élément donné dépend de la solubilité de cet élément, de son affinité pour les sites d'adsorption disponibles, de ses concentrations dissoutes et particulaires, et de la compétition avec les autres éléments pour les sites d'adsorption (Siddall et al., 2008; Libes, 2009). Si les éléments peuvent être libérés par la suite vers la phase dissoute, on parle alors de « scavenging réversible ». Ce processus permet d'expliquer les distributions de traceurs présentant à la fois des soustractions et des apports sur un même profil, comme le Th (Bacon et Anderson, 1982; Nozaki et al., 1981; Roy-Barman et al., 1996), dont les isotopes ont permis de mettre ce phénomène en évidence, les terres rares (Nozaki et Alibo, 2003; Siddall et al., 2008; Garcia- Solsona et al., 2014; Wang et al., 2021), ou encore le cuivre et le zinc (Little et al., 2013).

Les éléments traces ont été bien moins étudiés dans la phase particulaire que dans les phases dissoutes ou totales. Pour les particules en suspension, cela nécessite de collecter suffisamment de matériel, les particules étant faiblement concentrées. Pour les particules en sédimentation, l'installation des pièges est longue, délicate, et demande de revenir les récupérer sur place après avoir laissé le matériel s'accumuler suffisamment longtemps. Cependant, comme elles sont le moyen de transfert des éléments chimiques des couches superficielles de l'océan aux masses d'eau profondes et aux sédiments dans lesquels les éléments sont séquestrés, il est essentiel de disposer d'outils permettant de comprendre et quantifier cette dynamique, qui régule le temps de résidence des éléments dans l'océan (temps nécessaire pour renouveler intégralement le stock d'un élément dans le réservoir).

Le cycle interne des éléments dans l'océan est donc mal contraint, notamment car les processus affectant leur dynamique dans les particules et au niveau du sédiment ne sont pas encore entièrement compris.

1.2.3. La campagne GEOVIDE : étude des éléments traces et de leurs isotopes dans le SPNA

Dans cette partie, nous allons voir quels sont les caractéristiques biogéochimiques de cette zone et en quoi cela en fait une zone d'intérêt pour l'étude des éléments traces.

La campagne GEOVIDE (Figure 1-17) a été réalisée dans le cadre du programme GEOTRACES (https://www.geotraces.org/) et avait pour but de documenter les distributions en éléments traces et en leurs isotopes (TEI) pour étudier leurs sources, puits et cycles internes dans l'Atlantique Nord (Sarthou et al., 2018). Cette zone a été choisie en raison de sa forte productivité, qui associée à la convection d'eaux enrichies en dioxyde de carbone

atmosphérique en fait le premier puits de carbone au niveau de l'océan mondial et lui confère un rôle clé dans la régulation du climat (Khatiwala et al., 2013 ; Pérez et al., 2013; Sabine et al., 2004; Seager et al., 2002). En outre, sa diversité en termes de caractéristiques biogéochimiques, en fait un espace d'étude particulièrement riche. Lors de cette campagne, ce sont près d'une centaine de traceurs qui ont été analysés, pour un total de 78 stations échantillonnées. Le but de cette approche multitraceurs, couplée à l'étude de suivi de l'AMOC réalisée dans le cadre d'OVIDE, est de contraindre autant que possible les différents processus clés de la zone (Sarthou et al., 2018) qui sont :

- l'AMOC, dont le suivi réalisé dans le cadre d'OVIDE a été complété par l'étude de la mer du Labrador
- la production de matière organique et son export, ainsi que le rôle des TEI dans ces processus
- les apports en TEI par les sources environnantes que sont les marges (marges ibérique, du Groenland et de Terre-Neuve) et l'atmosphère.

La construction d'une vision synoptique de ces processus a également pour but de comprendre le lien entre la circulation actuelle, et notamment l'efficacité de l'AMOC, avec les distributions de TEI utilisés pour retracer la circulation océanique passée (paléo-proxies).

La campagne GEOVIDE a traversé trois provinces biogéochimiques distinctes (Longhurst, 2007) (Figure 1-17), dont les caractéristiques sont liées à la circulation des masses d'eau présentée dans la section précédente (Figure 1-17). Ces provinces sont caractérisées par des températures, des salinités, des concentrations en nutriments et en oxygène dissous différentes (Figure 1-18).

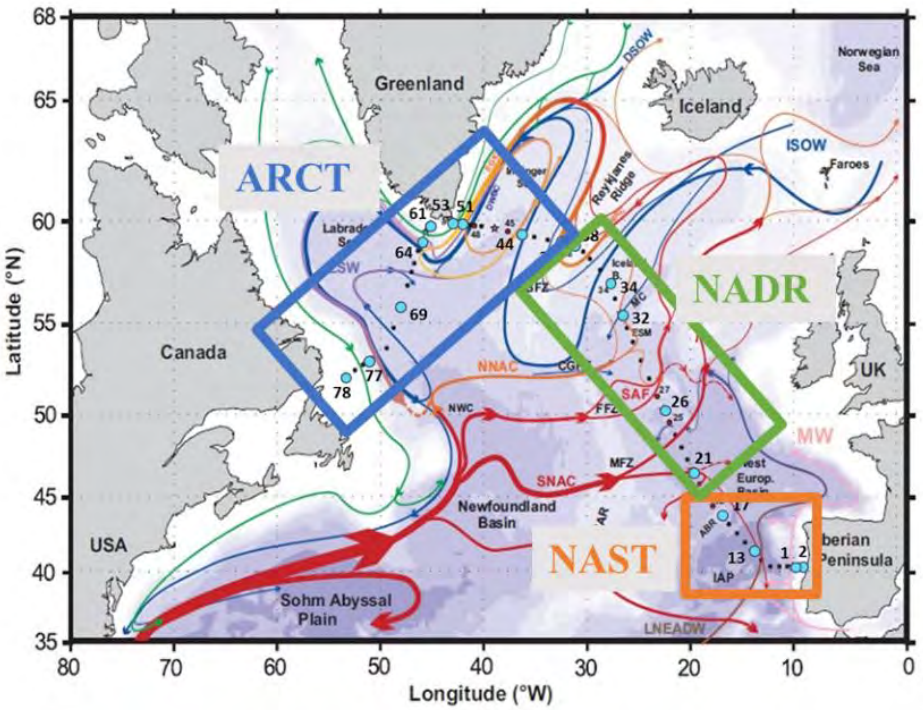


Figure 1-17 : Carte des provinces biogéochimiques traversées par la campagne GEOVIDE superposées aux courants, adapté de García-Ibáñez et al. (2015). En orange, la région subtropicale de l'Atlantique nord (North Atlantic subtropical, NAST), en vert de la dérive nord Atlantique (North Atlantic Drift, NADR) et en bleu la région arctique (ARCT).

La région de l'Atlantique subtropical (NAST), située au sud-est de la section dans les eaux chaudes et salées, est appauvrie en nutriments (Longhurst, 1995; Reygondeau et al., 2018), malgré sa proximité avec la marge. Cette zone est également celle présentant les plus faibles concentrations en oxygène dissous (Figure 1-18), particulièrement appauvri dans l'eau d'origine méditerranéenne située entre 500 m et 1800 m. Lors de la campagne, elle a été échantillonnée à la fin d'un bloom de cyanobactéries, à l'origine d'un faible export de carbone organique particulaire (POC) modérément reminéralisé (Lemaitre et al., 2018b). Dans cette région, les prélèvements ont été réalisés sur le plateau de la marge ibérique, à proximité du talus et dans la branche du NAC circulant vers le sud.

Au nord-ouest se trouve la région de la dérive nord Atlantique, qui s'étend jusqu'à la ride Reykjanes. Elle est caractérisée par des concentrations en nutriments plus élevées que dans la région précédente (Figure 1-18), qui supportent un fort bloom de coccolithophoridés lors de la campagne (Lemaitre et al., 2018b). Les plus forts taux de production primaire ont été observées dans cette région, dans le bassin islandais (Fonseca-Batista et al., 2019). Cette intense production primaire est associée aux taux d'export de carbone les plus élevés de la section, et à une reminéralisation faible (Lemaitre et al., 2018b).

Dans cette région, les stations ont été placées de façon à échantillonner les eaux des différentes branches du NAC circulant vers le nord, au niveau du front subpolaire, et au-dessus de la ride de Reykjanes.

Au-delà de la ride de Reykjanes, les mers d'Irminger et du Labrador constituent la région arctique (ARCT), riche en nutriments et aux eaux bien oxygénées (Figure 1-18). Durant la campagne, la production primaire dans cette région était caractérisée par un important bloom de diatomées dans chacune de ces mers. Ces blooms étaient à leur maximum de production primaire un mois avant la campagne dans la mer du Labrador, et trois semaines auparavant en mer d'Irminger (Lemaitre et al., 2018b). Ils sont associés à un export de POC important et à une forte reminéralisation. Dans cette zone, des prélèvements ont été réalisés dans le gyre de la mer d'Irminger, avant et après le talus du Groenland dans l'EGCC et le WGC respectivement, ainsi que sur son plateau. Les stations suivantes ont été échantillonnées dans la zone de formation de la LSW en mer du Labrador, puis à proximité de la marge de Terre-Neuve.

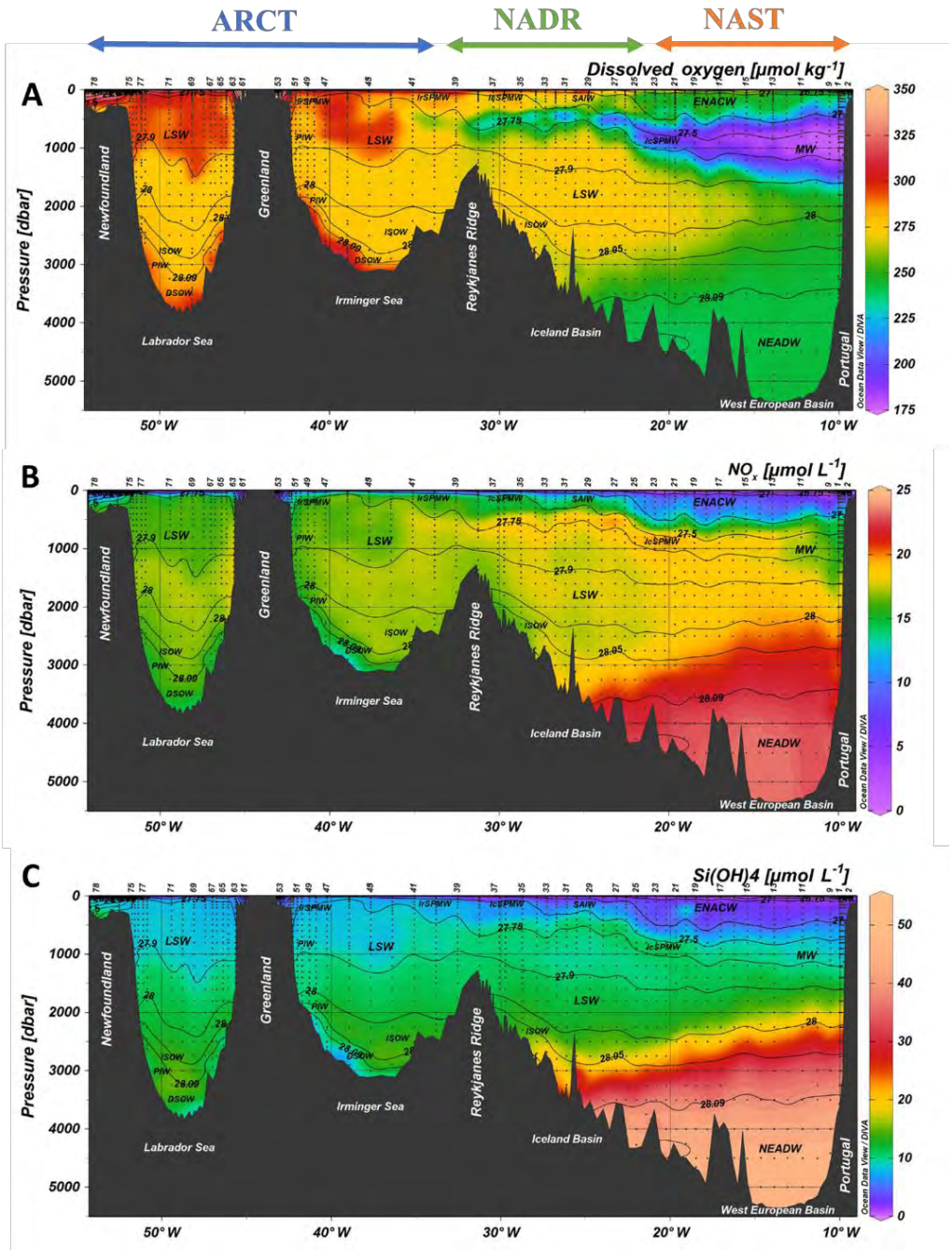


Figure 1-18 : Concentrations en A. oxygène dissous B. nitrates et nitrites et C. silicates le long de la section GEOVIDE, figures extraites de Sarthou et al. (2018). Les flèches délimitent les trois provinces biogéochimiques : Subtropical North Atlantic (NAST), North Atlantic drift region (NADR) et région arctique (ARCT).

La proximité avec les différentes marges, sources potentielles de TEI, et les contrastes entre les zones en termes de production primaire et d'export vont être à l'origine de dynamique particulaires différentes que les TEI permettent d'étudier.

Ce travail de thèse est consacré à l'étude des Terres rares, une famille de traceurs, le long de ce transect. Dans la section suivante, nous allons voir ce que sont les Terres rares, leurs particularités en tant que traceurs, et ce que leur étude dans le cadre de GEOVIDE apporte à la compréhension de leur cycle océanique ainsi que de celle des cycles biogéochimiques du SPNA.

1.3. Les Terres Rares et la composition isotopique de Néodyme, traceurs des apports lithogéniques et de la circulation

1.3.1. Définition des Terres Rares

Les Terres rares, ou Rare Earth Elements (REE), aussi appelées Lanthanides, sont les 14 éléments chimiques allant des numéros atomiques 57 (lanthane, La) à 71 (lutétium, Lu). Elles sont classées dans la sixième période du tableau périodique (Figure 1-19). Leur abondance relative diminue le long de la série, en étant plus élevée pour les éléments à numéro atomique pair que pour ceux à numéro impair, donnant une distribution en « zig-zag » (effet Oddo-Harkins, Figure 1-20). En dépit de leur nom, les REE sont relativement abondantes dans le matériel lithogénique, où leurs concentrations varient de 30 $\mu g.g^{-1}$ pour le La à 0,32 $\mu g.g^{-1}$ pour le Lu (Rudnick et Gao, 2014). Les Terres Rares sont divisées en trois catégories selon leur masse : les Terres Rares légères (Light Rare Earth Elements, LREE), qui comprennent les éléments allant du La au néodyme (Nd) ; les Terres Rares moyennes (MREE pour Middle Rare Earth Elements), du samarium (Sm) au gadolinium (Gd) ; et les Terres Rares lourdes (HREE, Heavy Rare Earth Elements), du terbium (Tb) au Lu. La classe des MREE n'est pas toujours distinguée de celles des LREE et des HREE, elles sont alors incluses avec les LREE (Figure 1-19A).

Les REE sont caractérisées par un remplissage progressif de l'orbitale atomique 4f le long de la série, ainsi que par une diminution du rayon ionique comme la masse augmente (contraction des lanthanides, Figure 1-19B). Elles ont donc des propriétés physico-chimiques relativement homogènes. Lors de processus géochimique tels que la dissolution, la précipitation, l'adsorption sur les particules ou la formation d'oxydes et d'hydroxydes, chaque Terre Rare réagit avec une légère différence par rapport à ses voisines. Leur étude permet donc de mettre en évidence ces processus ainsi que leur intensité (Elderfield, 1988; Elderfield et Greaves, 1982).

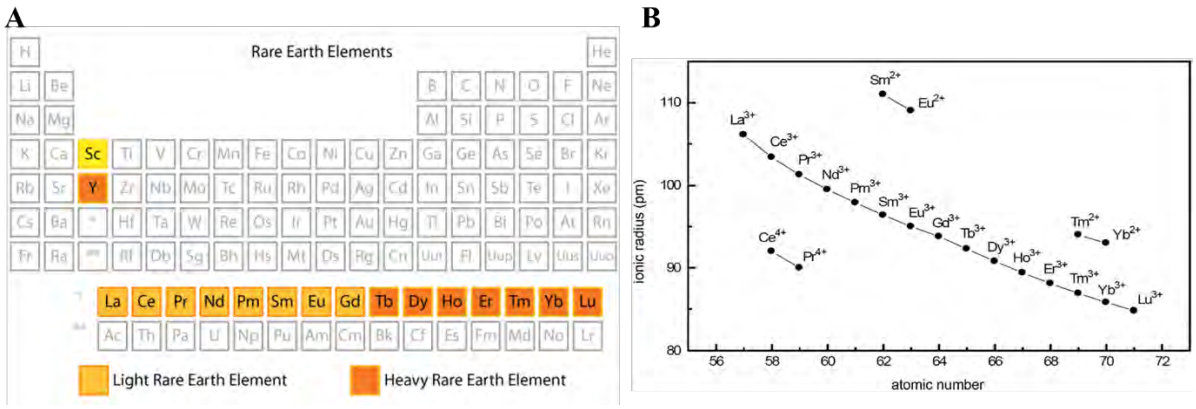


Figure 1-19 : A. Position des Terres Rares dans la classification périodique B. rayon ionique des REE en fonction de la masse atomique, avec classification des REE selon la masse : REE légères (Light REE, LREE), moyennes (Middle REE, MREE) et lourdes (Heavy REE, HREE). Figure adaptée depuis Decker (2017).

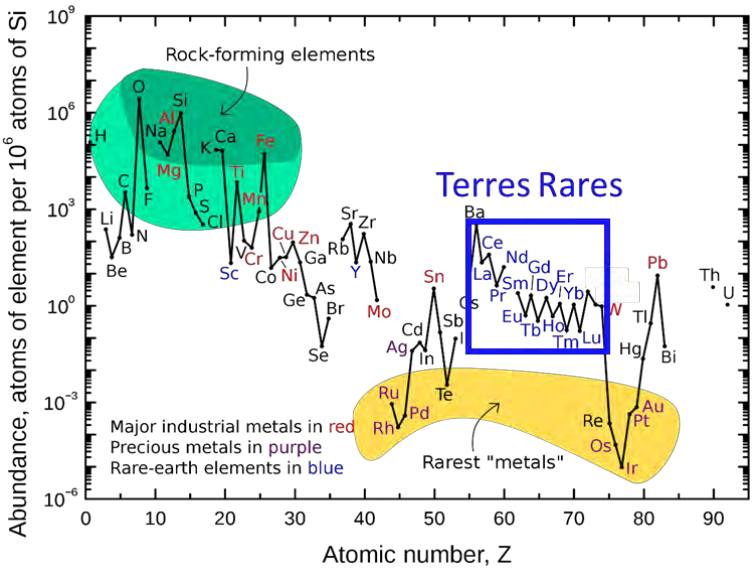


Figure 1-20 : Abondance des éléments dans la croûte continentale relativement à Si. Les Terres Rares sont indiquées en bleu. Gordon B. Haxel, Sara Boore, et Susan Mayfield de l'USGS, http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/.

1.3.2. Cycle océanique des REE : pourquoi sont-ils des traceurs adaptés des apports lithogéniques et des échanges dissous-particulaires ?

Historiquement, il était considéré que les sources majoritaires de REE étaient les apports par les rivières et les poussières (Goldstein et Jacobsen, 1988; Elderfield, 1988; Spivack et Wasserburg, 1988; Bertram et Elderfield, 1992; Greaves et al., 1994; Henry et al., 1994; Jeandel et al., 1995). Cependant, des études plus récentes montrent que les sources sédimentaires sont les plus importantes, au niveau du fond des océans (Abbott et al., 2019) ainsi qu'au niveau des marges (Arsouze et al., 2007; Jeandel et al., 2007; Pourret et Tuduri, 2017). La contribution des sources hydrothermales (Chavagnac et al., 2018) ainsi que des décharges d'eau souterraines (Kim et Kim, 2014; Johannesson et Burdige, 2007) a également été reconnue. Ces apports se

font sous forme dissoute et particulaire, mais ces flux sont encore mal contraints, en raison des incertitudes sur la dynamique estuarienne des REE, et de la solubilité des REE apportés sous forme particulaire (Tachikawa et al., 2003, section 1.2.2A). Du fait de cette origine continentale et de leur faible solubilité, ce sont des traceurs adaptés des sources lithogéniques en éléments traces dans l'océan (Sholkovitz et al., 1999; Tachikawa et al., 1999a; Grenier et al., 2018; Lagarde et al., 2020).

Dans l'océan, les REE forment des ions de la forme M^{3+}, forme à laquelle s'ajoutent celle en M^{4+} pour le cerium (Ce) et M^{2+} pour l'europium (Eu). Dans l'océan, ces ions sont majoritairement complexés par les ions carbonates (Tableau 1-3) (Byrne et Kim, 1990; Schijf et al., 2015; Cantrell et Byrne, 1987; Quinn et al., 2006). Dans certaines zones de l'océan, une complexation dominée par l'acide orthosilicique a été proposée, mais ne fait pas consensus (Akagi, 2013; Akagi et al., 2011). Ces proportions reposent sur des calculs thermodynamiques dépendant des constantes de dissociation choisies. L'idée dominante reste une complexation par les carbonates sous la forme $REE(CO_3)^{2-}$ ou $REE(CO_3)^{+}$. Les complexes de HREE sont plus stables que ceux formés avec les LREE, d'où la moindre solubilité de ces dernières. Les LREE vont donc être plus réactives avec les particules que les HREE, ce qui donne lieu à leur adsorption préférentielle sur les phases authigéniques (Figure 1-21) (Sholkovitz et al., 1994; Elderfield, 1988; Elderfield et Greaves, 1982; Tachikawa et al., 1999b). Cette adsorption peu se faire sur différents constituants : matière organique (Zoll et Schijf, 2012), carbonate de calcium (Palmer, 1985), opale, oxydes de manganèse et hydroxydes de fer (Palmer et Elderfield, 1986; Bau et al., 1996; Bau et Koschinsky, 2009; Ohta et Kawabe, 2001).

Tableau 1-3 : Complexes dominants la spéciation des REE dans l'eau de mer modélisés, en %. Extrait de Schijf et al. (2015).

M	MCO_3^+	$M(CO_3)_2^-$	M^{3+}	MCl^{2+}	MSO_4^+	MOH^{2+}	$MHCO_3^{2+}$
Y	27.0	71.4	0.4	0.1	0.3	0.7	<0.05
La	52.3	36.4	4.8	1.0	4.5	0.8	0.2
Ce	48.7	45.7	2.1	0.5	2.0	1.0	0.1
Pr	41.6	55.1	1.2	0.3	1.2	0.6	<0.05
Nd	39.6	57.5	1.0	0.2	0.9	0.7	<0.05
Pm	–	–	–	–	–	–	–
Sm	30.7	67.4	0.5	0.1	0.5	0.8	<0.05
Eu	27.0	71.2	0.4	0.1	0.4	0.8	<0.05
Gd	29.6	68.2	0.6	0.1	0.6	0.9	<0.05
Tb	20.1	78.4	0.3	0.1	0.3	0.8	<0.05
Dy	19.0	79.7	0.3	0.1	0.2	0.7	<0.05
Ho	15.8	83.2	0.2	<0.05	0.2	0.6	<0.05
Er	14.1	85.1	0.2	<0.05	0.1	0.5	<0.05
Tm	12.0	87.2	0.1	<0.05	0.1	0.5	<0.05
Yb	14.6	84.5	0.1	<0.05	0.1	0.7	<0.05
Lu	11.3	88.0	0.1	<0.05	0.1	0.6	<0.05

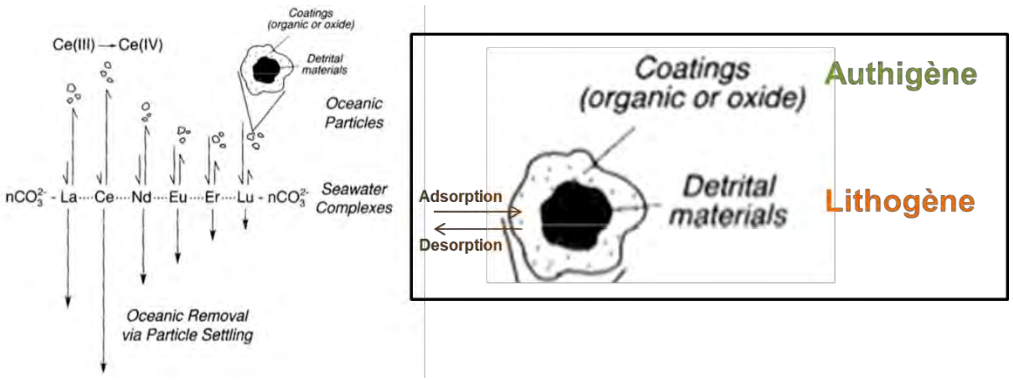


Figure 1-21 : Schéma du comportement des REE dans l'océan, adapté de Sholkovitz et al. (1994).

Pour étudier les variations d'abondance relative entre les différentes REE, il est nécessaire de s'affranchir de la variabilité naturelle de celles-ci. Pour cela, les concentrations en REE sont normalisées à celles d'une référence. En océanographie, c'est une roche, le Post-Archean Australian Shale, qui est le plus couramment utilisé pour normaliser les concentrations. Les concentrations ainsi normalisées forment un spectre (Figure 1-22) caractéristique de l'échantillon.

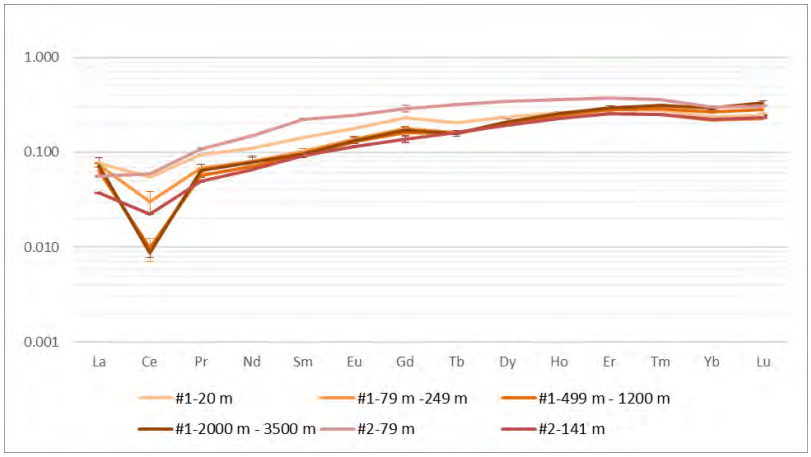


Figure 1-22 : Spectres de REE aux stations 1 et 2 de la section GEOVIDE

L'intensité de ce déséquilibre entre LREE et HREE renseigne sur l'importance du scavenging. Ces variations peuvent être dues à l'abondance des particules et/ou à des différences d'affinité provenant de leur composition. Ce comportement fait des REE une famille de traceurs adaptés aux échanges dissous-particulaires (Jeandel et al., 1995; Kuss et al., 2001; Tachikawa et al., 1999b).

La Figure 1-22 montre également que le Ce a un comportement particulier parmi les REE, venant de son état d'oxydation supplémentaire sous la forme Ce^{4+}, qui augmente son affinité pour les particules. Sa forme oxydée CeO_2 étant insoluble, elle va rester adsorbée sur les

particules, quand les autres REE vont pouvoir être désorbées. Les particules sont donc enrichies en Ce relativement aux autres REE, et par symétrie une déplétion en Ce est observée en phase dissoute (Figure 1-22). Cette oxydation peut se faire par voie biotique, par catalyse microbienne, ou par voie abiotique, par catalyse des oxydes de manganèse ayant précipité dans la phase authigénique des particules (Bau et Dulski, 1996; Elderfield, 1988; Moffett, 1994, 1990; Byrne et Kim, 1990).

Le lien entre REE et dynamique des particules est également visible sur leur distribution verticale. Les profils caractéristiques des REE dissoutes dans l'océan sont semblables à ceux des nutriments (Garcia- Solsona et al., 2014; Zheng et al., 2016; Zhang et al., 2008; Lambelet et al., 2016; Stichel et al., 2012; Pham et al., 2019; Osborne et al., 2015). Ils sont caractérisés par une déplétion de surface, qui n'est jamais nulle au contraire des nutriments, suivie d'une rapide augmentation des concentrations avec la profondeur. A partir d'une certaine profondeur, ce gradient de concentration devient plus faible (Figure 1-23). Ce type de profil est appelé « nutrient-like », et s'explique par du scavenging réversible (Nozaki et Alibo, 2003; Alibo et al., 1999; Siddall et al., 2008; Garcia- Solsona et al., 2014; Wang et al., 2021; Haley et al., 2017).

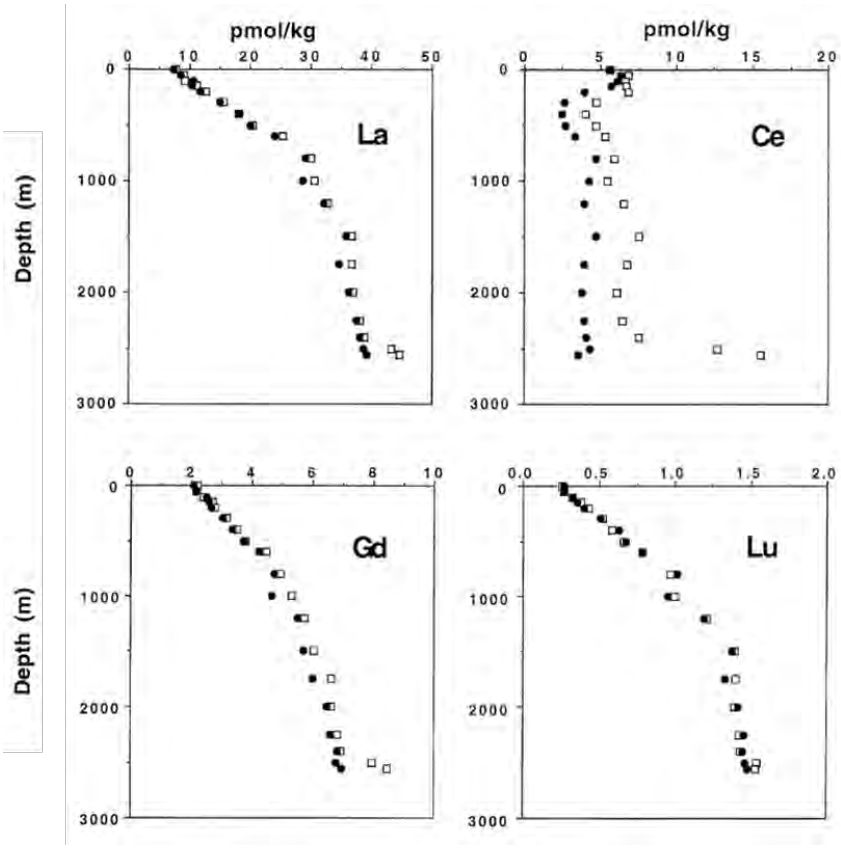


Figure 1-23 : Distributions verticales de deux LREE (La et Ce) et deux HREE (Gd et Lu) dans le Pacifique nord. Extrait de Alibo et Nozaki (1999).

Il en résulte un corrélation entre les distributions de REE et celles des nutriments, observée avec les silicates (de Baar et al., 1983, 1985; Elderfield, 1988; Garcia-Solsona et al., 2014; Hathorne et al., 2015; Zheng et al., 2016; de Baar et al., 2018; Pham et al., 2019; van de Flierdt et al., 2016), et dans une moindre mesure avec les phosphates et les nitrates (de Baar et al., 2018; Garcia- Solsona et al., 2014; Hathorne et al., 2015). Cette corrélation avec la silice n'est pas observée partout dans l'océan (Zheng et al., 2016; de Baar et al., 2018 et références incluses), et suggère que cycles des REE et des nutriments ne sont pas couplés, mais influencés par la dynamique des particules selon des processus différents, à savoir la production et reminéralisation pour les nutriments, et le scavenging réversible dépendant des concentrations en particules pour les REE (de Baar et al., 2018; Elderfield, 1988). En profondeur, distributions en nutriments regénérés et en REE libérés depuis les particules seraient corrélés du fait de distributions dépendant principalement du mélange des masses d'eau (Zheng et al., 2016; van de Flierdt et al., 2016). La meilleure corrélation avec la silice comparée aux autres nutriments s'expliquerait par sa meilleure préservation dans les particules (de Baar et al., 2018), la reminéralisation des phosphates et nitrates étant plus rapide que l'enrichissement en REE par scavenging réversible.

En dehors du scavenging réversible et des apports lithogéniques, les distributions de REE ne dépendent que de la circulation (de Baar et al., 2018; Zheng et al., 2016), ce qui en fait des traceurs pertinents pour ces processus.

Les Terres Rares sont donc des traceurs adaptés à l'identification des apports lithogéniques, qui sont leur principale source à l'océan. Dans la colonne d'eau, le fractionnement opérés le long de la série lors des échanges entre phase dissoute et phase particulaire en fait des traceurs appropriés à l'étude de ces échanges.

1.3.3. La composition isotopique de Néodyme, traceur des échanges avec les marges et de la circulation océanique

1.3.3.1. Pourquoi étudier les compositions isotopiques de Nd ?

Les REE, à l'exception du Pr, de l'Ho, du Tb et du Tm, possèdent différents isotopes, pour certains stables et issus de la décroissance radioactive, qu'on appelle isotopes radiogéniques. Dans le contexte de ce travail, nous nous intéressons aux isotopes du Nd, dont l'abondance d'une des masses, ^{143}Nd varie du fait de son origine radiogénique. Il est produit par désintégration α (émission d'un noyau d'hélium) du ^{147}Sm (abondance relative de 15%, $t_{1/2}$ = 1.06×10^{11} ans). Le Nd étant de nature lithogénique, les apports en leurs différents isotopes à l'océan dépendent du matériel rocheux à l'origine de cet apport (Figure 1-24). En ce qui concerne le Nd, les roches sont caractérisées par des compositions isotopiques différentes, dépendant de deux paramètres, leur composition géochimique et leur âge. Sur Terre, les roches proviennent d'une fusion des roches mantelliques, ensuite refroidies. Une différenciation se produit lors de ce phénomène, ce qui donne des roches avec une composition chimique

différente de celle du réservoir d'origine. Dans les roches les plus cristallines et acides, telles que le granit de la croûte continentale, la composition chimique est appauvrie en Sm par rapport aux roches basaltiques. Cette différence induit un enrichissement des produits de la décroissance radioactive dans les matériaux volcaniques par rapport aux roches constituant les cratons granitiques et métamorphiques anciens. Suivant l'âge et la nature de la roche (sa composition au moment de sa différenciation), ce ne sont donc pas des échantillons contenant du Nd « marqué » par les mêmes signatures isotopiques qui vont être apportés à l'océan.

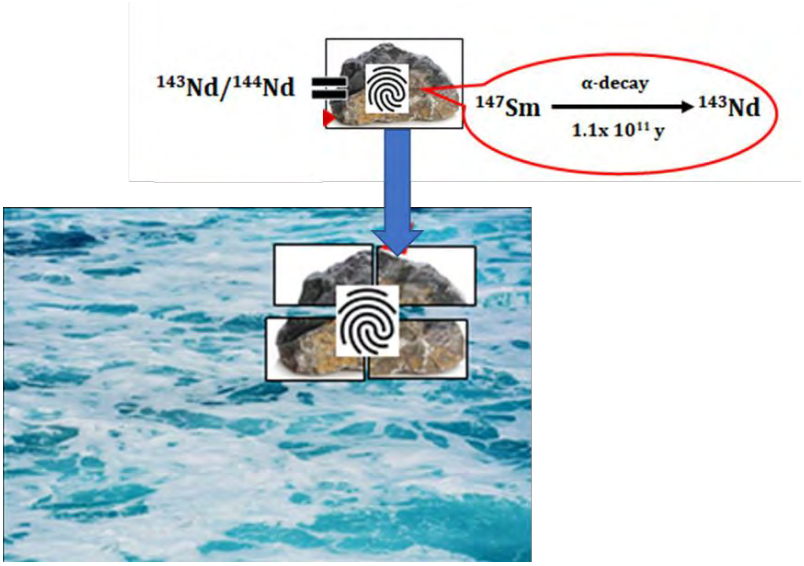


Figure 1-24 : La composition isotopique de néodyme, traceur des apports lithogéniques et de leur origine à l'océan. Crédit Viet Pham.

Le terme de composition isotopique fait référence, pour un élément donné, au rapport de deux de ses isotopes. L'approche isotopique est complémentaire de celle de mesure des concentrations (Figure 1-25). Les concentrations permettent d'établir le stock d'un élément dans un réservoir donné, mais permettent difficilement de mettre en évidence les sources et les puits de cet élément : elles reflètent un bilan net. Par exemple, si pour un réservoir donné, le terme source est égal à celui de puits, il ne se produira pas de modification de la concentration de l'élément considéré. Cependant, si la source a une composition isotopique différente de celle du réservoir, cet apport sera révélé par les compositions isotopiques. Les compositions isotopiques permettent donc de mettre en évidence des flux échangés au sein du réservoir.

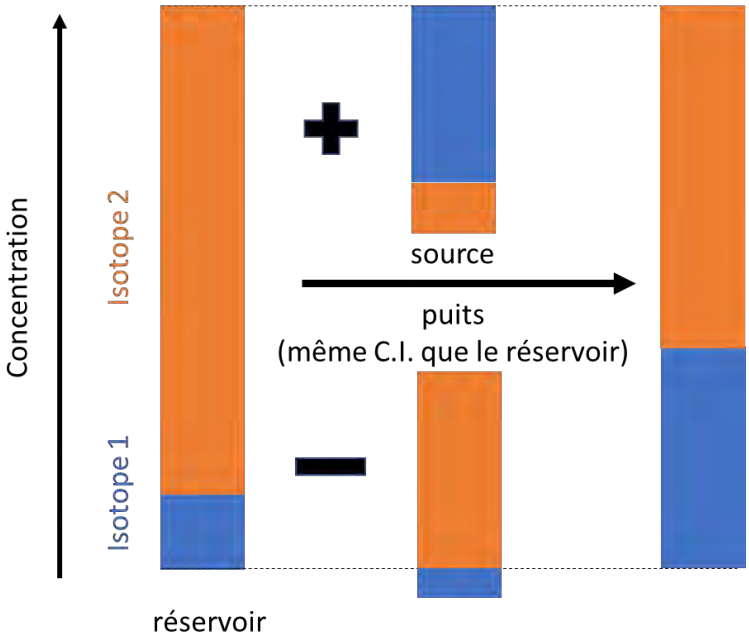


Figure 1-25 : Evolution de la concentration et de la composition isotopique d'un élément dans un réservoir géochimique sous l'influence d'un apport externe avec une CI différente.

Dans l'océan, la composition isotopique de Nd a été étudiée en raison de son intérêt géochimique particulier, développé dans la suite de la section.

Définition de la composition isotopique de Nd

Le Nd, élément de numéro atomique 60, possède au total 33 isotopes, dont 5 sont stables et 2 de longue vie, les autres possédant des durées de vie allant de quelques nanosecondes à quelques jours. Les 5 isotopes stables sont le ^{142}Nd, le ^{143}Nd, le ^{145}Nd, le ^{146}Nd et le ^{148}Nd. Les deux isotopes radiogéniques de longue vie sont le ^{144}Nd (issu de la décroissance du ^{148}Sm, $t_{1/2}$ = 2.29×10^{15} ans) et le ^{150}Nd ($t_{1/2} = 6.7\times10^{18}$ ans), qui sont considérés comme stables à l'échelle de l'océan voire de la planète. L'abondance naturelle de ces différents isotopes est reportée dans le Tableau 1-4.

Tableau 1-4 : Abondances naturelles des isotopes du Nd (Laeter et al., 2003)

Isotope	Abondance (%)
^{142}Nd	27,2
^{143}Nd	12,2
^{144}Nd	23,8
^{145}Nd	8,3
^{146}Nd	17,1
^{148}Nd	5,7
^{150}Nd	5,6

La composition isotopique de Nd est déterminée par le rapport du ^{143}Nd sur le ^{144}Nd dans un échantillon sur ce même rapport dans le CHUR, le *Chondritic Uniform Reservoir* (Eq. 1-1) (DePaolo et Wasserburg, 1979).

$$\varepsilon_{Nd} = \left(\frac{\left({}^{143Nd}/_{144Nd} \right)_{échantillon}}{\left({}^{143Nd}/_{144Nd} \right)_{CHUR}} - 1 \right) * 10^4 \qquad (1-1)$$

Le rapport $(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}$ qui sert de référence est une valeur théorique de ce rapport pour une Terre dans laquelle croûte et manteau ne se seraient pas différenciés il y a environ 3 milliards d'années. Lors de cette différenciation, la croûte continentale formée possède un rapport Sm/Nd plus faible que celui du manteau (DePaolo et Wasserburg, 1976). Plus les roches mises en place sont anciennes, plus leur rapport ^{143}Nd/^{144}Nd est faible car elles se sont formées à partir d'un matériel au rapport Sm/Nd plus faible; leur ε_{Nd} est donc plus faible, ou peu radiogénique. A l'inverse, les roches plus récentes, telles que les basaltes mis en place au niveau des dorsales océaniques, ont été formées à partir d'un matériel dans lequel le Sm est enrichi et a donc produit du ^{143}Nd; elles ont donc un rapport ^{143}Nd/^{144}Nd plus élevé, et un ε_{Nd} plus radiogénique (Figure 1-26). Le CHUR correspond donc à la valeur qu'aurait actuellement le rapport ^{143}Nd/^{144}Nd d'un réservoir homogène dans lequel il n'y aurait pas eu de fractionnement entre Sm et Nd, et sa valeur est calculée par extrapolation de la valeur primitive en tenant compte de la désintégration du ^{147}Sm. Cette valeur primitive est déterminée par bilan de masse du Nd et du Sm dans la croûte et le manteau, en tenant compte de la décroissance radioactive. Dans ce travail, c'est la valeur proposée par Wasserburg et al., 1981 qui a été utilisée ($(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}$ = 0.512638).

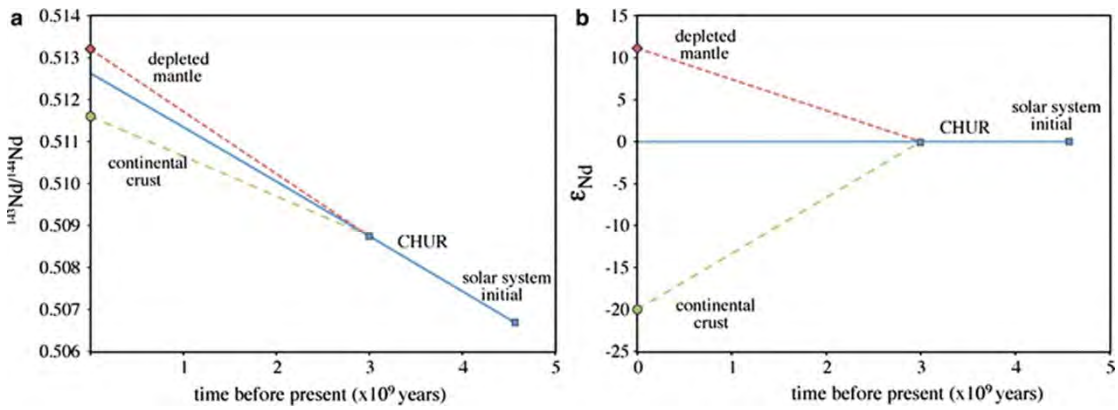


Figure 1-26 : Evolution a. du rapport ^{143}Nd/^{144}Nd et b. d'ε_{Nd} au cours du temps dans le CHUR, correspondant à la Terre primitive avant différenciation de la croûte et du manteau, dans lesquels l'évolution de ces rapports est représentée en vert et en rouge respectivement. Extrait de Bizimis et Scher (2016).

1.3.3.2. La composition isotopique de Nd dans l'océan, traceur des sources lithogéniques et du mélange

Dans l'océan, les variations de C.I. de Nd sont liées aux sources de Nd. Elles vont donc être modifiées sous l'influence d'apports lithogéniques en sédiments ou en poussière, par lessivage de roches ou par dissolution des particules dans la colonne d'eau. Dans cette partie, nous allons voir l'apport de la C.I. de Nd à la compréhension du cycle du Nd et de l'océan, ainsi que les questions posées par les résultats obtenus.

Au niveau continental, les roches présentent des C.I. de Nd allant de valeurs peu radiogéniques (pauvres en 143, $\varepsilon_{Nd} < -10$) au niveau de la croûte anciennement formée, pour atteindre des valeurs positives dans le matériel magmatique plus récemment mis en place (Robinson et al., 2021; Jeandel et al., 2007, Figure 1-27).

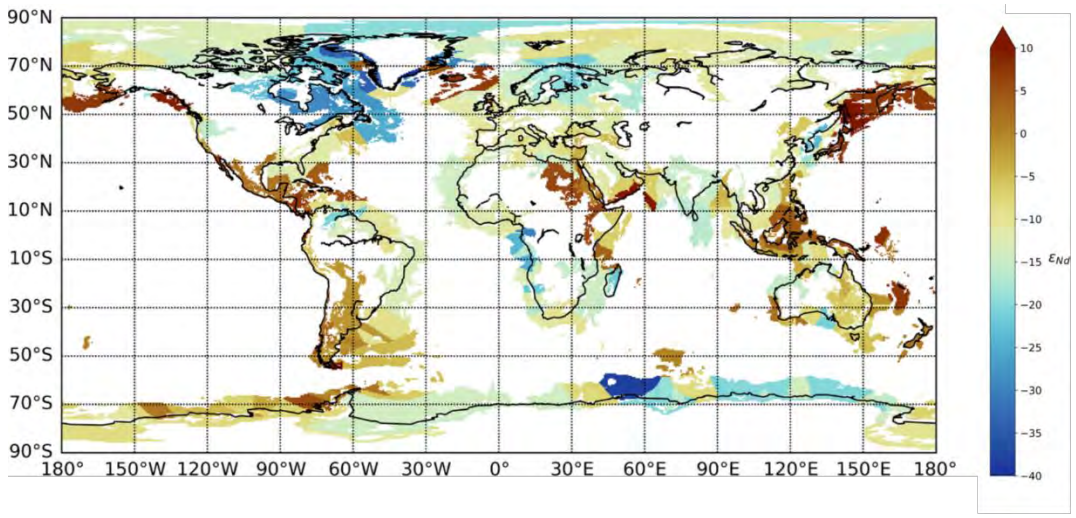


Figure 1-27 : εNd continental et au niveau des marges, interpolé à partir de données mesurées. Extrait de Robinson et al. (2021).

Dans l'ensemble, des valeurs très peu radiogéniques sont observées du nord-est du Canada au Groenland ($\varepsilon_{Nd} \approx -20$ voire -40), des valeurs intermédiaires sont observées autour de l'Atlantique, de l'Indien et dans l'Océan Austral, et les valeurs les plus radiogéniques sont observées autour du Pacifique ($-3 < \varepsilon_{Nd} \approx 20 < +4$). L'utilisation d'$\varepsilon_{Nd}$ comme traceur des apports lithogéniques repose sur cette variabilité, car cette différence se retrouve dans la composition isotopique des masses d'eau en contact avec les marges, comme le montre la Figure 1-28. (Lacan et Jeandel, 2005; Tachikawa et al., 2003; Lacan et al., 2012; Goldstein et Hemming, 2003).

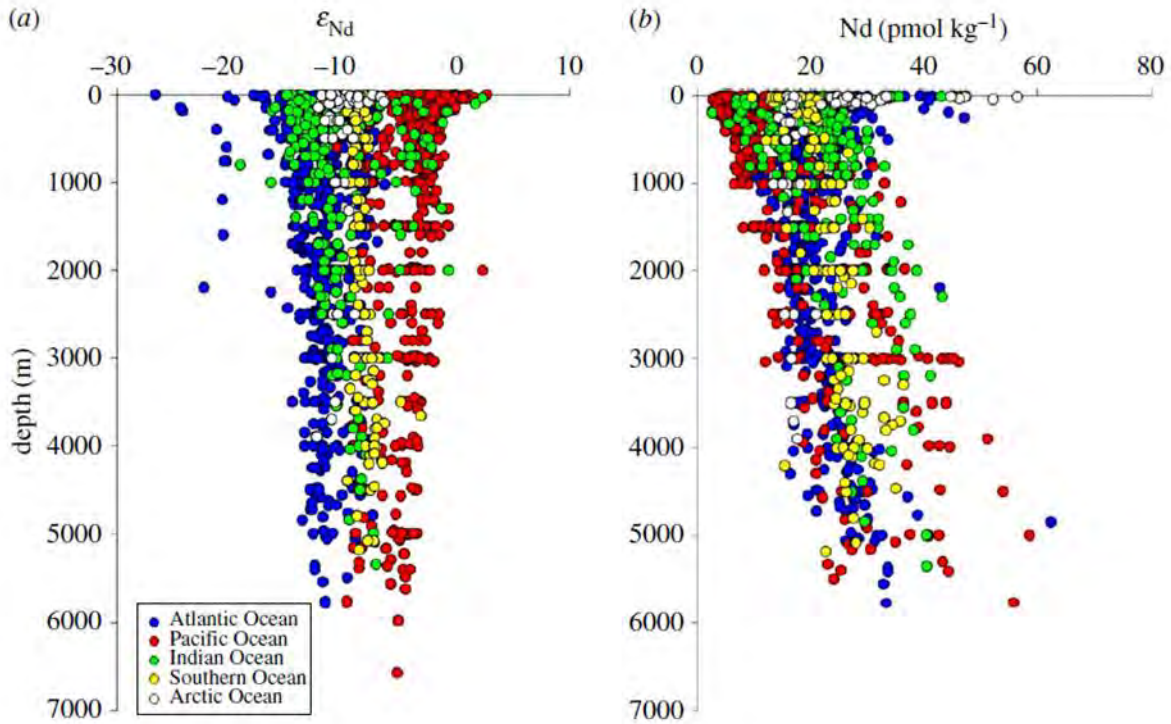


Figure 1-28 : A. εNd et B. concentrations en Nd dissous associée, synthèse des donnée existantes dans l'océan mondial, extrait de van de Flierdt et al. (2016).

La variation claire qui démarque les 3 grands bassins par leur C.I. de Nd ne se retrouve pas dans les concentrations dissoutes, qui sont pour leur part distribuées de façon plus homogène entre les bassins. Il y a donc une décorrélation entre les distributions en Nd, reflet du scavenging réversible avec des profils « nutrient-like », et celles de compositions isotopiques, qui révèlent des échanges de matière peu visibles sur les distributions de concentration. Cette décorrélation est connue sous le nom de « paradoxe du Nd ». Les processus conduisant au mécanisme par lequel l'eau de mer acquiert une signature isotopique différente à proximité des marges sont mal identifiés et regroupés sous le terme *boundary exchange* (Lacan et Jeandel, 2001), documenté pour de nombreuses marges (Lacan et Jeandel, 2001; Tachikawa et al., 2003; Lacan et Jeandel, 2005; Carter et al., 2012; Wilson et al., 2012; Grenier et al., 2013; Garcia-Solosona et al., 2014; Basak et al., 2015; Lambelet et al., 2016). L'hypothèse favorite proposée à ce jour est celle de la dissolution de sédiments remis en suspension au niveau de la marge ou à l'intérieur des océans ouverts, qui seraient une source de matériel modifiant la C.I. de Nd, assortie de scavenging par les particules, opérée sans fractionnement isotopique (Arsouze et al., 2007; Tachikawa et al., 2003; Lacan et Jeandel, 2004; Jeandel et al., 2013) qui expliquerait la constance des concentrations (Figure 1-29). Cependant, trop peu d'observations permettent de comprendre finement les processus. La C.I. de Nd peut aussi être modifiée par interactions entre l'eau de fond et les sédiments profonds lors de la diagénèse (Lacan et Jeandel, 2005; Wang et al., 2021; Homoky et al., 2013, 2016; Abbott et al., 2015). Les poussières atmosphériques influencent également la C.I. des eaux de surface, en se dissolvant (van de Flierdt et al., 2016).

Leur rôle a notamment été montré par modélisation en Méditerranée où elles sont abondantes (Ayache et al., 2023). Deux autres sources potentielles sont encore mal contraintes : les SGD (Johannesson et Burdige, 2007; Kim et Kim, 2014), qui sont sources de Ba et de Ra (Moore, 1997), ainsi que les apports hydrothermaux (Chavagnac et al., 2018, Jeandel et al., 2013), qui sont sources d'éléments traces pouvant ensuite être précipités.

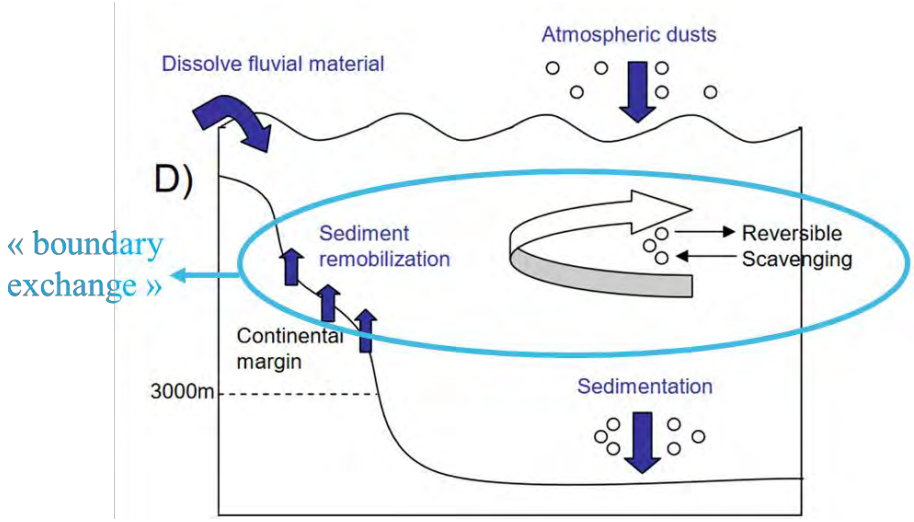


Figure 1-29 : Processus susceptibles d'expliquer le boundary exchange au niveau des marges continentales. Adapté de Arsouze et al. (2009).

A distance des marges et des sources qu'elles représentent, ε_{Nd} se comporte comme un traceur conservatif et sa valeur n'est plus influencée que par le mélange des masses d'eau (Piepgras et Wasserburg, 1982; Jeandel, 1993; von Blanckenburg, 1999; Amakawa et al., 2004; Lacan et Jeandel, 2004 ; van de Flierdt et al., 2016; Tachikawa et al., 2017). Il devient alors un traceur du mélange des masses d'eau et, en raison de son évolution le long de la circulation thermohaline (Figure *1-7*), un traceur de celle-ci.

A l'inverse de la question des sources, des phases porteuses qui sont ensuite stockées dans les sédiments comme les coquilles de foraminifères (planctoniques ou benthiques) et les nodules ferro-magnésiens présents au fond de l'océan sont des puits pour le Nd. Elles enregistrent la signature des eaux profondes dont elles gardent l'empreinte. Ceci permet de reconstituer des signatures passées et de reconstruire, par exemple, l'évolution de la circulation thermohaline (Piepgras et al., 1979; Piepgras et Wasserburg,1980, 1982; O'Nion et al., 1978).

En conclusion, bien que les comportements globaux des REE et d'ε_{Nd} dans l'océan soit mieux connus grâce aux nombreuses données produites ces quinze dernières années, notamment dans le cadre du programme GEOTRACES, il subsiste encore des questions majeures. Le budget océanique du Nd nécessite, pour être à l'équilibre, un apport de 1.1×10^{10} g(Nd).yr^{-1} (Arsouze, 2009) par le *boundary exchange* en plus des apports par les poussières et les rivières qui sont évalués à deux ordres de grandeur inférieurs. Cette source manquante se retrouve dans

l'incertitude entourant le temps de résidence du Nd dans l'océan, évalué entre 200 à 1000 ans, avec des estimations « consensuelles » autour de 500-600 ans (Piepgras and Wasserburg, 1983; Tachikawa et al., 1999a, 2003). Cette compréhension du cycle du Nd dans l'océan actuel a des implications dans l'usage d'ε_{Nd} comme traceur de la circulation océanique passée en paléocéanographie (Tachikawa et al., 2003; van de Flierdt et al., 2016).

1.4. Problématique de thèse

Le but de ce travail de thèse était d'établir une documentation complète des concentrations en REE particulaires et dissoutes ainsi que des compositions isotopiques de Nd, à l'échelle d'un bassin océanique. La productivité de la zone, la diversité des organismes à l'origine de cette production primaire, la proximité avec les marges et la circulation particulière permettent d'utiliser ces données pour répondre aux questions suivantes :

- Quelle est l'influence des particules sur les distributions dissoutes ? Les REE ayant été relativement peu étudiées dans les particules (Henry et al., 1994; Jeandel et al., 1995; Tachikawa et al., 1999b; Garcia- Solsona et al., 2014; Kuss et al., 2001; Stichel et al., 2020), davantage de données permettraient d'aborder le cycle interne des REE avec une vision globale
- Quelle est l'influence des différents groupes de producteurs primaires sur les distributions en REE ?
- Les marges représentent-elles une source suffisante de REE dissoutes pour équilibrer le bilan ?
- Quels sont les mécanismes sous-jacents au *boundary exchange*, par lequel les masses d'eau acquièrent leurs compositions isotopiques ?

La chimie réalisée sur les échantillons ainsi que la méthode de mesure sont d'abord présentées dans le chapitre suivant. L'apport des concentrations particulaires aux questions de scavenging et d'influence des producteurs primaire est ensuite traité dans un troisième chapitre. Les résultats obtenus dans cette première partie de ma thèse ont orienté mon travail vers le rôle des ondes internes dans la remise en suspension des sédiments au niveau de la marge ibérique, les résultats faisant l'objet du quatrième chapitre. Le chapitre suivant est consacré à l'effet des apports par *boundary exchange* mis en évidence par les travaux précédents sur les distributions en REE dissoutes, ainsi qu'à leur cycle interne dans cette partie de l'océan. L'apport des compositions isotopiques de Nd sur la compréhension des échanges à la marge ibérique est l'objet d'un sixième chapitre. Le dernier chapitre est consacré aux conclusions de ce travail, ainsi qu'aux perspectives qu'il ouvre.

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

2.1. Introduction : bref parcours de l'échantillon, des abysses au spectromètre de masse

La compréhension du cycle des éléments traces dans l'océan a pendant longtemps été limitée par les moyens analytiques. Leurs faibles concentrations dans l'océan et leur facilité de contamination rendent prélèvement, travail de chimie sur les échantillons et la mesure délicats. La mise en place de méthodes de prélèvement « propres » ainsi que le développement de la spectrométrie de masse dans les années 70 permettent désormais d'éviter la contamination des échantillons et d'analyser ces éléments avec fiabilité. L'amélioration des sensibilités, conduisant à la baisse des limites de détection et donc à des réductions de volumes d'échantillons a aussi permis d'augmenter les résolutions spatiales et temporelles des mesures. Au niveau du prélèvement des échantillons, cela s'est traduit par l'utilisation de matériel de prélèvement « trace metal clean », c'est-à-dire ne contenant pas de métaux susceptibles de contaminer les échantillons prélevés. En mer, l'eau de mer est prélevée à l'aide d'une rosette (General Oceanics), composée d'une structure sur laquelle sont montées 6 à 24 bouteilles de prélèvement (Niskin ou Go-Flo pour les prélèvements propres, lavées à l'acide avant utilisation), qui surmontent des capteurs de température, pression, salinité, oxygène et chlorophylle (Figure 2-1). La rosette est mise à l'eau bouteilles ouvertes et descendue proche du fond. Lors de la remontée, un message électronique transmis depuis le bateau par ordinateur et câble électroporteur permet de fermer chaque bouteille à une profondeur choisie. La rosette dite « standard » est constituée d'une structure en acier peinte et équipée de bouteilles Niskin à fermeture extérieure et déployée par un câblé en acier inox. Les prélèvements faits avec cette rosette sont dédiés aux analyses des paramètres hydrologiques (oxygène, chimie des carbonates, sels nutritifs, production primaire …) mais aussi d'éléments peu sensibles aux contaminations (barium, radium, thorium, isotopes du Nd). Pour le prélèvement des métaux les plus contaminables (fer, aluminium, zinc, cuivre, plomb…), des bouteilles Go-Flo sont montées sur une structure en époxy déroulée par câble kevlar. Cela évite la contamination par des particules provenant du bateau. Les terres rares peuvent être prélevées à partir des deux types de rosette.

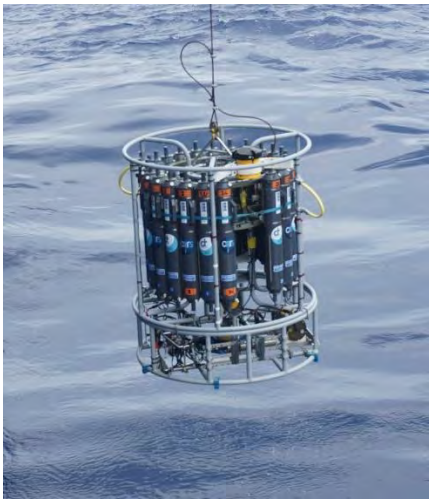


Figure 2-1 : Mise à l'eau d'une rosette de prélèvement sur la campagne SWINGS, crédit photo Pieter Van Beek.

Le prélèvement de particules se fait par filtration depuis ces bouteilles, ou à l'aide de pompes *in-situ* pour filtrer des volumes d'eau plus importants (nécessaires pour mesurer l'isotopie dans les particules par exemple, Figure 2-2). Dans ce cas, des filtres lavés à l'acide sont montés sur les têtes de pompes, ensuite mises à l'eau à une profondeur fixe. Elles pompent alors pendant un certain temps (jusqu'à 6h), ce qui permet de filtrer de quelques centaines à 1000 L d'eau. Les filtres sont protégés jusqu'à la mise à l'eau par du plastique, pour éviter la contamination par des particules émises par le bateau.

Figure 2-2 : Pompes in-situ sur le pont et en déploiement, campagne SWINGS, crédit photo Pieter Van Beek.

A bord, les laboratoires sont également aménagés pour ne pas avoir de contamination lors des filtrations, des sous-échantillonnages ou de l'ajout de réactifs. En conditions ultra-propres la rosette propre est rentrée directement dans un container ne contenant aucune pièce métallique dans lequel l'air est filtré et en surpression. Pour garantir des conditions de manipulation

propres (ex : traitement des filtres de pompes), les parois des laboratoires sont recouvertes de plastique et le travail se fait sous hotte. Des comptages de particules sont réalisés pour s'assurer d'une atmosphère exempte de particules pouvant contaminer les échantillons. Leur préparation se fait en utilisant des réactifs dont la propreté à auparavant été contrôlée à terre, du matériel lavé à l'acide et de l'eau purifiée produite sur le bateau. Les échantillons sont ensuite stockés de façon à éviter la contamination durant le trajet jusqu'au laboratoire à terre.

Une fois à terre, un travail de chimie est nécessaire avant de pouvoir analyser les éléments choisis par spectrométrie. Les concentrations en métaux traces étant très faibles dans l'océan, leur mesure nécessite au préalable une étape de concentration, c'est-à-dire d'extraction des éléments étudiés depuis l'eau de mer dans un volume de solution inférieur dans lequel les éléments seront plus concentrés (par exemple, les REE doivent être environ 30 fois plus concentrées que dans l'eau de mer pour pouvoir mesurer leurs concentrations). Une purification de l'échantillon est également réalisée, afin d'éliminer les éléments qu'on ne souhaite pas mesurer pour éviter qu'ils interfèrent lors de la mesure. Ce travail de chimie sur les échantillons se fait en salle blanche. Une salle blanche est un laboratoire dans lequel arrive un air filtré depuis l'extérieur, à la température et au taux d'humidité régulés pour être constants. Les différentes pièces du laboratoire sont en surpression, celles destinées à la chimie des éléments les plus facilement contaminés comme le Fe étant celles où la pression est la plus élevée. Il se crée ainsi un flux d'air des salles les « plus propres » aux « moins propres », la pièce sous pression la moins élevées étant celle donnant sur l'extérieur de la salle blanche. Cela permet d'évacuer d'éventuelles particules présentes dans l'air, susceptibles de contaminer les échantillons. A l'intérieur, aucun élément métallique n'est présent, et l'accès se fait en portant blouse et sabots. La manipulation des échantillons les plus sujets à la contamination se fait sous hotte aspirante exclusivement. Durant ma thèse, j'ai travaillé dans la salle blanche du LEGOS, Toulouse, qui est de norme ISO 2 (moins de 100 particules de 0,1 µm, 24 particules de 0,2 µm, 10 particules de 0,3 µm et aucune de taille supérieure par m^3 d'air).

Une fois ce travail de chimie réalisé, les concentrations élémentaires sont déterminées par spectrométrie de masse, une méthode d'analyse permettant de séparer les éléments selon leur masse. Elle permet de séparer les différents éléments ou molécules selon le rapport de leur masse sur leur charge (m/z), dans le but de les analyser et de les quantifier. Le principe est d'introduire les différents éléments constituant un échantillon dans une chambre où ils seront mis sous forme d'ions, puis de les accélérer en faisant passer le faisceau d'ions formé dans des vides successifs. Les ions sont ensuite séparés selon leur rapport m/z, puis collectés pour détecter leur signal (Figure 2-3).

Figure 2-3 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse

Pour l'analyse des éléments traces, les avantages de la spectrométrie de masse sont sa sensibilité et sa rapidité : il est possible de mesurer des concentrations de l'ordre de 10^{-12} mol.L^{-1}, voire un peu moins. La rapidité dépend de l'élément et du type de spectrométrie utilisé, et peut aller d'une petite dizaine d'échantillons par jour à une vingtaine pour les éléments traces.
Au cours de cette thèse, les concentrations en REE particulaires et dissoutes ainsi que les compositions isotopiques de Nd ont été déterminées par spectrométrie de masse, à l'Observatoire Midi Pyrénées, Toulouse. L'analyse des concentrations en REE dissoutes et particulaires a été conduite sur un spectromètre de masse à plasma induit et à secteur magnétique (SF-ICP-MS), l'Element XR.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons voir plus en détails les protocoles de prélèvement, de chimie et de mesure permettant d'obtenir les concentrations en REE particulaires et dissoutes établies dans le cadre de cette thèse. La méthode de prélèvement des échantillons analysés dans le cadre de cette thèse ainsi que des échantillons dont les données ont été utilisées est présentée dans une première partie. Le travail de chimie et d'analyse pour la détermination des concentrations en REE particulaires et dissoutes est ensuite présenté.

2.2. Prélèvements en mer pour les REE et l'isotopie du Nd

Les données produites et utilisées dans cette thèse proviennent de deux systèmes de prélèvement et de trois systèmes de filtration différents :

- le système de prélèvement propre, qui a permis d'échantillonner les particules dans un container propre pour les métaux très sensibles à la contamination (par exemple Fe, Cu et Mn, Gourain et al., 2018). Les mesures de Mn et Fe réalisées par ces auteurs seront utilisées dans ce travail, après validations de la cohérence des données obtenues par ce protocole et celui mené dans des conditions moins propres pour les REE (voir chapitre 3).

- la rosette standard (avec câble acier inox), comportant vingt-deux bouteilles Niskin de 12 L. Elle a été utilisée pour collecter les eaux destinées à l'analyse des DREE et de la composition isotopique de Nd, ainsi que des particules destinées à l'analyse des PREE collectées par filtration. Elle a également servi pour les prélèvements des échantillons pour l'analyse de la silice biogénique (BSi), du carbone organique particulaire (POC) et de calcium particulaire (PCa) dont les données sont utilisées par la suite (Sarthou et al., 2018; Lemaitre et al., 2018).

Les PREE ont été analysées dans les particules provenant de filtres également destinés aux mesures du barium en excès (Ba_{xs}, traceur de la reminéralisation en zone mésopélagique, méthode d'échantillonnage décrite dans Lemaître et al., 2018). Pour collecter les particules, 4 à 8 L d'eau de mer sont versés dans des Perspex® (Fig. 2.4). Ce sont des cylindres en polycarbonate de 10 L mis sous pression (air comprimé filtré) pour pousser l'eau sur les filtres montés à leur base sur un support. Ces filtres en polycarbonate Nuclepore™ ont une porosité de 0,45 µm, pour un diamètre de 47 mm ou 90 mm selon la charge des eaux. Perspex® et filtres sont nettoyés à l'acide avant la campagne. Les filtres récupérés sont ensuite rincés avec environ 5 mL d'eau purifiée pour enlever le sel, séchés sous un flux laminaire à température ambiante et stockés dans des boîtes de Petri lavées à l'acide. A bord, la filtration et le conditionnement des filtres ont été réalisés par Nolwenn Lemaitre.

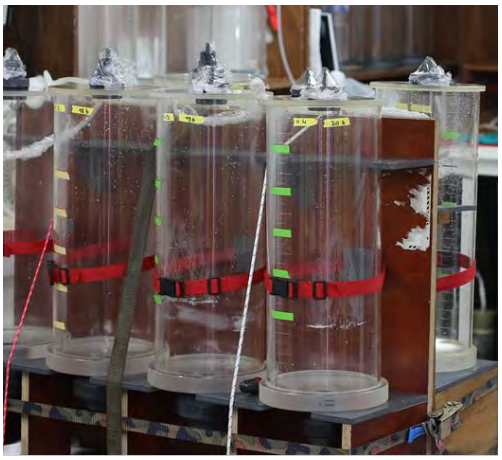


Figure 2.4 : Système de filtration Perspex® utilisé durant la campagne GEOVIDE pour la collecte de particules destinées à l'analyse du Ba_{xs} et des PREE, crédit photo Nolwenn Lemaitre.

La filtration des échantillons destinés à l'analyse des DREE et d'ε_{Nd} est également réalisée avec un système de Perspex®, composé de cylindres de 30 L (voir Annexe 1, Figure A7). L'eau de mer est collectée au niveau des bouteilles Niskin avec des bouteilles de 10 L en polypropylène haute densité (HDPE), après trois rinçages avec un petit volume d'eau de mer. Ces bouteilles sont rincées trois fois à l'eau déionisée entre chaque prélèvement et lavé deux fois à l'acide avant la campagne. L'eau collectée est ensuite versée dans les Perspex®, à la sortie desquels sont montés des filtres en polyethersulfone de porosité 0.45 µm (Supor®, Pall®). L'eau de mer est poussée sur les filtres par air filtré pressurisé, comme sur le système PREE/Ba_{xs}. Perspex® et filtre sont d'abord rincés avec environ 0,5 L d'échantillon. Les premiers 500 mL sont ensuite collectés dans des bouteilles en polytetrafluoroethylene (PTFE, lavées trois fois à l'acide avant la campagne), acidifiés à un pH d'environ 2 par ajout d'HCl, scellés avec du parafilm et enveloppés dans deux poches plastiques pour chaque échantillon.

Le volume restant est également filtré par la suite, et récupéré dans les bouteilles HDPE de prélèvement. L'eau filtrée est acidifiée à un pH compris entre 3,4 et 3,7 par ajout d'HCl. C'est

le pH optimal de retenue des REE sur cartouches C18, qui sont utilisées pour préconcentrer à bord les échantillons dédiés à l'analyse isotopique. Chaque bouteille est reliée à deux cartouches C18 (Sep-Pak®), lavées à l'acide avant la campagne. Les cartouches sont au préalable chargées avec un complexant des REE, un mélange de bis(2-ethylhexyl) hydrogenphosphate (HDEHP) et de 2-ethylhexyldihydrogen phosphate (H2MEHP). Ce complexant permet d'augmenter les rendements de retenues des REE par les cartouches (Shabani et al., 1992). Le montage de préconcentration est illustré en Figure 2-5B. Les cartouches sont ensuite enveloppées de parafilm et stockées en sachets plastique.

Les Perspex® sont rincées avec environ 1 L d'eau purifiée entre chaque échantillon, et lavées totalement à l'acide au milieu de la campagne. Les PREE n'ont pas été analysés sur les filtres du second système Perspex® dédié aux DREE car ces cylindres, n'ayant jamais servi avant la campagne, n'avaient pas une base assez pentue pour que l'intégralité des particules soient déposée sur le filtre. Un dépôt était en effet observé sur les parois inférieures après filtration. Il a donc été choisi d'analyser les PREE dans les particules dédiées au départ à l'analyse du Ba_{xs}. Une comparaison des concentrations en PREE sur les filtres provenant des deux systèmes de filtration a été réalisée durant mon stage de Master 2. Cette comparaison a invalidé l'utilisation du système de Perspex® utilisé pour les prélèvements REE pour l'analyse des particules.

Au cours de ma thèse, je me suis formée aux techniques de prélèvement, notamment des particules avec les pompes *in-situ*, en participant à la campagne SWINGS (annexe 1).

2.3. Détermination des concentrations en REE particulaires et dissoutes

2.3.1. Chimie en salle blanche

A. Chimie des échantillons de particules

La préparation des filtres récoltés en mer par filtration sur le système Perspex® Ba_{xs}/PREE a été réalisée par Nolwenn Lemaitre au Royal Museum for Central Africa, Tervuren Belgique. Le protocole de prélèvement en mer et de mise en solution des particules déposées sur les filtres récoltés à terre est détaillé dans la partie Matériel et méthode de l'article « Particulate Rare Earth Elements behavior » (Lagarde et al., 2020), dans la section 3.2., et dans l'article Lemaitre et al. (2018). Au total, 215 échantillons ont été traités, provenant de 12 stations.

Ces solutions de « leaching » issues du lessivage des filtres à l'acide ont été adaptées à l'analyse des REE. J'ai réalisé ce travail en salle blanche au LEGOS, Toulouse. Dans un premier temps, la concentration en Na a été mesurée au spectromètre à absorption atomique (mesure effectuée par Carole Causserand, GET, Toulouse) pour vérifier que la concentration en sel n'excède pas 100.10^{-6} $g.g^{-1}$, limite au-delà de laquelle les mesures au spectromètre de masse ne sont plus possibles. Les échantillons les plus chargés ont été légèrement dilués à l'HNO3 0,37 $mol.L^{-1}$

dans des tubes en polypropylène pour arriver à un volume de 2 mL. Pour les autres échantillons, 2 ml ont été directement transvasés dans les tubes. Ce volume de 2 mL est le minimum possible pour avoir assez d'échantillon pour la mesure des PREE au spectromètre de masse. Les échantillons n'ont pas été dilués davantage pour que les concentrations restent supérieures d'un facteur au moins égal à 10 à la limite de quantification atteinte au spectromètre de masse.

La dernière étape de préparation a consisté à ajouter un standard interne composé d'Indium (In) et de rhénium (Re) dans chaque échantillon pour obtenir une concentration constante d'In et de Re égale à 100.10^{-6} $g.g^{-1}$. Ce standard interne permet de suivre la sensibilité du spectromètre de masse et de corriger les effets de matrice (voir section 2.2.2). Au cours de l'expérimentation, tous les volumes ont été déterminés précisément par gravimétrie, au mg près, et le matériel utilisé (tubes, pointes de pipettes, béchers) lavé trois fois à l'HCl 0.5 $mol.L^{-1}$ avant utilisation. L'eau utilisée pour les rinçages et dilutions d'acide est de l'eau purifiée, c'est-à-dire passée à travers un système (Milli-Q®) contenant une résine d'échange ionique, un lampe UV et du charbon synthétique activé. Juste avant utilisation, l'eau passe sur un filtre de 0,22 µm, permettant d'enlever les dernières particules et bactéries ayant pu subsister. La qualité de l'eau est suivie par affichage de sa résistivité (18,5 MΩ) et de sa teneur en carbone organique particulaire (POC < 3 ppb). Cette eau ultra propre permet de ne pas contaminer les échantillons.

B. Préconcentration des échantillons dissous : préconcentration et dilution isotopique

Dans l'océan, les concentrations en DREE varient de quelques $pmol.L^{-1}$ pour les plus lourdes à la dizaine de $pmol.L^{-1}$ pour les plus légères. Cela donne des concentrations de l'ordre du $pg.g^{-1}$ voir moins, qui se rapprochent de la limité de quantification du spectromètre de masse. Pour pouvoir mesurer les concentrations en REE dissoutes, il est donc nécessaire de 1) concentrer les REE dans un volume plus faible 2) retirer les éléments présents en plus forte concentration pouvant interférer avec la mesure, les principaux étant le Ba et le sel (Na et Cl). Afin d'améliorer la justesse de la mesure, les DREE sont mesurées par dilution isotopique.

Principe de la dilution isotopique

La dilution isotopique est une méthode quantitative permettant de déterminer avec précision la concentration en un élément dans un échantillon. Elle consiste à ajouter à un échantillon une solution artificielle mono-élémentaire de concentration connue contenant un isotope très enrichi par rapport aux autres isotopes naturels également présents dans la solution (Figure 2-4). L'abondance de l'isotope enrichi est au moins égale à 95%, quand celles des autres isotopes est inférieure à 1%. Parmi ces isotopes peu abondants, il y en a un qui est choisi pour le calcul de dilution isotopique. Ces isotopes sont présents avec leur abondance naturelle, qui est donc connue, dans l'échantillon.

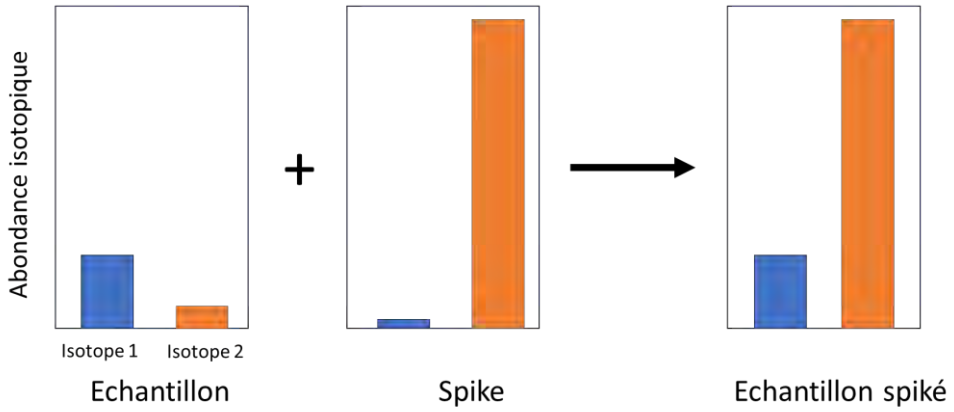


Figure 2-4 : Principe de la dilution isotopique. A un échantillon où les isotopes 1 (bleu) et 2 (orange) d'un élément sont présents dans une certaine proportion, on ajoute une solution de « spike » enrichie en isotope 2 (>95%) par rapport au 1, créant un rapport.

Cette méthode permet de remonter avec précision à la concentration initiale d'un élément dans l'échantillon. Tout d'abord, le rapport de mélange Rm des isotopes dans la solution contenant l'échantillon et le spike est calculé :

$$\mathrm{Rm} = \frac{X^1_{ech} + X^1_{spk}}{X^2_{ech} + X^2_{spk}} \qquad (2-1)$$

Où X^1 et X^2 sont les nombres d'isotopes 1 et 2 de l'élément X, dans l'échantillon (X_{ech}) et le spike (X_{spk}).

La concentration de ces isotopes dans le mélange dépend de la concentration de l'élément X (C_x) et de leur abondance A (équation 2-2) :

$$C_{X^1} = C_x * A_{X^1} \qquad (2-2)$$

Ce qui donne, en se ramenant au nombre d'atomes de l'isotope présents dans la solution :

$$C_X = \frac{X * M_X}{N} \Leftrightarrow X = \frac{C_X}{M} * N \quad (2-3)$$

Où X est le nombre d'atomes de l'élément X, M la masse molaire de X et N le nombre d'Avogadro.

En substituant les nombres d'isotopes dans l'équation (2-1) par leur expression en fonction de la concentration en équation (2-3) dans laquelle C_X1 est exprimée en fonction de C_X selon l'équation (2-2), on obtient l'équation (2-4), exprimant le rapport de mélange connu Rm en fonction de la concentration C_X que l'on veut déterminer :

$$Rm = \frac{\left(\frac{C_x * A_{X^1} * N}{M}\right)_{ech} + \left(\frac{C_x * A_{X^1} * N}{M}\right)_{spk}}{\left(\frac{C_x * A_{X^2} * N}{M}\right)_{ech} + \left(\frac{C_x * A_{X^2} * N}{M}\right)_{spk}} \qquad (2-4)$$

Il est alors possible d'isoler le terme C_{Xech}, la concentration de X dans l'échantillon :

$$C_{X_{ech}} = C_{X_{spk}} * \frac{M_{ech}}{M_{spk}} * \frac{A_{X^2{}_{spk}}}{A_{X^2{}_{ech}}} * \frac{Rspk - Rm}{Rm - Rech} \qquad (2-5)$$

$$\text{Où } Rech = \frac{X^1_{ech}}{X^2_{ech}} \quad \text{et } Rspk = \frac{X^1_{spk}}{X^2_{spk}}$$

Ainsi, la concentration de l'élément X peut être déterminée avec précision en connaissant sa concentration dans le spike, les masses de l'échantillon et du spike, et les abondances relatives des isotopes dans l'échantillon et le spike. Le rapport de mélange Rm est calculé de façon à ce que l'erreur associée au calcul de concentration soit minimale, selon l' équation (2-6) (Rousseau, 2013) :

$$Rm_{ideal} = \sqrt{Rs * Re} \qquad (2-6)$$

Cette équation est utilisée pour ajuster la masse de spike ajoutée à un échantillon. Pour l'analyse des DREE, une solution de trispike enrichie en ^{150}Nd, ^{151}Eu et ^{172}Yb est ajoutée aux échantillons, l'abondance relative de chacun de ces isotopes étant supérieure à 95%. A chaque session de mesure au spectromètre de masse, cette solution de trispike est calibrée. Pour cela, un standard de concentration connue est spiké puis mesuré. Comme la concentration est connue, elle permet de remonter précisément aux concentrations en Nd, Eu et Yb dans le spike, qui sont ensuite appliquées aux calculs de concentration dans les échantillons, en utilisant les couples d'isotopes $^{150}Nd/^{146}Nd$, $^{151}Eu/^{153}Eu$ et $^{172}Yb/^{174}Yb$. La solution de trispike utilisée contenait 2.10^{-9} $g.g^{-1}$ de Nd, 0,3 $^{-9}$ $g.g^{-1}$ d'Eu et 1,3 $^{-9}$ $g.g^{-1}$ d'Yb. Les masses de spike ajoutées aux échantillons sont ajustées en fonction de la profondeur, de façon à ce que l'erreur cumulée pour les trois isotopes soit la plus faible possible. Ce calcul s'appuie sur les concentrations en DNd, DEu et DYb publiées. Avec la solution de trispike utilisée, cela revenait à ajouter, pour des échantillons de 125 mL, de 150 µL de trispike pour les échantillons de surface à 350 µL pour les échantillons les plus profonds (> 4000 m).

Un nouveau système de préconcentration et purification : le SeaSlow

Jusqu'à récemment, la méthode de préconcentration des REE était la suivante : la solution de spike est ajoutée à 500 mL d'eau de mer acidifiée contenue dans des bouteilles en PTFE, puis du Fe est ajouté (sous forme liquide $FeCl_3$). Après un temps d'attente nécessaire pour que les isotopes s'équilibrent de manière homogène dans tout l'échantillon, le pH est remonté par ajout de NH_4OH, entraînant la formation d'un précipité d'oxide de Fe dans lequel les REE sont co-précipitées. Ce précipité est ensuite centrifugé, rincé et redissous dans l'HCl, puis passé sur une

colonne d'échange anionique pour enlever le Fe et ne récupérer que les REE (Jeandel et al., 1998; Tachikawa et al., 1999a; Lacan et Jeandel, 2001; Zhang et al., 2008). Cette méthode est coûteuse en temps, ne permettant de préparer que 16 échantillons par semaine.

A partir de 2010, plusieurs études proposent l'utilisation de la résine Nobias chelate PA-1® (Hitachi High-Technologies) pour extraire les REE et d'autres métaux de transition (Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) de l'eau de mer (Sohrin et al., 2008; Biller et Bruland, 2012; Pedreira et al., 2018; Rousseau et al., 2013). Cette méthode donne d'excellents résultats de rendements et de blancs. La résine Nobias® est composée d'un polymère hydrophile de méthacrylate dans lequel sont inclus deux groupes fonctionnels chélateurs, l'acide éthylènediaminetriacétique et l'acide iminodiacétique. Ces groupes sont efficaces pour retenir les ions positifs formés par les métaux, et peuvent former jusqu'à cinq liaisons avec un ion métallique (Sohrin et al., 2008). Les ions retenus vont dépendre du pH de la colonne et de la solution passée sur la résine, le pH jouant sur les ions formés et la force ionique des liaisons établies entre chélateurs et ions.
Par la suite, Hatje et al. (2014) ont proposé d'associer plusieurs colonnes contenant la résine Nobias® en parallèle afin d'avoir un système offline permettant la préconcentration et l'extraction des REE dans 4 échantillons simultanément.

Un système similaire a été développé pour les REE au LEGOS par Viet Pham au cours de sa thèse (Pham, 2020). C'est ce système, baptisé SeaSlow (Figure 2-5), que j'ai utilisé pour la préconcentration des échantillons d'eau de mer de GEOVIDE. Le SeaSlow est composé de 8 colonnes en parallèle. Ces colonnes sont fabriquées en salle blanche, par dépôt d'environ 60 µL de résine Nobias® dans un tube PTFE d'1,6 mm de diamètre. La résine est au préalable lavée trois fois à l'HCl 0.5 mol.L^{-1}. Elle est bloquée à chaque extrémité dans le tube par un disque en HDPE de porosité 20 µm découpé dans une plaque à l'emporte-pièce et lavé trois fois à l'HCL 0.5 mol.L^{-1} (Figure 2-6A) . Chaque colonne est encadrée par des valves à quatre voies, permettant de la relier aux solvants et à l'échantillon en entrée, et d'aller vers la poubelle ou le bécher d'élution en sortie. La dernière voie connecte l'entrée et la sortie de la colonne en la contournant (Figure 2-6A). Les colonnes fabriquées ainsi sont trois fois moins chères que celles commercialisées prêtes à l'emploi.

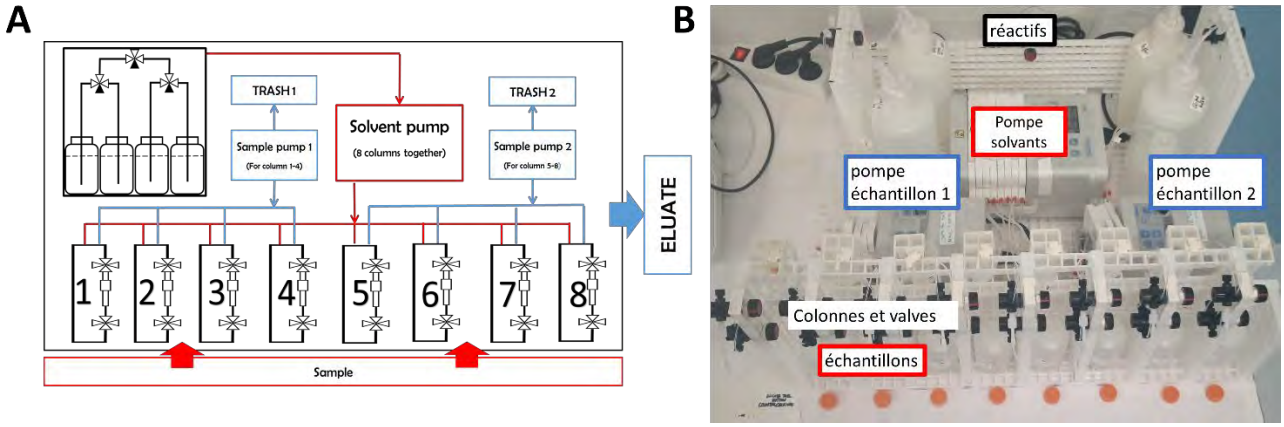


Figure 2-5 : A. schéma du SeaSlow, extrait de Pham (2020) et B. photo légendée du SeaSlow

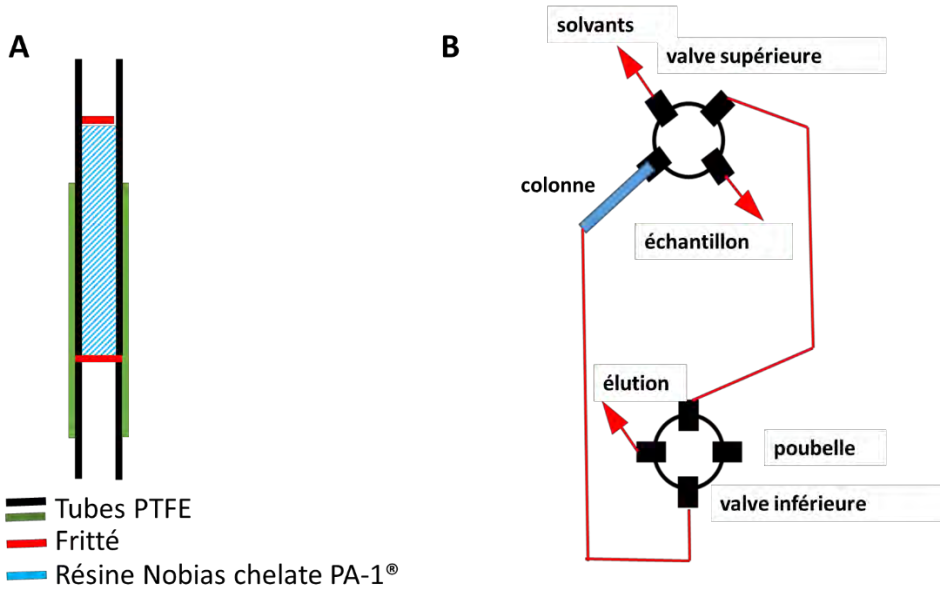


Figure 2-6 : schéma A. d'une colonne de préconcentration et B. du montage d'une colonne sur le SeaSlow. Adapté depuis Pham (2020).

Les quatre réactifs sont poussés sur la colonne par une pompe péristaltique à 8 voies. Ces réactifs sont placés par deux de chaque côté du SeaSlow (Figure 2-7B). Avant la pompe, une valve permet de faire passer les réactifs provenant d'un côté ou de l'autre. Au niveau de chaque groupe de deux réactifs, une seconde valve permet de passer de l'un à l'autre. Ces réactifs sont de l'eau Milli-Q, une solution tampon d'acétate d'ammonium ($CHOONH_4$ = 0,05 mol.L^{-1}), de l'HNO_3 à 1 mol.L^{-1}, et de l'HCl à 0,1 mol.L^{-1}. La solution tampon permet d'ajuster le pH des échantillons et de la colonne pour maximiser la retenue des REE par la colonne (pH = 4,5 ± 0,2).

Les échantillons sont préparés de la façon suivante pour être passés sur le SeaSlow : environ 125 mL d'eau de mer sont transférés depuis les bouteilles de prélèvement en PTFE dans des bouteilles en polyéthylène base densité (LDPE) de 125 mL. La solution de trispike est ensuite ajoutée aux échantillons selon la méthode décrite au point précédent. Ils sont agités pendant 12

h pour homogénéiser les isotopes. Après ces 12 h, le pH est remonté par addition d'acétate d'ammonium, pour atteindre une concentration de 0,05 mol.L^{-1} une fois dans l'échantillon, égale à celle du tampon utilisé sur le SeaSlow. Le pH est ajusté précisément après cela à pH = 4,5 ± 0,2 par ajout de quelques gouttes d'HCl ou d'NH_4OH s'il est trop élevé ou trop bas respectivement. Une fois le pH ajusté, le circuit du SeaSlow est rincé à l'eau Mili-Q, puis la solution tampon est passée sur le circuit pour que la colonne soit au bon pH. L'échantillon est passé sur la colonne en étant tiré par une pompe péristaltique située après celle-ci, et dirigé vers la poubelle (Figure 2-6B). La colonne est rincée à l'eau Milli-Q pour retirer le sel restant, et d'autres éléments pouvant avoir été légèrement retenus. Les REE sont ensuite éluées par passage d'HNO_3 1 mol.L^{-1}, et récupérées dans un bécher à la sortie de la colonne. Le circuit est rincé à l'HNO_3 1 mol.L^{-1}, puis à l'eau Milli-Q, avant d'être rempli d'HCl 0,1 mol.L^{-1} pour le conserver jusqu'à sa prochaine utilisation. Les solutions d'élution sont évaporées, puis reprises dans l'HNO_3 0,37 mol.L^{-1} pour mesure au spectromètre de masse. A chaque utilisation, ce sont 7 échantillons d'eau de mer et un blanc qui sont passés sur le SeaSlow. Le blanc est réalisé en passant environ 50 mL d'eau Milli-Q préparés comme un échantillon sur le SeaSlow. Les bouteilles, béchers et pointes de pipettes utilisés pour préparer les échantillons sont lavés trois fois à l'HCl 0,5 mol.L^{-1} avant utilisation. Les acides utilisés sont distillés en salle blanche à partir d'acides Trace Metals Grade (Fisher Scientific®) et leurs blancs contrôlés avant utilisation. La solution tampon est préparée à partir d'acétate d'ammonium glacial solide Ultrapure (métaux lourds concentrés à moins de 0.005%).

Les concentrations en DREE présentées de cette thèse sont le premier jeu de données obtenu avec ce SeaSlow. J'ai participé aux derniers ajustements du protocole avec Viet Pham en réalisant avec lui des tests de volume de rinçage du sel et en faisant des séries de blancs pour m'assurer de la propreté du circuit, et j'ai validé ce protocole pour les DREE.

Le test de volume de rinçage a consisté à collecter les fractions éluées d'échantillons d'eau de mer après différents volumes de rinçage pour mesurer la quantité de sel résiduelle. Cela a été fait par mesure de Na au spectromètre à absorption atomique. Pour les blancs, le nombre d'échantillons a permis d'en réaliser 27, à raison d'un blanc par groupe d'échantillons passés sur le SeaSlow. Le résultat est présenté en Figure 2-7. Les blancs représentent moins de 1% des concentrations analysées.

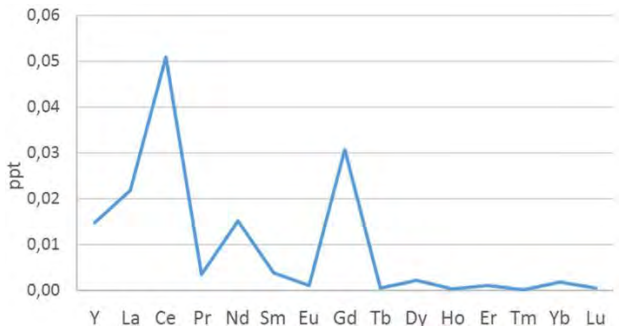


Figure 2-7 : Blanc moyen pour chaque REE en pg.g-1, n=27

La validation du protocole pour l'extraction des REE dans des échantillons d'eau de mer a été faite par deux protocoles. L'un a consisté à passer sur le SeaSlow le matériel de référence certifié SLRS-6, une eau de rivière aux concentrations en REE intercalibrées entre plusieurs laboratoire (Yeghicheyan et al., 2019). Cela a été fait pour chacune des colonnes, pendant que des échantillons passaient sur les autres. Les concentrations en DREE étaient ensuite mesurées au spectromètre de masse en même temps que celles des échantillons de GEOVIDE. Les résultats obtenus se trouvent dans l'intervalle des concentrations obtenues lors de l'exercice d'intercalibration (Figure 2-8). La répétabilité des résultats varie entre 0,1% et 3%.

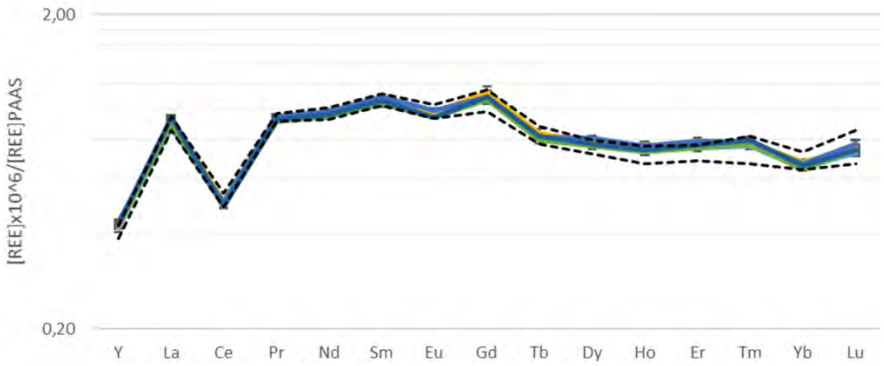


Figure 2-8 : Spectres des concentrations en REE dans le matériel certifié de référence SLRS-6. Les concentrations obtenues avec le SeaSlow sont en couleur (n=7). Les spectres en pointillés noirs délimitent l'intervalle de concentration consensuel obtenu par intercalibration (Yeghicheyan et al., 2019, 9 laboratoires, 135 mesures).

D'autre part, l'utilisation du SeaSlow pour l'analyse des DREE dans l'eau de mer a aussi été validée par passage du standard GEOTRACES SAFE. Le standard SAFE est une eau de mer prélevées à la station BATS dans l'Atlantique nord-ouest subtropical. Il est couramment utilisé lors des exercices d'intercalibration des concentrations en métaux traces dans le cadre du programme GEOTRACES. La quantité d'échantillon disponible a permis de réaliser trois passages sur le SeaSlow en parallèle aux échantillons de GEOVIDE. Les concentrations obtenues sont en accord avec celles publiées (Behrens et al., 2018, Figure 2-9). L'incertitude plus importante (résultant des 33 mesures conduites par 4 laboratoires différents) sur les concentrations en Ce, peut s'expliquer par une adsorption sur les parois des bouteilles de stockage de l'échantillon (en PTFE) au fur et à mesure que celui-ci vieillit.

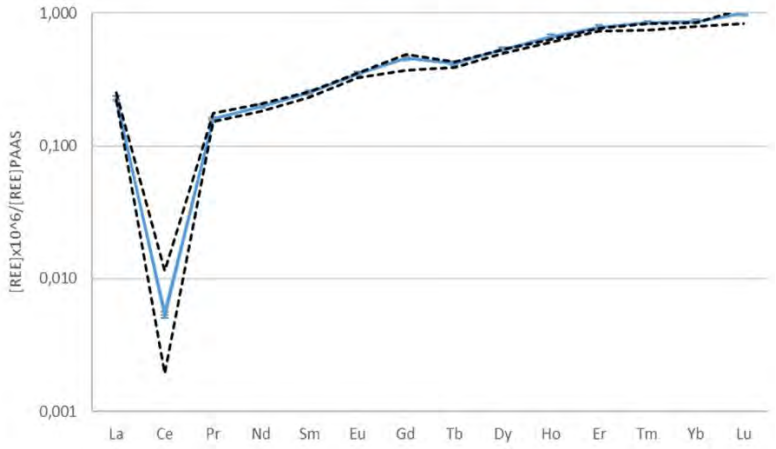


Figure 2-9 : Spectres des concentrations en REE dans le standard GEOTRACES SAFE. Les concentrations obtenues avec le SeaSlow sont en bleu (n=3, spectres superposés). Les spectres en pointillés noirs délimitent l'intervalle de concentration consensuel obtenu par intercalibration (Behrens et al., 2018, 4 laboratoires, 33 mesures).

En conclusion, le SeaSlow est une méthode efficace de préconcentration et d'extraction des REE. C'est une méthode rapide (24 à 48 échantillons par semaine contre 16 par co-précipitation avec l'oxyde de Fe), avec une bonne répétabilité permettant d'obtenir de très bons blancs. Elle sépare efficacement les REE du Ba, dont les interférences peuvent brouillent le signal des MREE au spectromètre de masse. Elle est moins coûteuse que le système online commercialisé, le seaFAST (Elemental Scientific), environ 15 fois plus cher.

2.3.2. Mesure des concentrations en REE au SF-ICP-MS

A. Fonctionnement de l'HR-ICP-MS

Les mesures sont réalisées en couplant l'Element XR à un désolvateur, l'Aridus II (Figure 2-10). L'Aridus II est un système d'introduction qui nébulise l'échantillon dans la chambre de vaporisation en PFA (perfluoroalkoxy alcane, débit de 200 $\mu L.min^{-1}$). L'échantillon passe ensuite sur la membrane de désolvatation en PTFE également chauffée, dans laquelle il rencontre un flux inverse d'Ar destiné à enlever les solvants volatiles. Finalement, du diazote gazeux est introduit pour entraîner l'échantillon vers l'ICP-MS. Ce gaz inerte permet aussi de diminuer le taux de formation d'oxydes, en abaissant la probabilité de rencontre entre ions métalliques et atomes d'O et d'H. Les REE sont particulièrement sensibles aux oxydes et hydroxydes de Ba (aux concentrations un à deux ordres de grandeurs supérieures à celles des REE) et de Ce, dont le signal peut couvrir celui des MREE (Sm, Eu, Gd). Le Tableau 2-1 présente les différents isotopes analysés à l'ICP, ainsi que les interférences correspondantes. L'utilisation de l'Aridus permet de réduire les taux d'oxydes formés de deux à trois ordres de grandeur, rendant le signal moins bruité. En plus de diminuer les taux d'oxydes formés, il permet d'augmenter la sensibilité d'un facteur 10.

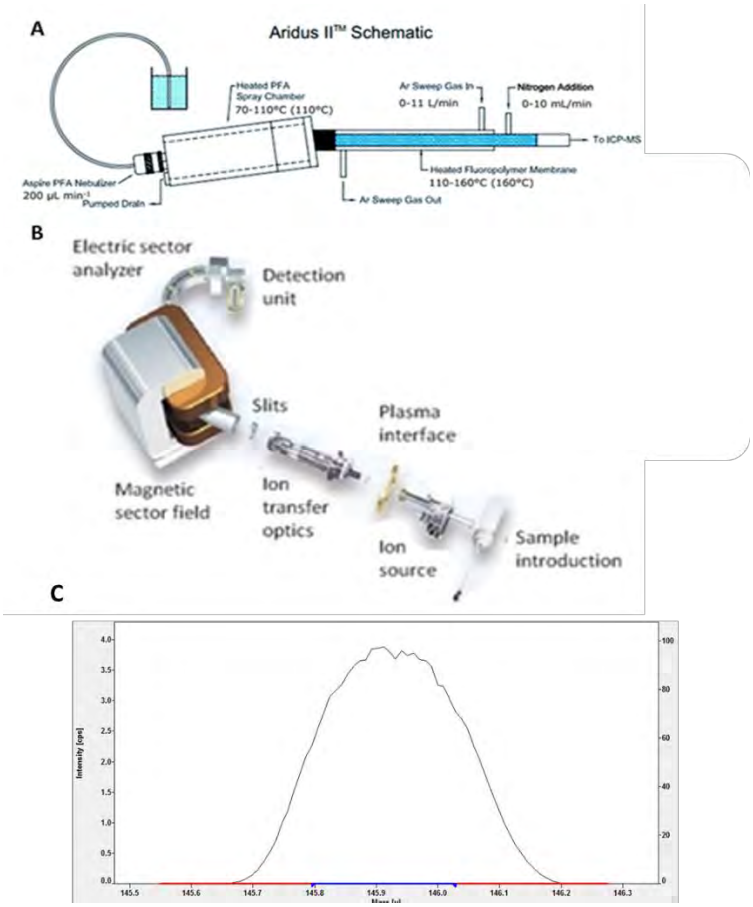


Figure 2-10 : A. Schéma de l'Aridus II, d'après Møller et al., 2015 B. Schéma de l'Element XR, Institut für mineralogie, Leibniz Universität Hannover C. Coups reçus en fonction de la masse pour le ^{146}Nd, spectre issu d'un échantillon GEOVIDE.

Tableau 2-1 : Isotopes mesurés à l'HR-ICP-MS pour l'analyse des Terres Rares et interférences correspondantes.

Isotopes	Oxydes interférents	Hydroxydes interférents	Isotopes	Oxydes interférents	Hydroxydes interférents
Y89			**Gd 158**	142NdO 142CeO	141PrOH
Ba 137			**Tb 159**	143NdO	142CeOH 142NdOH
La 139			**Dy 161**		
Ce 140			**Dy 162**	146NdO	145NdOH
Pr 141			**Dy 163**	147SmO	146NdOH
Nd 143			**Ho 165**	149SmO	148SmOH 148NdOH
Nd 146	130BaO		**Er 166**	150NdO 150SmO	149SmOH

Sm 147		130BaOH	**Er 167**	151EuO	150NdOH 150SmOH
Nd 150	134BaO		**Tm 169**	153EuO	152SmOH 152GdOH
Eu 151	135BaO	134BaOH	**Yb 172**	156GdO	155GdOH
Sm 152	136BaO 136CeO	135BaOH	**Yb 174**	158GdO	157GdOH
Eu 153	137BaO	136BaOH 136CeOH	**Lu 175**	159TbO	158GdOH 158DyOH
Gd 156	140CeO	139LaOH			

Après être passé par l'Aridus II, l'échantillon arrive dans la torche à plasma d'Ar du spectromètre, dont la haute température conduit à l'ionisation des éléments qui le composent (forme M+). Une partie du plasma est échantillonnée à travers un orifice présent au sommet d'un cône de platine, au-delà duquel le système est sous vide. Cette fraction passe ensuite à travers un second orifice similaire après lequel le vide est plus poussé. Ce vide différentiel conduit à l'accélération des ions, qui passent ensuite à travers un système de lentilles électrostatiques permettant d'extraire les ions positifs. Ces derniers sont alors déviés par un champ magnétique appliqué perpendiculairement à leur vitesse, selon l'équation (2-7).

$$R = m.V / q.B \qquad (2\text{-}7)$$

Les ions sont déviés selon une trajectoire circulaire, de rayon R. Ce rayon dépend de la masse m, de la vitesse des ions V et du champ magnétique B. La charge est quant à elle constante, comme les ions sont de la forme M^+. Plus la masse est importante, plus le rayon R est important : les éléments les plus légers sont donc les plus déviés. Au cours d'une mesure, c'est le champ magnétique B qui varie lors de l'acquisition de spectre multi-élémentaires, ce n'est pas le détecteur qui se déplace pour collecter les éléments de masses différentes. Ce détecteur est un cylindre de Faraday, dont les ions viennent heurter le fond. Lors de l'impact, ils communiquent leur charge, le nombre de coups reçus est proportionnel au nombre d'ions. Ce courant ionique est ensuite converti en un courant électrique. Le signal obtenu prend la forme d'un pic centré sur la masse de l'élément attendu (Figure 2-10C).

Au début de chaque session, le flux de gaz et la position spatiale des différents éléments constitutifs du spectromètre sont réglés de façon à obtenir la sensibilité (nombre de coups) la plus élevée possible. La solution de réglage, dite de "tuning", est composée d'une masse légère (lithium), intermédiaire (In) et lourde (uranium), de concentration adaptée à une mesure sous Aridus II, en raison de l'amélioration de la sensibilité que ce système induit. L'analyse est réalisée en basse résolution, soit un rapport de masse de l'élément sur la largeur du pic égal à 300 ($m/\delta m=300$, Figure 2-10C). Une fois ces réglages terminés, une solution de standard

contenant 100.10^{-6} $g.g^{-1}$ de REE est passée pour centrer les spectres sur les masses des isotopes correspondant. Cet ajustement se fait en modifiant la méthode de mesure, qui contient les éléments analysés, leur masse, et la fenêtre de mesure.

La dernière étape avant acquisition consiste à paramétrer la correction des interférences isobariques. Des éléments différents peuvent avoir des isotopes de même masse (^{150}Nd et ^{150}Sm par exemple), ce sont les interférences isobariques. Il faut alors déterminer la part relative de chacun des éléments au signal. Le courant ionique engendré par les ions est proportionnel à leur abondance isotopique. Les signaux émis par les différents isotopes d'un même élément peuvent donc être calculés en ayant le signal d'un seul d'entre eux et en connaissant l'abondance des différents isotopes. Il est alors possible de calculer le signal théorique émis par l'isotope interférent, et de le soustraire au signal total pour obtenir celui de l'isotope d'intérêt. Pour le ^{150}Nd, cela revient à appliquer l'équation (2-8) au nombre de coups (cps) obtenus :

$$Cps(^{150}Nd) = cps(^{150}Nd + {}^{150}Sm) - cps(^{147}Sm)*abondance(^{150}Sm)/abondance(^{147}Sm) \quad (2\text{-}8)$$

Ce calcul est fait par le logiciel de l'Element XR, dans lequel il est possible de choisir les isotopes utilisés pour correction.

Cinq spectres de masse sont acquis pour chaque élément dans chaque échantillon. Le nombre de coups obtenu correspond à l'intégration du nombre de coups du spectre au niveau du plateau du spectre. Les valeurs de ces cinq spectres sont moyennées pour obtenir une valeur qui sera utilisée pour calculer la concentration. L'erreur de mesure correspond à l'écart-type de ces cinq mesures. L'acide nitrique de concentration 0,37 $mol.L^{-1}$ utilisé comme solution de reprise dans les échantillons est mesuré entre chacun d'eux. Cela a trois utilités : vérifier que l'aiguille de prélèvement est propre quand elle passe à l'échantillon suivant, connaître précisément la contribution de cet acide à la concentration mesurée, et établir les limites de détection et de quantification. La limite de détection (L_D) correspond à la plus faible concentration mesurable qu'il est possible de différencier d'un blanc. La limite de quantification (L_Q) correspond à la concentration à partir de laquelle les concentrations sont statistiquement différentes les unes des autres. Il existe plusieurs façons de calculer ces deux limites, celles utilisées au cours de ma thèse sont présentées en équations (2-9) et (2-10). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2-2.

$$L_D = \overline{m} + 3\sigma \qquad (2-9)$$
$$L_Q = \overline{m} + 10\sigma \qquad (2-10)$$

Tableau 2-2 : Limites de détection (Ld) et de quantification (Lq) obtenues lors des sessions de mesures des concentrations en REE dissoutes et particulaires à l'Element XR. Les valeurs minimales des échantillons sont également indiquées.

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Concentrations particulaires (pg/filtre)															
Ld	0.28	0.54	1.90	0.12	0.38	0.55	0.34	0.22	0.09	0.25	0.08	0.09	0.09	0.13	0.12
Lq	0.71	1.40	5.49	0.32	0.92	1.21	0.77	0.46	0.23	0.65	0.23	0.22	0.28	0.37	0.35
Min. échantillons	129	168	206	28	95	20	5	22	3	22	5	15	2	17	2
Concentrations dissoutes (pg/g)															
Ld	0.11	0.08	0.16	0.01	0.18	0.35	0.11	0.13	0.02	0.03	0.02	0.03	0.01	0.06	0.01
Lq	0.31	0.19	0.47	0.04	0.40	0.76	0.25	0.31	0.04	0.08	0.06	0.08	0.02	0.15	0.03
Min. échantillons	4.07	1.06	0.36	0.46	0.17	0.65	0.15	0.80	0.16	1.15	0.28	0.92	0.13	0.84	0.14

Une fois l'acquisition des spectres de masses corrigés des interférences isobariques terminés, les nombre de coups et l'erreur associée sont convertis en une concentration.

B. Calcul des concentrations

Conversion des coups en une concentration

L'établissement du facteur de conversion des coups enregistrés dans les cages en une concentration dans l'échantillon se fait en passant cinq standards externes en début de manipulation, dont les concentrations encadrent celles attendues dans les échantillons (0.10^{-12} $g.g^{-1}$ à 50.10^{-12} $g.g^{-1}$ pour les concentrations particulaires, 0.10^{-12} $g.g^{-1}$ à 100.10^{-12} $g.g^{-1}$ pour les concentrations dissoutes). Cette gamme est repassée intégralement en milieu et fin de mesure, et le standard de milieu de gamme (20.10^{-12} $g.g^{-1}$ et 50.10^{-12} $g.g^{-1}$ pour les particules et le dissous respectivement) est mesuré tous les six échantillons, afin de contrôler au plus près la variation de sensibilité de la machine, qui a tendance à diminuer au cours de la mesure (ce qui se fait aussi par le suivi d'un standard interne composé d'In et de Re, voir suite de la section). Les coups mesurés et leur déviation standard (RSD) sont transférés dans un tableur Excel avec les données d'étalonnage dans une feuille de calcul adaptée au calcul des concentrations particulaires ou dissoutes.

Si les interférences isobariques sont corrigées directement par le logiciel d'acquisition, les coups mesurés doivent encore être corrigés de la contribution des oxydes et hydroxydes métalliques, ainsi que de la baisse de sensibilité.

- Correction de la contribution des oxydes et hydroxydes :

Dans la torche à plasma, les ions métalliques peuvent se combiner avec de l'hydrogène et ou de l'oxygène pour former des hydroxydes et des oxydes (MOH et MO). La masse de l'élément est alors augmentée de 16 (oxydes) ou de 17 (hydroxydes), et peut correspondre à la masse d'un autre atome (par exemple, ^{137}BaO et ^{153}Eu). Lors d'une séquence d'analyse, les oxydes (et hydroxydes) sont formés à taux constant, et les rapports entre les taux d'oxydes (hydroxydes)

des différents métaux sont constants. Il suffit donc d'évaluer le taux d'oxyde d'une REE pour les connaître tous et corriger les concentrations mesurées (Aries et al., 2000). Le taux d'oxyde pour la séquence est évalué à partir d'une solution mono-élémentaire de Ce à 100.10^{-12} $g.g^{-1}$ selon l'équations (2-11). Celle-ci contient l'isotope 140 du Ce, qui va former CeO et CeOH, de masses respectives 156 et 157, soit celles de deux isotopes du Gd. Les coups des éléments interférés sont corrigés selon l'équation (2-13). X représente l'élément interférent, Y l'élement de même masse que X quand il se combine avec l'O. Le rapport CeO/Ce est déterminé à chaque session de mesure, et le rapport du taux d'oxyde de Y sur le taux d'oxydes de Ce est une constante déterminée auparavant. La même équation s'applique aux hydroxydes (équation 2-12), pour un X et un Y ayant un écart de 17 entre leurs masses, les rapports d'hydroxydes des différents métaux par rapport aux hydroxydes de Ce étant également connus.

$$\%\mathrm{CeO} = \frac{\mathrm{cps(156Gd)}}{\mathrm{cps(140Ce)}} * 100 \qquad (2-11)$$

$$\%\mathrm{CeOH} = \frac{\mathrm{cps(157Gd)}}{\mathrm{cps(140Ce)}} * 100 \qquad (2-12)$$

$$\mathrm{cps(X)_{corr}} = \mathrm{cps(X)} - \mathrm{cps(Y)} * \frac{\mathrm{CeO}}{\mathrm{Ce}} * \frac{\mathrm{YO}/\mathrm{Y}}{\mathrm{CeO}/\mathrm{Ce}} \qquad (2-13)$$

- Correction des interférences de matrice et des variations de sensibilité avec l'étalon interne d'^{115}In

La matrice de l'échantillon peut générer des interférences et une différence entre le standard et l'échantillon pourtant dopés de façon identiques (une baisse de sensibilité pouvant s'ajouter à cela). L'efficacité de la correction avec In a été vérifiée en mesurant les REE sur deux échantillons ayant subi deux dilutions (d'un facteur dix et d'un facteur vingt). L'écart entre les concentrations obtenues varie de 2% à 10%, pour des variations de l'ordre de 10^{-12} $g.g^{-1}$. L'effet du sel se traduit par un dépôt au niveau des cônes de la machine, les rendant moins performants. La charge en sel est donc limitée à 100.10^{-6} $g.g^{-1}$ pour l'analyse. Ce problème concerne surtout l'analyse des particules, l'extraction des DREE avec le SeaSlow ayant permis de retirer le sel. Les échantillons de particules sont passés au spectromètre par concentration en sel croissante pour qu'une baisse éventuelle d'efficacité de l'ionisation affecte le moins d'échantillons possible.

$$\text{Correction} = [^{115}\text{In}]\text{théorique}/[^{115}\text{In}]\text{mesurée} \qquad (2\text{-}14)$$

La correction correspond au rapport entre la concentration réelle et la concentration mesurée (corrigée des interférences et de la contribution du solvant HNO_3, équation (2-14)). Un test est réalisé en utilisant le second étalon interne (Re) afin de vérifier la qualité de la correction d'In. Les concentrations des éléments mesurés sont calculées avec ou sans correction selon le résultat de ce test.

La contribution du solvant d'HNO_3 0,37 $mol.L^{-1}$, qui est mesuré entre chaque échantillon, est également soustraite, et ce nombre de coup corrigé en converti en une concentration suivant l'équation (2-15).

$$[X]_{mes} = (cps(X)_{corr}) \times [X]std / cps(std)) \times correction(In/Re) \times F - [X]_{blanc} \qquad (2\text{-}15)$$

Où cps(X) désigne le nombre de coups de l'élément X mesurés au spectromètre corrigé de la contribution du solvant et des (hydr)oxydes, F le facteur de dilution éventuel, std le standard qui encadre la mesure, $[X]_{blanc}$ la concentration de X dans le blanc de chimie.

Dans le cas des concentrations en DREE, la dernière étape consiste à ajuster les concentrations calculées selon les résultats de la dilution isotopique. En plus du calcul présenté précédemment, les concentrations en Nd, Eu et Yb sont déterminées en appliquant l'équation 5. Les concentrations calculées sont comparées aux concentrations mesurées, et l'écart permet d'obtenir le rendement de l'extraction du Nd, de l'Eu et de l'Yb (>85% pour la majorité des échantillons). Ce rendement augmentant de manière linéaire avec la masse, la pente de la droite du rendement en fonction de la masse est calculée à partir des rendements du Nd et de l'Yb (Rousseau, 2013). Ce coefficient est ensuite utilisé pour calculer le rendement de l'extraction de chacune des REE.

C. Mise à jour des taux d'oxydes et mise en place d'un nouveau désolvateur

Suivi des taux d'oxydes

Les travaux de Aries et al. (2000) démontrent que les taux d'oxydes formés pour les différentes REE sont proportionnels entre eux. Il suffit donc d'établir les facteurs de proportionnalité une fois pour le système d'analyse utilisé, puis pour les mesures suivantes la mesure du taux d'oxydes d'une des REE suffit pour obtenir tous les autres en utilisant ces facteurs de proportionnalité.

Ces rapports entre oxydes et hydroxydes de REE ayant été établis pour la dernière fois en 2012 dans la configuration Aridus II couplé à l'Element XR, je les ai mesurés au cours de deux sessions pour les mettre à jour.

Ces taux d'oxydes sont mesurés dans des solutions mono-élémentaires préparées à partir de standards. Les éléments ont une concentration de 3.10^{-9} $g.g^{-1}$, une concentration suffisamment élevée pour avoir du signal sur les éléments interférés, pour lesquels le signal est seulement dû aux oxydes et hydroxydes comme ils ne sont pas présents dans la solution mono-élémentaire.

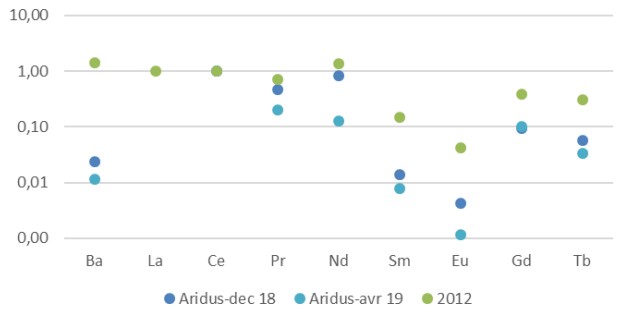


Figure 2-11 : A. Rapport d'oxydes par REE sur oxyde de Ce par session de mesure et B. Rapport d'hydroxydes par REE sur oxyde de Ce par session de mesure, comparés aux rapports mesurés en 2012.

Les rapports (MO/M)/(CeO/Ce) et (MO/M)/(CeO/Ce) ne sont pas aussi constants que ceux obtenus par Aries et al. (2000) comme le montre la Figure 2-11. La variabilité est moindre pour les oxydes que pour les hydroxydes. Le pourcentage d'oxydes et d'hydroxyde étant très faible, ces écarts n'impactent pas significativement le résultat final, mais il est important de travailler avec un taux d'oxydes aussi faibles que possible, en trouvant un compromis avec la baisse de sensibilité que cela peut entraîner en parallèle.

La seconde constatation liée aux taux d'oxydes a été de remarquer qu'ils augmentaient avec le temps au cours des sessions, ce qui peut s'expliquer par un vieillissement des appareils et notamment de l'Aridus II (mis en place en 2000). Les taux d'oxydes tendaient à l'augmentation au cours du temps et devenaient plus variables, malgré un nettoyage de la membrane avant chaque session (Figure 2-12). La décision a donc été prise de changer d'acquérir un nouveau désolvateur, que j'ai participé à mettre en place.

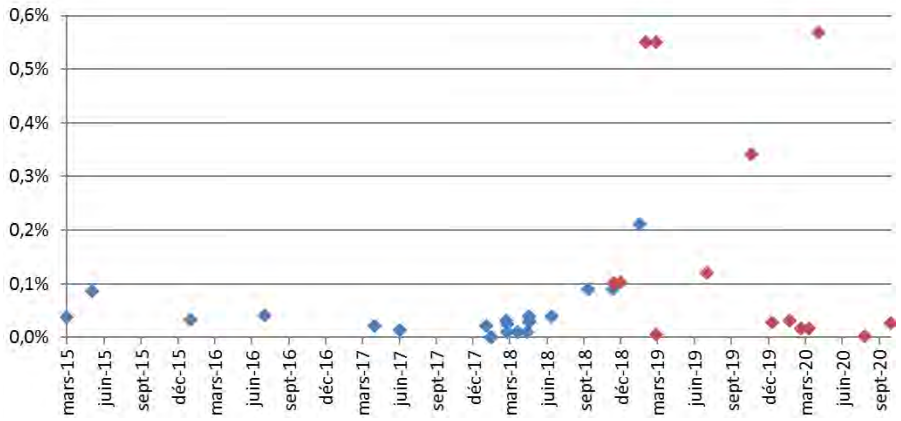


Figure 2-12 : Suivi des taux d'oxydes de Ce à l'Element XR + Aridus II de mars 2015 à septembre 2020. En rouge données que j'ai mesuré pendant ma thèse, en bleu autres données existantes.

Mise en place d'un nouveau désolvateur : le Spiro

Le choix a été fait de remplacer l'Aridus II par un Spiro (Elemental Scientific). Ce dernier est un module contenant une membrane hydrophobe en PTFE microperforé qui va laisser passer les ions mais pas leur solvant. Il se fixe sur un autre système servant également à désolvater ainsi qu'à nébuliser, l'Apex (Elemental Scientific), déjà utilisé dans le service ICP-MS où sont effectuées les mesures. L'ensemble fonctionne sur le même principe que l'Aridus II, avec l'échantillon qui passe entre par un nébuliseur, puis dans une chambre chauffée, et enfin sur une membrane au niveau de laquelle il est porté à plus haute température. Sur l'ensemble Apex + Spiro, il traverse les chambres froides et chaudes avant de passer sur la membrane, qui a la même température que la chambre chaude.

Des solutions mono-élémentaires de Terres rares à 3.10^{-9} $g.g^{-1}$ sont analysées avec ce système. Les mêmes solutions avaient précédemment été mesurées en Aridus II. Le résultat est présenté en Figure 2-13.

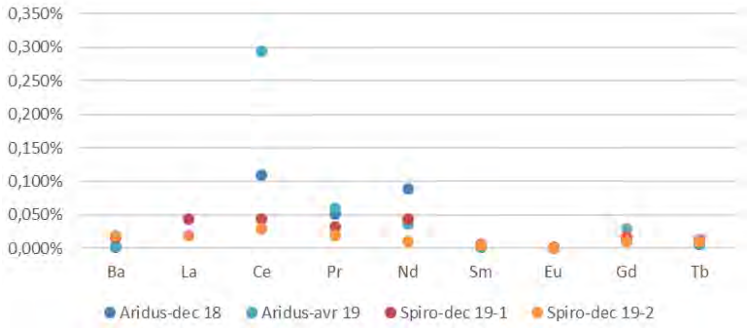


Figure 2-13 : comparaison des taux d'oxydes obtenus avec l'Aridus II et le Spiro.

Les taux d'oxydes obtenus avec le Spiro sont comparables au taux d'oxydes de l'Aridus II en fonctionnement normal (2015 à 2018), et plus faibles que les taux d'oxydes de 2018-2020 dans l'ensemble. Cependant, il s'est avéré plus difficile de stabiliser le signal avec l'Apex + Spiro qu'avec l'Aridus II, ce qui peut être dû au fait que la membrane était neuve et pas encore totalement conditionnée. Cela pouvait aussi être dû à un mauvais séchage de la membrane qui avait été lavée à l'acide avant utilisation, bien qu'elle ait été séchée à l'isopropanol une fois en place sur l'Apex.

Le Spiro semble être une bonne solution de remplacement de l'Aridus II. Cependant, celui avec lequel j'ai travaillé a eu une défaillance menant à une combustion de la membrane, ce qui a fait que je n'ai pas pu l'utiliser pour les mesures de concentrations en DREE sur 2020-2021, qui ont été effectuées avec l'Aridus II, ni mener plus en avant les tests de développement pour l'utiliser.

2.4. Détermination des compositions isotopiques de Nd

2.4.1. Fonctionnement du TIMS

Les mesures ont été réalisées sur le TIMS Triton+ (Thermo Scientific™, Figure 2-14) de l'Observatoire Midi-Pyrénées, Toulouse, avec l'aide de Stéphanie Mandrou. A la différence de l'Element XR, l'échantillon est introduit sous forme solide dans la source. Pour cela, il est déposé sous forme de goutte (<2 µL) sur un filament métallique (Figure 2-15A,B). Ce filament doit à la fois résister à la chaleur, et bien retenir les électrons dont il est fabriqué. L'énergie à fournir à un électron pour qu'il quitte ce support métallique doit être supérieure à l'énergie à fournir à l'élément étudié pour l'ioniser. Le tungstène, le tantale et le rhénium sont couramment utilisés ; dans le cas du Nd, c'est le Re.

L'échantillon est déposé sur ce filament qui est chauffé pour évaporer le solvant et fixer l'échantillon sous forme solide. Après dépôt, les échantillons sont insérés sur un barillet (Figure 2-15B, C), qui est placé dans la source. Celle-ci est refermée et mise sous vide par pompage.

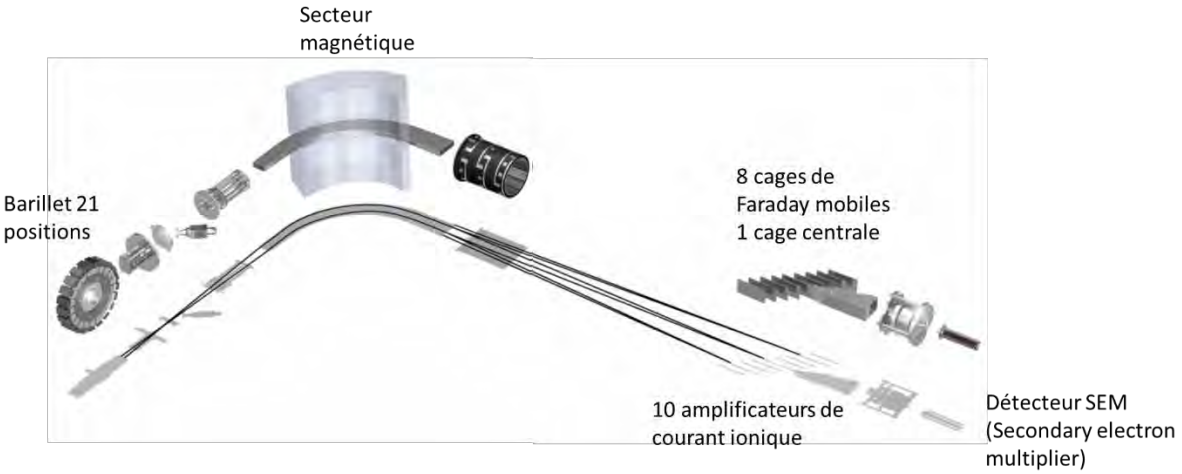


Figure 2-14 : schéma du TIMS (adapté depuis un schéma Thermo Fischer™).

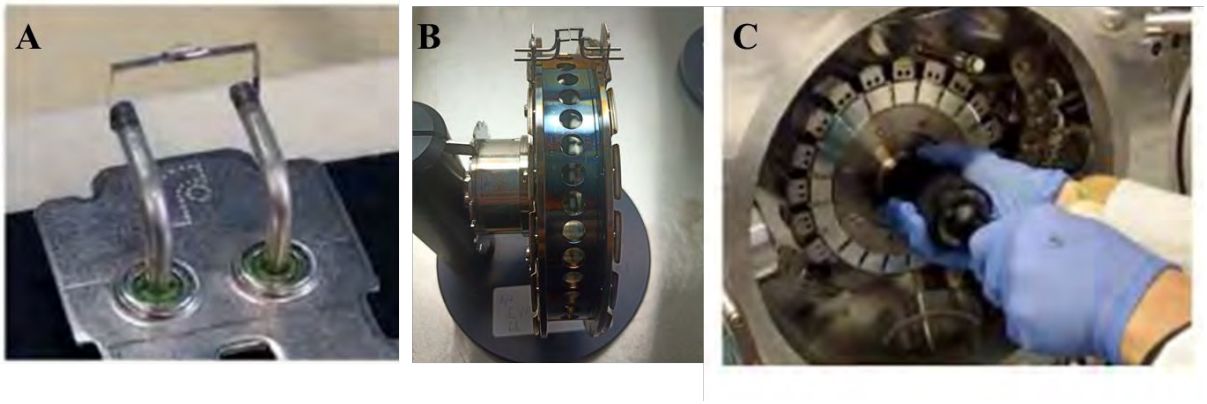


Figure 2-15 : Dépôt d'un échantillon au TIMS : A. filament de dépôt de l'échantillon B. Placement des filaments sur le barillet et C. Placement du barillet dans la source. Crédit photo Viet Pham (A et C) et Marion Lagarde (B).

Une fois le vide installé, les échantillons sont ionisés en faisant passer un courant électrique dans les filaments, qui chauffent par effet Joule. Ce chauffage progressif est fait par l'utilisateur directement, il n'est pas automatisé dans le cas de mesures de très faibles quantités, comme celles conduites dans cette thèse. Il permet de libérer les isotopes par ordre croissant de masse. Les ions formés passent par une fente d'extraction qui focalise le faisceau, puis sont focalisés par d'autres lentilles et accélérés par passage dans deux vides successifs sous champ électrostatique. Le faisceau est ensuite dévié par un aimant, et les différents ions mesurés sont collectés dans différentes cages de Faraday. Les rapports entre nombre de coups des différents isotopes sont ensuite calculés par le logiciel.

2.4.2. Déroulement des mesures

L'échantillon sec est repris dans 0,5 à 1,5 µL d'HCl 2 N. Il est ensuite déposé en une ou deux gouttes sur un filament de Re, chauffé à 0,8 A. Le filament est ensuite chauffé jusqu'à environ 2 A, pour fixer le dépôt. Sur le barillet, un filament de Re sans dépôt est placé en face de chaque échantillon, qui aide à l'ionisation en évitant de chauffer l'échantillon trop fort directement. Les deux filaments sont maintenus en place par une plaque métallique, et l'absence de contact électrique entre les plaques est vérifié (pour pouvoir les chauffer séparément). La roue est ensuite placée dans la source du TIMS, qui est refermée. Le vide est fait par pompage, les échantillons sont donc sous vide poussé lors de la mesure (de l'ordre de 10^{-3} bar). Pour obtenir un meilleur vide, un piège rempli d'azote liquide est placé au-dessus de la source (Figure 2-14).

L'ionisation des échantillons se fait en faisant passer un courant dans chaque filament de Re, qui est augmenté progressivement et par paliers. L'absence de Ba et de Ce est vérifiée au début de ce chauffage; s'ils sont présents, un chauffage moyen (environ 1100 mA) est maintenu pour les ioniser entièrement en consommant le moins possible de Nd. Une fois que l'ionisation du Nd débute, une focalisation est lancée, qui est faite automatiquement par le logiciel. Elle ajuste le système de lentilles et la position de la fente d'extraction pour obtenir un signal aussi élevé que possible. Les différents isotopes mesurés (^{142}Nd, ^{143} Nd,^{144} Nd, ^{146}Nd) sont collectés séparément dans des cages de Faraday, ce qui donne un nombre de coups. Après cette première focalisation, il est vérifié que les spectres de masses soient bien centrés sur les masses mesurées (Peak Center). Une dernière focalisation est faite, puis la mesure est lancée une fois le signal suffisant (plus de 80 mV pour le ^{143}Nd).

La méthode de mesure commence par établir une ligne de base, référence par rapport à laquelle le signal est mesuré. Un Peak Center est à nouveau réalisé, et recommencé si besoin jusqu'à ce que la valeur soit correcte. L'acquisition de données commence ensuite, la méthode prévoyant 30 blocs de 10 mesures, soit 300 spectres de masse. Au cours de la mesure, le chauffage des filaments est contrôlé de façon à garder un signal suffisant et le plus stable possible. Le risque est d'ioniser trop rapidement l'échantillon, et de ne pas avoir assez de spectres de masse pour obtenir une donnée à l'erreur suffisamment faible pour être exploitable. La consommation de

l'échantillon est suivie en surveillant le rapport isotopique $^{146}Nd/^{144}Nd$, appelé « surveillance de la discrimination de masse », ou « discri ». Ces deux isotopes sont donc présents selon un rapport connu et identique dans tous les échantillons (0,7219). Les isotopes les plus légers étant ionisés en premier, ce rapport est plus faible en début de mesure, parce que le ^{144}Nd, plus léger, est libéré de l'échantillon avant le ^{146}Nd. Ce rapport augmente au cours de la mesure jusqu'à dépasser le rapport naturel. Lorsque ce rapport atteint environ 0,7240, il est considéré que le ^{144}Nd, et par extension le ^{143}Nd, ont été consommés. On arrête alors l'acquisition. Le rapport $^{143}Nd/^{144}Nd$ affiché pour chaque spectre de masse est corrigé de la différence de cette discrimination de masse, établie à partir du déséquilibre du rapport $^{146}Nd/^{144}Nd$. L'erreur de mesure correspond à l'écart-type de la série des spectres de masse.

Cette mesure est validée en début de session en passant le standard national Rennes. Trois dépôts de différentes quantités de ce standard sont ajoutés à chaque barillet (50 ng, 10 ng et 5 ng). Ce standard permet de vérifier que le rapport $^{143}Nd/^{144}Nd$ mesuré est bien dans l'intervalle de valeurs obtenues par de nombreuses intercalibrations entre les laboratoires nationaux (Standard Rennes) et internationaux (Standard La Jolla). L'écart-type de l'ensemble des valeurs (ou précision externe du spectromètre) donne l'erreur de mesure minimale qu'il est possible d'obtenir lors de la mesure d'un échantillon. Elle est appliquée si l'écart-type obtenu pour un échantillon est inférieur ou égal à cette précision externe. En revanche, si l'analyse d'un échantillon se termine avec un écart-type supérieur à cette valeur externe, on applique alors la statistique « interne » propre à l'échantillon pour établir la barre d'erreur de celui-ci. Les résultats de la validation du standard Rennes sont présentés en Figure 2-16. L'écart-type des valeurs mesurées est de 8.10^{-6}, l'équivalent de 0,16 unités ε_{Nd}.

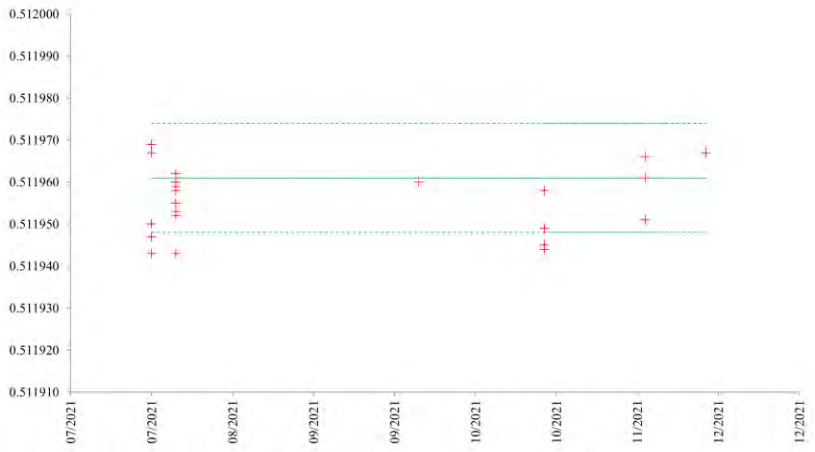


Figure 2-16 : Suivi du rapport 143Nd/144Nd dans le standard Rennes lors des différentes sessions de mesures. La droite verte continue indique la moyenne consensuelle, celles en pointillées les bornes de validité. Les valeurs mesurées sont reportées en rouge.

Chapitre 3 : Concentrations en Terres Rares particulaires : apports lithogéniques et échanges dissous-particulaire

3.1. Introduction

La première partie de ma thèse porte sur les REE et l'Yttrium Y (YREE) dans les particules en suspension prélevées lors de la campagne GEOVIDE. A ce jour, peu d'études portent sur les REE particulaires (PREE), et leur comportement dans l'océan a surtout été déduit de mesures de concentrations dissoutes. Les principales études publiées ont été réalisées dans l'Atlantique subtropical nord-ouest (Sholkovitz et al., 1994; Stichel et al., 2020), dans l'océan Indien (Bertram et Elderfield, 1992, 8 stations), dans l'Atlantique tropical nord-est (Tachikawa et al., 1999a, b, 3 stations), dans l'océan Austral, secteur Atlantique sud-est (Garcia- Solsona et al., 2014, 5 stations), dans l'Atlantique nord (Kuss et al., 2001, eaux de surface uniquement), et en mer Méditerranée (Censi et al., 2007, 6 stations). Les principales conclusions de ces travaux sont les suivantes :

- Un « effet-miroir » des spectres particulaires avec les spectres dissous, avec un enrichissement en LREE particulièrement prononcé pour le Ce (Tachikawa et al., 1999b; Garcia- Solsona et al., 2014; Sholkovitz et al., 1994).
- Cet enrichissement en Ce s'accentue avec la profondeur (Tachikawa et al., 1999b; Garcia- Solsona et al., 2014).
- L'enrichissement en Ce n'est parfois pas visible en surface dans les zones fortement productives, où les spectres particulaires sont au contraire similaires à ceux de l'eau de mer environnante (Kuss et al., 2001; Tachikawa et al., 1999b; Garcia- Solsona et al., 2014).
- L'adsorption des REE et leur fractionnement au niveau des particules sont opérés par la phase authigénique, alors que la phase lithogénique conserve une composition proche de celle de la croûte continentale (Sholkovitz et al., 1994).
- Cette adsorption et ce fractionnement sont liés à la formation d'oxydes de Mn (Sholkovitz et al., 1994; Tachikawa et al., 1999b).
- Une corrélation a été observée entre concentrations en PREE et contenu en silice biogénique (BSi) dans les particules (Akagi et al., 2011, pour des particules en sédimentation), plus forte pour les HREE que pour les LREE (Bertram et Elderfield, 1992), appuyant les corrélations observées en phase dissoute (Akagi, 2013; Pham et al., 2019; Garcia- Solsona et al., 2014).
- La signature d'apports lithogéniques par les marges ou les poussières atmosphérique est visible sur les spectres de REE par l'atténuation du fractionnement entre REE (Garcia-

Solsona et al., 2014; Tachikawa et al., 1999b). Cela se traduit par des spectres plus aplatis, les particules se rapprochant du PAAS dans leur composition.

- Le rapport PY/PHo peut être utilisé pour séparer les processus d'absorption, favorisant un enrichissement en Y relativement à l'Holmium (Ho) dans les particules, de ceux d'adsorption, qui ont l'effet inverse (Censi et al., 2007)

Si les oxydes de Mn et hydroxydes de Fe sont reconnus comme des acteurs majeurs du scavenging des REE (Tachikawa et al., 1999b; Bau, 1999; Bau et al., 1996; Palmer et Elderfield, 1986), leur rôle dans le fractionnement des REE et l'influence des hydroxydes de Fe sur le scavenging du Ce n'est pas clairement établi, d'après les résultats de ces différentes études :

- Un uptake préférentiel des LREE par les hydroxydes de Fe a été montré (Bau, 1999; Kuss et al., 2001; Koeppenkastrop et De Carlo, 1992, 1993), ainsi qu'un uptake préférentiel des HREE par les oxydes de Mn, corrélés aux concentrations en POC, qui proviendrait donc de l'activité bactérienne (Kuss et al., 2001).
- A l'inverse, Ohta et Kawabe (2001) ont obtenu une adsorption préférentielle significative des LREE sur les oxydes de Mn qui n'a pas été observée pour les hydroxydes de Fe lors d'expérimentations en laboratoire
- Dans le cas du Ce, un scavenging prononcé du Ce à la fois par MnO_2 et $Fe(OH)_3$ par les croûtes ferromagnésiennes a été observé (Bau et Koschinsky, 2009), tandis que des expériences d'addition de REE lors de la précipitation d'oxydes de Mn et d'hydroxydes de Fe ont montré un scavenging préférentiel de Ce par rapport aux autres REE par les oxydes de Mn uniquement, et pas par les hydroxydes de Fe (De Carlo et al., 1997; Koeppenkastrop et De Carlo, 1992 Ohta et Kawabe, 2001).

Ces études ont été conduites sur un nombre restreint de stations ou de profondeur, ou en laboratoire sur des phases ne représentant pas la diversité des particules océaniques. Ce travail de thèse a permis de documenter la première section en concentrations de terres rares particulaires à l'échelle d'un bassin océanique, couvrant des régions biogéochimiques très différentes en termes de circulation, de masses d'eau et de production primaire, avec pour but d'apporter des éléments de réponse aux questions suivantes :

- Les stations proches des marges montrent-elles des enrichissements en matériel lithogénique ?
- Quelle est l'influence de la production biologique sur les PREE ?
- La corrélation observable entre DREE et acide silicique se retrouve-t-elle dans les particules ?
- L'influence des oxydes de Mn et hydroxydes de Fe sur le scavenging est-elle observable ?

Pour cela, les concentrations en PREE ont été mesurées dans près de 200 échantillons prélevés à 12 stations lors de la campagne GEOVIDE, de la surface à 1500 m. Les résultats obtenus ont donné lieu à la production de l'article « Particulate Rare Earth element behavior in the North Atlantic (GEOVIDE cruise) » (Lagarde et al., 2020), inclus dans ce chapitre. Ma contribution à ce travail a consisté à effectuer les mesures au spectromètre de masse (voir détails dans chapitre 2.1.), encadrée par Catherine Jeandel et Moustafa Belhadj, avec l'aide d'Aurélie Marquet et Jérôme Schmeleff (service ICP-MS de l'Observatoire Midi-Pyrénées, GET, Toulouse). J'avais pour cela préparé les échantillons en salle blanche au préalable, à partir des solutions de leaching de particules obtenues par Nolwenn Lemaitre pour l'analyse du Ba (Lemaitre et al., 2018). Cela consistait à prélever le volume minimal nécessaire à l'analyse et à ajouter le standard interne d'In/Re utilisé pour le suivi de la sensibilité et à la correction des effets de matrice. J'ai ensuite traité les données obtenues à l'ICP-MS et rédigé l'article à partir de ces résultats, guidée par C. Jeandel. L'article a ensuite été relu, corrigé et amélioré par l'ensemble des co-auteurs. Ce travail s'appuie sur les résultats précédemment publiés par Gourain et al. (2019) sur le Fe, Mn et Al et par Lemaitre et al. (2018b) sur l'export de Ba comme traceur de la reminéralisation.

3.2. Lagarde et al., 2020 : « Particulate Rare Earth element behavior in the North Atlantic (GEOVIDE cruise) »

3.2.1. Résumé

Les concentrations particulaires des 14 Terres Rares ainsi que de l'Yttrium et du Thorium 232 ont été mesurées dans 200 échantillons prélevés en zone épipélagique (0-200 m) et mésopélagique (200 m – 1500 m) lors de la campagne GEOVIDE (Mai-Juin 2014, N/O Pourquoi Pas ?, transect GEOTRACES GA01). Il s'agit de la première section en PREE à l'échelle d'un bassin océanique, qui a permis d'obtenir une image ponctuelle détaillée des distributions en PREE à une résolution inédite dans l'océan superficiel et intermédiaire. Cette étude montre que les distributions en PREE sont influencées par les cycles biologiques en surface, puis par la reminéralisation plus en profondeur, quand bien même ils n'ont pas d'utilité biologique connue. En effet, les faibles concentrations en surface ainsi les spectres montrant une déplétion en Ce et un enrichissement en HREE relativement aux LREE, qui sont la signature d'un spectre d'eau de mer, sont caractéristiques de particules biogéniques récemment formées. Dans les mers d'Irminger et du Labrador, une relation significative est observée entre concentrations en HREE et concentrations en silice biogénique, dans le bloom de diatomées.
L'influence des processus d'échanges dissous-particulaire indépendants du rayon ionique a été étudiée en utilisant le rapport Holmium/Yttrium, qui sont de masses différentes mais de même rayon ionique. Cela montre que les processus d'absorption dominent les échanges et le fractionnement entre REE dans l'océan superficiel, alors que les processus d'adsorption dominent à des profondeurs plus élevées.

Le Thorium 232 a été utilisé comme traceur lithogénique pour évaluer la fraction de PREE lithogénique des particules. Cette fraction atteint des valeurs très élevées au niveau de la marge ibérique (80% à 100 %), soulignant des apports de matériel depuis la marge. Ces apports se propagent dans l'océan en couches néphéloïdes le long des isopycnes σ_0=27,05 et σ_0=27,4, et leur signature se retrouve jusqu'à 1700 km de la marge ibérique. Ce comportement contraste avec les plus faibles apports par les marges du Groenland et de Terre-Neuve qui restent limités au talus continental et posent la question des mécanismes à l'origine de ces apports remarquables et de leur propagation depuis la marge ibérique.

3.2.2. Article publié : "Comportement des Terres Rares particulaires dans l'Atlantique nord" (Lagarde et al., 2020)

Biogeosciences, 17, 5539–5561, 2020
https://doi.org/10.5194/bg-17-5539-2020
© Author(s) 2020. This work is distributed under
the Creative Commons Attribution 4.0 License.

Biogeosciences

Particulate rare earth element behavior in the North Atlantic (GEOVIDE cruise)

Marion Lagarde[1], Nolwenn Lemaitre[2], Hélène Planquette[3], Mélanie Grenier[1], Moustafa Belhadj[1], Pascale Lherminier[4], and Catherine Jeandel[1]

[1]LEGOS, University of Toulouse, CNRS, CNES, IRD, UPS, Toulouse, 31400, France
[2]ETH, Zurich, IGP, Zurich, Switzerland
[3]LEMAR, University of Brest, CNRS, IRD, Ifremer, Plouzané, 29280, France
[4]LOPS, Ifremer, CNRS, IRD, UBO, Ifremer, Plouzané, 29280, France

Correspondence: Marion Lagarde (marion.lagarde@legos.obs-mip.fr)

Received: 25 November 2019 – Discussion started: 7 January 2020
Revised: 15 July 2020 – Accepted: 24 August 2020 – Published: 14 November 2020

Abstract. Particulate concentrations of the 14 Rare Earth Elements (PREE), yttrium, and 232-thorium were measured in 200 samples collected in the epipelagic (ca. 0–200 m) and mesopelagic (ca. 200–1500 m) zones of the North Atlantic during the GEOVIDE cruise (May/June 2014, R/V *Pourquoi Pas?*, GEOTRACES GA01), providing the most detailed snapshot of the PREE distribution in the North Atlantic so far. Concentrations of particulate cerium (PCe) varied between 0.2 and 16 pmol L^{-1}, while particulate neodymium (PNd) concentrations ranged between 0.1 and 6.1 pmol L^{-1}. Particulate ytterbium (PYb) concentrations ranged between 0.01 and 0.50 pmol L^{-1}. In addition, this study showed that PREE distributions were also controlled by the biological production in the upper sunlit ocean and by remineralization processes in the mesopelagic area. Low surface concentrations combined with normalized PREE patterns displaying a negative Ce anomaly and HREE enrichments pointed to freshly formed biogenic particles imprinting the seawater signature. A significant relationship between biogenic silica (BSi) and PHREE was also observed in the Labrador and Irminger seas, due to the occurrence of strong diatom blooms at the sampling time. In order to identify dissolved-particulate processes independent of the ionic radius, we used PHo/PY ratios and showed that absorption processes were predominant in the upper ocean, while adsorption processes dominated at deeper depths.

This study highlighted different lithogenic fractions of PREE and dispersion depending on the shelf: off the Iberian margin, up to 100 % of the PREE were determined to have a lithogenic origin. This lithogenic input spread westward along an intermediate nepheloid layer (INL), following isopycnals up to 1700 km away from the margin. In contrast, along the Greenland and Newfoundland margins, the circulation maintained lithogenic inputs of PREE along the coasts.

1 Introduction

Particles and water mass circulation are the main vectors in transferring chemical species from the surface to the deep ocean (Gehlen et al., 2006; Kwon et al., 2009; Lam and Marchal, 2015; Ohnemus and Lam, 2015). Particles are abundant in the upper ocean (up to 1000 µg L^{-1}), where dust inputs or important blooms occur and their concentrations decrease with depth in the subsurface and deep ocean (5 to 60 µg L^{-1} on average; McCave and Hall, 2002; Stemmann et al., 2002). Particles are usually divided in two classes: large sinking particles that dominate the vertical flux, and small particles that are in suspension in the water column. These small suspended particles represent over 80 % of the total particle mass (Lam et al., 2015, and references therein). In addition, their higher surface to volume ratios make suspended particles the main drivers of dissolved-particulate exchanges (Crecelius, 1980; Trull and Armand, 2001). Elements are up to 1000 times more concentrated in particles than in the dissolved phase (Lam et al., 2015), and among them trace metals are especially enriched in particles. For example, in the subpolar North Atlantic, particulate iron (PFe)

concentrations can reach 50 nmol L^{-1}, while dissolved Fe concentrations do not exceed 2.5 nmol L^{-1} (Tonnard et al., 2020). As the size spectrum between the particulate and dissolved phases is continuous, the separation between the two pools is truly operational, based on the porosity of the filters used to discriminate the two phases, usually 0.4 µm (Planquette and Sherrell, 2012). Concentrations may then depend on the choice of this limit.

In the ocean, three main sources of particles are distinguishable (Fowler and Knauer, 1986; Jeandel et al., 2015; Lam et al., 2015, and references therein). The first one is lithogenic, with inputs from the rivers, dust deposits, ice melting, hydrothermalism and resuspension of deposited sediments. The second is biogenic and related to the production of fresh organic matter by photosynthetic activity followed by zooplankton grazing and the following food web activity. The last one results from authigenic processes such as the precipitation and formation of red clays, oxides, and hydroxides. All these sources and processes lead to a very heterogeneous pool in time, space, and composition, evolving throughout their stay in the ocean and controlling the density of particles and consequently their fate in the water column. Then, exchanges between the particulate and dissolved phases determine the chemistry of seawater and the residence time of the chemical species in the ocean (Jeandel et al., 2015; Jeandel and Oelkers, 2015; Turekian, 1977).

Oceanic tracers such as Rare Earth Elements (REE) are adapted to the study of these exchanges (Jeandel et al., 1995; Kuss et al., 2001; Tachikawa et al., 1999b). Rare Earth Elements form a homogenous family characterized by a gradual filling of the 4f orbital as their atomic number increases. Except for cerium (Ce), their external orbital comprises three electrons, rendering their chemical properties relatively similar. However, the increasing weight concomitant with an increasing atomic number and the decreasing ionic radius generates slight differences between the light and heavy REE behaviors (LREE and HREE, respectively). In seawater REE are mostly complexed by carbonates, this complexation increasing with the atomic number: 86 % of lanthanum (La, the first REE of the series) is found as carbonates complexes, while this proportion is 99 % of lutetium (Lu, the last REE of the series; Schijf et al., 2015). Thus, the REE will react differently in the water column depending on various physical and geochemical processes, such as aggregation–disaggregation, dissolution, complexation, sorption, mineralization, and scavenging. These processes will lead to a fractionation along the REE series. Consequently, measuring the distribution of REE between the solid and dissolved phases can help trace and quantify these processes.

Documenting these exchanges in the subarctic North Atlantic using REE among other tracers was one of the goals of the GEOVIDE cruise (2014, GA01 GEOTRACES cruise; Fig. 1). The North Atlantic is a key region of the global ocean, as it is the most important oceanic sink of anthropogenic CO_2 (Khatiwala et al., 2013), and it is (i) a major place of deep water formation, mainly by convection, which drives the Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC), and (ii) a productive area, representing up to 18 % of the global oceanic primary production (Sanders et al., 2014). The GEOVIDE section investigated stations close to the Iberian, Greenland, and Canadian coasts and crossed areas of contrasted surface productivity. This cruise was part of the GEOTRACES program, which aims to document trace elements cycles in the ocean by a better understanding of their sources and sinks, including their export by particles (Henderson et al., 2007). Constraining the drivers of the particle–solution exchanges is thus an important issue in this area.

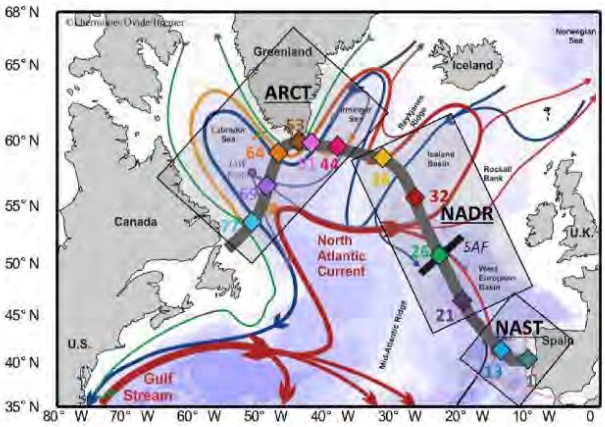


Figure 1. Map of the studied area (subpolar North Atlantic, SPNA), including schematized circulation features, adapted from García-Ibáñez et al. (2015). Bathymetry is plotted in color with interval boundaries at 100 m, 1000 m, and every 1000 m below 1000 m. Red and green arrows represent the main surface currents; pink and orange arrows represent currents at intermediate depths; blue and purple arrows represent the deep currents. Diamonds indicate station locations in three distinct areas (grey squares): the North Atlantic Subtropical province (NAST), the North Atlantic Drift Region (NADR), and the Arctic region (ARCT). The approximate locations of the subarctic front (SAF; black bar crossing station no. 26) and the formation site of the Labrador Sea Water (LSW form.) are also indicated. The section used in ODV figures is symbolized by the thick grey line. From Lemaitre et al. (2018b).

In this context, we present the first basin-scale section of PREE concentrations and fractionation patterns in suspended particles collected in the subpolar North Atlantic (SPNA), along the GEOVIDE section, from the surface to 1500 m depth. In the following, we specifically discuss processes affecting the PREE distribution, such as lithogenic inputs from the margins, influence of biological activity, and the role of ionic radius in their fate in the water column.

2 Methods

2.1 Study area: hydrographical and biogeochemical context

Samples were collected in the epipelagic and mesopelagic zones (0–1500 m) during the GEOVIDE cruise (16 May to 30 June 2014, R/V *Pourquoi Pas?*) along the transect presented in Fig. 1. This figure also presents the main surface currents, as described in detail in Zunino et al. (2017) and García-Ibáñez et al. (2018), together with the three main biogeochemical provinces identified by Longhurst (1995) and described in detail by Lemaitre et al. (2018b): the subtropical North Atlantic (NAST), North Atlantic drift (NADR), and Arctic (ARCT) regions. The locations of the stations where suspended particles were sampled (Fig. 1) were chosen to be representative of the diversity of water masses (Fig. 2) and biogeochemical provinces (Sarthou et al., 2018). Warm and salty waters coming from the tropical Atlantic are advected towards the Arctic by the North Atlantic Current (NAC; see Table 1 for the abbreviation list). In response to air–sea exchanges and mixing with polar waters, surface waters become colder and fresher, but more importantly, denser. Thus, they tend to mix with underlying waters, particularly during convection events triggered by storms. In the Nordic Seas (between 65 and 80° N), the water column can be ventilated down to the bottom, while convection never exceeds 2000 m in the subpolar gyre. The freshly formed deep water then returns southwards mainly through western boundary currents (Daniault et al., 2016; García-Ibáñez et al., 2015, 2018; Zunino et al., 2017).

At the southeastern end of the section, the NAST province is characterized by warm and salty waters (García-Ibáñez et al., 2018; Longhurst, 1995; Reygondeau et al., 2018; Zunino et al., 2017). This province is depleted in nutrients despite being under the influence of continental inputs and was sampled during the declining stage of the cyanobacteria bloom (Lemaitre et al., 2018b). Station nos. 1 and 13 were sampled in the NAST. The North Atlantic Drift Region (NADR) is located between the NAST and the Reykjanes Ridge, with higher nutrient concentrations than in the NAST (Longhurst, 1995). A strong bloom of coccolithophorids, with a maximum intensity in the Icelandic basin, was occurring during the sampling time, and was associated with the highest primary production rate determined during the GEOVIDE cruise (1740 molC m^{-2} d^{-1}, station no. 26, Fonseca-Batista et al., 2019) and with high carbon export (up to 80 molC m^{-2} d^{-1}, station no. 32, Lemaitre et al., 2018b). Four open ocean stations were sampled in this province: within the southern branch of the NAC (station nos. 21 and 32), at the Subpolar Front (station no. 26), and above the Reykjanes Ridge (station no. 38).

West of the Reykjanes Ridge, the Irminger and Labrador seas (Fig. 1) located in the Arctic region (ARCT) were nutrient-replete. Large blooms of diatoms occurred in this area, with a maximum of primary production at the end of May, 3 weeks before the GEOVIDE sampling in the Labrador Sea and 1 month before the sampling in the Irminger Sea (Lemaitre et al., 2018b). The western part of the ARCT region is under the influence of the Newfoundland margin. In this province, station no. 44 was sampled in the middle of the gyre, station no. 51 in the East Greenland Coastal Current (EGCC), and station no. 53 on the Greenland shelf. In the Labrador Sea, station no. 64 was influenced by the West Greenland Current (following the EGCC after it crossed Cape Farewell), while station no. 69 was located within the formation area of LSW, where strong convection events occurred the winter before GEOVIDE (García-Ibáñez et al., 2018; de Jong and de Steur, 2016). Westward, station no. 77 was located close to the Newfoundland margin (ca. 300 km).

Table 1. List of regions and water masses with their acronyms investigated in this study.

Regions	
SPNA	Subpolar North Atlantic
NAST	North Atlantic Subtropical
NADR	North Atlantic drift
ARCT	Arctic
Water masses	
ENACW	East North Atlantic Central Water
MW	Mediterranean Water
SAIW	Subarctic Intermediate Water
SPMW	Subpolar Mode Water
IrSPMW	Irminger Subpolar Mode Water
LSW	Labrador Sea Water
Currents	
NAC	North Atlantic Current
ERRC	East Reykjanes Ridge Current
IC	Irminger Current
EGIC	East Greenland Irminger Current
EGCC	East Greenland Coastal Current

2.2 Sampling at sea

Suspended particles were collected with 12 L Niskin bottles mounted on a standard rosette, and samples were dedicated to the concentration analyses of particulate barium in excess (Ba_{xs}, biogenic Ba), dissolved and particulate REE (including Nd isotopic composition), and yttrium (often integrated to REE as a chemical analog, named YREE in such a case) as well as ancillary parameter analyses, including particulate 232-thorium (^{232}Th). The description of the sampling and filtration methods for water collected with this rosette follows that of Lemaitre et al. (2018b). Sampling bottles were shaken three times as recommended in the GEOTRACES cookbook (https://geotracesold.sedoo.fr/Cookbook.pdf, last

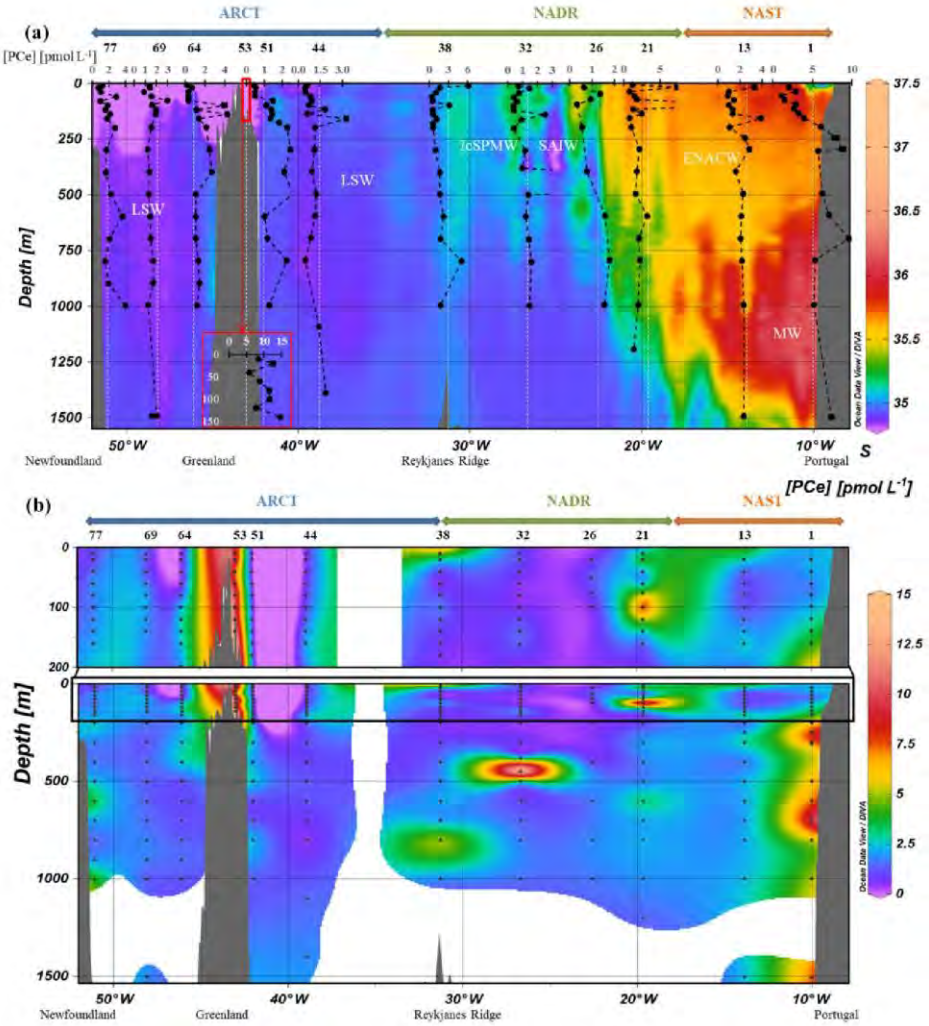


Figure 2. **(a)** Vertical profiles of particulate [Ce] concentrations superimposed on salinity (S) measured by CTD at every GEOVIDE station (Lherminier and Sarthou, 2017); in white, the prevailing water masses characterized by a multi-parametric (OMP) analysis: the Mediterranean Water (MW), the Subarctic Intermediate Water, the East North Atlantic Central Water (ENACW), the Subpolar Mode Water (SPMW), the Irminger Subpolar Mode Water (IrSPMW), and the LSW (García-Ibáñez et al., 2018). For station no. 53, profiles are shifted to the bottom at a lower scale because of the shallow depth of the station. This map and the following were created with the software Ocean Data View (Schlitzer, 2016). **(b)** Particulate [Ce] concentrations interpolated with the DIVA gridding function of Ocean Data View along the section defined in Fig. 1, with a zoom on the first 200 m in the upper panel.

access: 10 August 2020), to avoid the loss of particles by sticking to the walls or settling at the bottom of the bottle. Then, 4–8 L of seawater were filtered offline using clean slightly air-pressurized containers (Perspex®). Suspended particles were collected onto polycarbonate filters of 0.4 µm porosity (Nuclepore®, 47 mm or 90 mm of diameter). After sample filtration, the filter was rinsed with ≤ 5 mL of ultra-pure water (Milli-Q; 18.2 MΩ cm) to remove most of sea salts. Finally, filters were carefully removed using plastic tweezers, were dried under a laminar flow hood at ambient temperature, and then were stored in clean Petri dishes. Samples were handled in line in order to avoid contamination.

Ba, ^{232}Th, yttrium Y, and PREE digestion procedures were performed on the same sample, and the resulting solution was shared between analysts. ^{232}Th and Ba (but not Y) were first measured at the Royal Museum for Central Africa (Tervuren, Belgium), and then Ba, ^{232}Th, Y, and PREE were later analyzed at LEGOS (Toulouse, France; this work). Details of this procedure are described in Sect. 2.3.1.

A clean sampling system was also deployed at the same stations to collect suspended particles dedicated to the anal-

ysis of trace metals prone to contamination like iron (Fe) or zinc (Zn). It was composed of a clean rosette equipped with 12 L GO-FLO bottles. Suspended particulate samples were collected on paired polyethersulfone and mixed ester cellulose filters of 0.45 and 5 µm porosity, respectively. The sample digestion and the subsequent analytical work were conducted in LEMAR, Brest (Gourain et al., 2019). The digestion procedure was slightly different than the procedure used on filters collected with the standard rosette (see Sect. 2.3.2). Ba and Y were also measured on these "clean samples" together with other trace metals, in Brest.

2.3 Sample preparation and analysis

2.3.1 Leaching procedure and analysis for the PYREE

Polycarbonate filters mounted on the Perspex® filtration units were first cut into two parts using a ceramic blade. One half was archived, while the other half was placed in a clean Teflon vial (Savillex®). The filter was then digested at Tervuren with a strong acid solution made of 1.5 mL HCl, 1 mL HNO_3 and 0.5 mL HF, all concentrated (Merck® Suprapur Grades) (Lemaitre et al., 2018b). Vials were left on hot plates at 90 °C overnight. After this, the filter was fully digested, and the solution was then evaporated until near dryness. Finally, 13 mL of 0.32 mol L^{-1} HNO_3 (Merck® Suprapur Grades) were added in the Savillex® vials and the leaching solutions were transferred into clean polypropylene tubes (VWR™). Then, Y, Ba, ^{232}Th, and REE concentrations were measured using 2 mL of these archive solutions. Only a few samples required an additional dilution by a factor between 1.3 and 1.5 using HNO_3 0.32 mol L^{-1} (prepared from Merck® nitric acid 65 %, EMSURE® distilled twice at LEGOS to get the purest product), because the archive solution volume was below 2 mL, which is the volume required by the ICP-MS measurement. These aliquots were placed in clean 5 mL polypropylene tubes and doped with a solution containing In and Re (ca. 100 ppt of both tracers) in order to correct matrix effects and sensitivity shifts during analysis. Analyses were performed at the Observatoire Midi Pyrénées (Toulouse, France) using a high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometer (SF-ICP-MS, Element XR, Thermo Fischer Scientific®) in low-resolution mode. The SF-ICP-MS was coupled to a desolvating nebulizer (Aridus II, CETAC Technologies®) to minimize oxide and hydroxide production rates and thus (hydr)oxide interferences (Aries et al., 2000). Oxide production rates were determined at the beginning and the end of every session using a Ce solution (CeO <0.03 %). Other REE (hydr)oxide rates were then determined using the constant proportionality factor between them, previously determined with the same analytical configuration (Aries et al., 2000). Oxide–hydroxide interferences represented 0.001 % to 1 % of the signal except for Eu (0.3 % to 10 %). Isobaric interferences were corrected directly by the software of the ICP-MS and thoroughly checked before the session. A five-point calibration curve was established using a multi-elemental standard solution at the beginning, the middle, and the end of the analysis. The 20.10^{-12} g g^{-1} of the REE standard was measured every five samples. Standards were prepared by the dilution of a multi-elemental stock solution (SCP Science, PlasmaCAL, Custom standard) in 0.32 mol L^{-1} HNO_3 with ca 0.1 ppb of In and of Re to match the relative concentrations measured in the samples. The certified reference material SLRS-5 (NRC Canada) was systematically analyzed with the samples and their concentrations are within the error bar of the consensual values published by Yeghicheyan et al. (2013), with a smaller error (see Fig. S1 in the Supplement). Reproducibility was assessed by measuring two or three times 2 mL of 23 samples from the same leaching solution. The difference between replicates varied from 0 % to 20 %, and were mostly under 10 %. The average percentage of difference between these analytical replicates is presented in Fig. S2. Procedural blanks have been estimated by conducting the same chemical procedure on clean, unused filters. The average chemical blank ($n = 8$) represented 0.01 % to 5 % of the sample concentrations, except for Y and Lu, for which the contribution of the blank was generally higher (between 1 % and 30 %). Blanks were finally subtracted to the measured concentrations.

Four sources of errors could affect the final data: errors in (i) the proportion of filters analyzed that comes from cutting the filters into halves; (ii) the volume of leachate; (iii) the volume taken in the archive for analysis; (iv) the standard deviation associated with ICP-MS measurements. The final error was calculated by propagating the uncertainties of these different sources, except for the cutting error, which is rather theoretical than empirical and was impossible to evaluate at the time. We assumed that particles had a homogenous distribution on the filters as heterogeneity is difficult to assess. This hypothesis is supported by the good agreement of Y, Ba, and ^{232}Th between the samples from Niskin bottles and the samples from GO-FLO bottles, which were not cut into halves (see Sect. 2.3.2 below). The different errors, their method of calculation and their comparison are summarized in Fig. S3.

2.3.2 Laboratory-to-laboratory comparisons and validation of our data

Ba and ^{232}Th results were used to compare the data obtained between Tervuren and Toulouse in order to assess the consistency of the different ICP-MS analyses. Y was used to compare the consistency of data obtained between Brest and Toulouse using two different sampling systems, filtration, digestion, and analytical procedures. Y concentrations were more specifically used to validate the YREE sampling with the standard rosette, which is less prone to contamination than Fe or Zn, as underlined by van de Flierdt et al. (2012).

Results are presented in Fig. S4. Analytical determinations of Ba and ^{232}Th concentrations were performed in Toulouse

and in Tervuren (Lemaitre et al., 2018b). In Tervuren, an inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometer (ICP-QMS; X Series 2 Thermo Fischer®) was used, while a high-resolution mass spectrometer was used in Toulouse (HR-ICP-MS; Element XR Thermo Fischer®). "Toulouse" versus "Tervuren" Ba concentrations show a regression slope of 0.86 ($r^2 = 0.91$, $n = 198$). For ^{232}Th, "Toulouse" versus "Tervuren" concentrations show a slope of 1.05 ($r^2 = 0.98$, $n = 198$; Fig. S4).

The comparison between the two sampling and subsequent analytical procedures is illustrated by Y concentrations analyzed in "Brest" and "Toulouse". In Brest, filters collected with the clean rosette were leached with a mixture of HF and HNO_3 during 4 h at 130 °C before evaporation (for details, see Gourain et al., 2019), while in Toulouse, filters collected with the standard rosette were digested with a HCl, HF, and HNO_3 solution (see above Sect. 2.3.1). The comparison shows an excellent consistency between both datasets: for Y, the regression slope is 0.93 ($r^2 = 0.82$, $n = 78$; Fig. S4). For Ba, the regression slope is 0.86 ($r^2 = 0.91$, $n = 78$). This intercomparison exercise supports the excellent reliability of our PREE data and allows us to discuss the PREE concentrations in the context of trace metal concentrations from Gourain et al. (2019) in the following parts.

3 Results

Concentrations of PY, PREE, PBa, and P^{232}Th are compiled in Table 2. For the sake of clarity, we only displayed PCe, PNd, and PYb concentrations (Figs. 2 and 3) since these three REE represent the light REE (Nd), heavy REE (Yb), and a specific behavior (Ce). Notably, LREE and HREE are not equally influenced by dissolved-particulate exchanges (Koeppenkastrop et al., 1991; Koeppenkastrop and De Carlo, 1992, 1993; Sholkovitz, 1992; Sholkovitz et al., 1994). As free trivalent LREE are more abundant in seawater, they are more prone to adsorption on particles than HREE (Schijf et al., 2015). The specific behavior of Ce is due to the occurrence of its IV oxidation state in addition to the III oxidation state common to all the REE. Two mechanisms for Ce oxidation have been proposed so far: a microbially mediated oxidation in seawater under oxic conditions that leads to formation of insoluble CeO_2, more particle reactive than Ce(III) (Byrne and Kim, 1990; Elderfield, 1988; Moffett, 1990, 1994; Sholkovitz and Schneider, 1991), and an oxidative scavenging onto Mn oxide particles (De Carlo et al., 1997; Koeppenkastrop and De Carlo, 1992). These two processes act in addition to the general scavenging process that affects all the trivalent REE by surface complexation, thus leading to the Ce enrichment in particles and its stronger depletion in the dissolved phase compared to other REE.

Particulate Ce concentrations are higher than PNd concentrations (Figs. 2, 3a, and b), which are higher than PYb concentrations (Fig. 3c and d), in agreement with the natural abundance and reactivity of these three REE: the light Ce and Nd are more abundant than the heavy Yb, and Ce is the most particle-reactive of the REE.

3.1 Cerium

As shown in Fig. 2, particulate Ce concentrations varied between 0.2 pmol L^{-1} (station no. 64) and 16.3 pmol L^{-1} (station no. 32; Fig. 2). They were higher close to the Iberian margin (station no. 1: 1 pmol L^{-1} < PCe <9.4 pmol L^{-1}) and on the Greenland shelf (station no. 53: 5.7 pmol L^{-1} < PCe <14.6 pmol L^{-1}). In the NAST (station no. 13) and NADR (station nos. 21 to 38) regions, vertical profiles presented a surface or subsurface maximum at all stations. A second maximum was observed at 160 m at station no. 13 and in the NADR region (except close to the subarctic front, at station no. 26). Below 200 m depth, PCe concentrations decreased and reached a value of 2 pmol L^{-1} within the mesopelagic area. Particulate Ce concentrations were higher to the east of the subarctic front (station nos. 13 and 21) compared to the west (station nos. 26, 32, and 38). In the ARCT region, surface PCe concentrations were lower and increased between 80 and 160 m, with all PCe > 1 pmol L^{-1} at all open-sea stations. Maximum concentrations were observed just below 200 m, at station nos. 44, 64, and 69. At depths greater than 200 m, PCe concentrations were more variable in the ARCT region than in the NADR region. They were higher than those observed at the surface except at station no. 69, where they remained between 1 and 2 pmol L^{-1}. Particulate Ce profiles differed from that of PNd and PYb at two stations only: station no. 38, where higher concentrations were observed at 100 and 800 m for PCe only; and station no. 44, where PCe concentrations were more variable in the epipelagic zone than PNd and PYb, with maxima located at 120 and 160 m depth. These maxima were not observed for other PREE at this station.

3.2 Neodymium

As for PCe (and other PREE; see Supplement and Table 2), PNd concentrations were the highest close to the Iberian and Greenland margins, with values up to 4.5 pmol L^{-1} in the upper 100 m (Fig. 3a and b). Concentrations decreased as the distance to margins increased, as seen at stations no. 13, where PNd was lower than 1 pmol L^{-1}. Low PNd values were also measured at station no. 77, which is relatively close to the Newfoundland margin yet located outside of the continental shelf.

https://doi.org/10.5194/bg-17-5539-2020

Table 2. Particulate REE, Y, Ba, and ^{232}Th concentrations in pmol L^{-1} with the corresponding 2σ error.

				Particulate Rare Earth Elements, yttrium, barium, and ^{232}Th concentrations and associated error (2σ) in pmol L^{-1}																
Station	Longitude	Latitude	Depth (m)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Ba	Th
1	−10.0359	40.333	20	0.96 ± 0.04	2.00 ± 0.08	0.22 ± 0.01	0.76 ± 0.03	0.16 ± 0.01	0.032 ± 0.001	0.124 ± 0.007	0.018 ± 0.001	0.107 ± 0.004	0.020 ± 0.001	0.051 ± 0.004	0.0078 ± 0.0007	0.0495 ± 0.0021	0.0051 ± 0.0004	1.32 ± 0.06	168.7 ± 10.1	1.031 ± 0.051
1	−10.0359	40.333	40	1.73 ± 0.04	2.90 ± 0.07	0.37 ± 0.01	1.38 ± 0.06	0.33 ± 0.01	0.060 ± 0.002	0.238 ± 0.007	0.035 ± 0.002	0.192 ± 0.006	0.036 ± 0.001	0.097 ± 0.006	0.0130 ± 0.0008	0.0822 ± 0.0021	0.0077 ± 0.0003	2.91 ± 0.06	269.4 ± 7.1	0.150 ± 0.006
1	−10.0359	40.333	60	0.60 ± 0.01	1.10 ± 0.03	0.06 ± 0.00	0.22 ± 0.01	0.05 ± 0.00	0.011 ± 0.000	0.044 ± 0.001	0.007 ± 0.000	0.041 ± 0.001	0.008 ± 0.000	0.023 ± 0.001	0.0037 ± 0.0003	0.0212 ± 0.0007	0.0017 ± 0.0001	0.38 ± 0.01	246.9 ± 6.8	0.051 ± 0.002
1	−10.0359	40.333	79	1.01 ± 0.02	1.50 ± 0.03	0.16 ± 0.00	0.51 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.022 ± 0.001	0.095 ± 0.003	0.031 ± 0.001	0.071 ± 0.002	0.014 ± 0.000	0.039 ± 0.002	0.0065 ± 0.0002	0.0360 ± 0.0008	0.0037 ± 0.0002	0.95 ± 0.02	406.4 ± 8.1	0.113 ± 0.002
1	−10.0359	40.333	98	1.55 ± 0.06	2.85 ± 0.10	0.29 ± 0.02	1.06 ± 0.05	0.22 ± 0.02	0.044 ± 0.002	0.153 ± 0.010	0.020 ± 0.001	0.125 ± 0.005	0.023 ± 0.001	0.068 ± 0.006	0.0094 ± 0.0004	0.0575 ± 0.0032	0.0067 ± 0.0003	1.44 ± 0.07	501.4 ± 29.9	0.180 ± 0.008
1	−10.0359	40.333	119	1.25 ± 0.05	2.65 ± 0.11	0.27 ± 0.02	0.95 ± 0.06	0.23 ± 0.02	0.037 ± 0.002	0.147 ± 0.006	0.020 ± 0.001	0.116 ± 0.005	0.022 ± 0.001	0.058 ± 0.003	0.0084 ± 0.0005	0.0557 ± 0.0022	0.0070 ± 0.0003	1.32 ± 0.06	384.7 ± 23.4	0.187 ± 0.009
1	−10.0359	40.333	139	1.30 ± 0.04	3.18 ± 0.09	0.26 ± 0.01	0.96 ± 0.03	0.21 ± 0.01	0.036 ± 0.001	0.147 ± 0.003	0.057 ± 0.003	0.111 ± 0.003	0.020 ± 0.000	0.058 ± 0.003	0.0071 ± 0.0005	0.0494 ± 0.0010	0.0061 ± 0.0002	0.99 ± 0.03	346.1 ± 14.1	0.203 ± 0.005
1	−10.0359	40.333	160	1.47 ± 0.08	3.94 ± 0.19	0.32 ± 0.02	1.12 ± 0.06	0.23 ± 0.03	0.046 ± 0.002	0.172 ± 0.012	0.022 ± 0.002	0.126 ± 0.008	0.023 ± 0.001	0.062 ± 0.004	0.0085 ± 0.0008	0.0571 ± 0.0027	0.0069 ± 0.0004	1.64 ± 0.10	323.7 ± 25.6	0.221 ± 0.011
1	−10.0359	40.333	200	2.59 ± 0.06	6.04 ± 0.13	0.58 ± 0.02	2.09 ± 0.05	0.36 ± 0.01	0.077 ± 0.002	0.282 ± 0.009	0.038 ± 0.002	0.213 ± 0.006	0.038 ± 0.001	0.104 ± 0.003	0.0139 ± 0.0004	0.0931 ± 0.0028	0.0121 ± 0.0004	1.85 ± 0.05	400.1 ± 11.0	0.475 ± 0.014
1	−10.0359	40.333	249	3.46 ± 0.23	7.93 ± 0.43	0.77 ± 0.06	2.82 ± 0.15	0.54 ± 0.05	0.105 ± 0.006	0.392 ± 0.020	0.057 ± 0.004	0.286 ± 0.016	0.050 ± 0.003	0.133 ± 0.010	0.0186 ± 0.0018	0.1239 ± 0.0064	0.0166 ± 0.0010	2.46 ± 0.16	619.0 ± 46.9	0.573 ± 0.034
1	−10.0359	40.333	299	3.73 ± 0.15	8.83 ± 0.35	0.90 ± 0.06	3.00 ± 0.19	0.44 ± 0.03	0.109 ± 0.004	0.401 ± 0.015	0.053 ± 0.003	0.301 ± 0.011	0.053 ± 0.002	0.133 ± 0.006	0.0204 ± 0.0012	0.1296 ± 0.0044	0.0166 ± 0.0006	2.56 ± 0.11	428.5 ± 26.4	0.684 ± 0.023
1	−10.0359	40.333	309	2.55 ± 0.09	5.69 ± 0.17	0.60 ± 0.03	2.14 ± 0.17	0.63 ± 0.02	0.077 ± 0.002	0.308 ± 0.009	0.041 ± 0.002	0.234 ± 0.016	0.043 ± 0.001	0.118 ± 0.007	0.0166 ± 0.0009	0.1065 ± 0.0031	0.0138 ± 0.0004	2.22 ± 0.08	326.5 ± 17.4	0.433 ± 0.010
1	−10.0359	40.333	499	2.82 ± 0.10	6.22 ± 0.22	0.65 ± 0.05	2.43 ± 0.16	0.48 ± 0.04	0.090 ± 0.004	0.338 ± 0.032	0.047 ± 0.003	0.253 ± 0.023	0.046 ± 0.002	0.122 ± 0.009	0.0179 ± 0.0014	0.1110 ± 0.0042	0.0145 ± 0.0006	2.22 ± 0.09	397.4 ± 17.1	0.500 ± 0.019
1	−10.0359	40.333	597	3.39 ± 0.07	7.10 ± 0.14	0.73 ± 0.02	2.59 ± 0.06	0.50 ± 0.02	0.097 ± 0.002	0.330 ± 0.016	0.081 ± 0.002	0.259 ± 0.006	0.047 ± 0.001	0.127 ± 0.004	0.0181 ± 0.0006	0.1132 ± 0.0022	0.0153 ± 0.0003	2.35 ± 0.06	589.4 ± 13.3	0.484 ± 0.012
1	−10.0359	40.333	702	5.73 ± 0.14	9.61 ± 0.23	1.23 ± 0.03	4.50 ± 0.12	0.83 ± 0.03	0.184 ± 0.004	0.656 ± 0.033	0.103 ± 0.003	0.610 ± 0.014	0.121 ± 0.003	0.333 ± 0.011	0.0454 ± 0.0010	0.2801 ± 0.0066	0.0389 ± 0.0008	7.73 ± 0.19	244.0 ± 5.9	0.719 ± 0.018
1	−10.0359	40.333	800	2.55 ± 0.05	5.30 ± 0.10	0.56 ± 0.01	1.98 ± 0.04	0.37 ± 0.01	0.070 ± 0.001	0.239 ± 0.010	0.036 ± 0.001	0.200 ± 0.004	0.037 ± 0.001	0.103 ± 0.003	0.0139 ± 0.0004	0.0910 ± 0.0016	0.0121 ± 0.0003	1.99 ± 0.04	231.3 ± 4.1	0.417 ± 0.010
1	−10.0359	40.333	1000	2.56 ± 0.04	5.14 ± 0.07	0.56 ± 0.01	1.99 ± 0.03	0.38 ± 0.02	0.090 ± 0.001	0.276 ± 0.004	0.041 ± 0.002	0.222 ± 0.005	0.041 ± 0.000	0.112 ± 0.003	0.0155 ± 0.0006	0.0983 ± 0.0014	0.0129 ± 0.0002	3.59 ± 0.05	237.6 ± 3.4	0.374 ± 0.006
1	−10.0359	40.333	1505	3.64 ± 0.16	7.40 ± 0.29	0.84 ± 0.05	2.85 ± 0.12	0.50 ± 0.02	0.071 ± 0.003	0.286 ± 0.015	0.041 ± 0.003	0.221 ± 0.009	0.040 ± 0.001	0.108 ± 0.008	0.0145 ± 0.0009	0.0939 ± 0.0038	0.0124 ± 0.0005	2.22 ± 0.10	210.2 ± 11.2	0.361 ± 0.012
13	−13.8877	41.383	20	1.38 ± 0.07	3.33 ± 0.15	0.29 ± 0.02	1.11 ± 0.04	0.42 ± 0.02	0.061 ± 0.003	0.182 ± 0.007	0.026 ± 0.002	0.138 ± 0.005	0.026 ± 0.001	0.080 ± 0.006	0.0104 ± 0.0007	0.0648 ± 0.0023	0.0081 ± 0.0004	1.38 ± 0.06	385.2 ± 20.4	0.176 ± 0.006
13	−13.8877	41.383	40	1.22 ± 0.03	1.04 ± 0.03	0.19 ± 0.00	0.78 ± 0.02	0.20 ± 0.01	0.057 ± 0.001	0.254 ± 0.007	0.050 ± 0.002	0.403 ± 0.010	0.106 ± 0.002	0.388 ± 0.010	0.0689 ± 0.0015	0.4958 ± 0.0110	0.0818 ± 0.0018	6.31 ± 0.17	217.1 ± 5.3	0.069 ± 0.002
13	−13.8877	41.383	60	1.00 ± 0.03	0.89 ± 0.02	0.12 ± 0.00	0.41 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.023 ± 0.001	0.099 ± 0.003	0.018 ± 0.001	0.109 ± 0.004	0.026 ± 0.001	0.090 ± 0.002	0.0150 ± 0.0007	0.1075 ± 0.0026	0.0162 ± 0.0004	1.48 ± 0.04	179.2 ± 4.7	0.071 ± 0.001
13	−13.8877	41.383	78	0.92 ± 0.02	1.47 ± 0.03	0.14 ± 0.00	0.5 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.023 ± 0.001	0.100 ± 0.003	0.021 ± 0.001	0.104 ± 0.003	0.024 ± 0.001	0.080 ± 0.003	0.0132 ± 0.0005	0.0984 ± 0.0021	0.0152 ± 0.0004	2.45 ± 0.06	247.7 ± 6.1	0.080 ± 0.002
13	−13.8877	41.383	100	0.61 ± 0.01	1.00 ± 0.02	0.12 ± 0.00	0.43 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.020 ± 0.001	0.091 ± 0.004	0.013 ± 0.000	0.081 ± 0.002	0.017 ± 0.000	0.055 ± 0.001	0.0082 ± 0.0003	0.0624 ± 0.0013	0.0093 ± 0.0002	0.99 ± 0.02	280.9 ± 4.9	0.074 ± 0.001
13	−13.8877	41.383	120	0.85 ± 0.02	1.37 ± 0.03	0.12 ± 0.00	0.46 ± 0.01	0.08 ± 0.00	0.020 ± 0.001	0.088 ± 0.002	0.012 ± 0.000	0.079 ± 0.003	0.016 ± 0.000	0.049 ± 0.002	0.0076 ± 0.0004	0.0531 ± 0.0016	0.0076 ± 0.0003	0.87 ± 0.04	302.2 ± 6.2	0.071 ± 0.002
13	−13.8877	41.383	140	0.78 ± 0.01	1.36 ± 0.03	0.15 ± 0.00	0.54 ± 0.01	0.12 ± 0.00	0.025 ± 0.001	0.098 ± 0.003	0.014 ± 0.001	0.082 ± 0.002	0.017 ± 0.000	0.050 ± 0.002	0.0075 ± 0.0003	0.0525 ± 0.0012	0.0073 ± 0.0002	1.04 ± 0.03	358.5 ± 7.0	0.095 ± 0.002
13	−13.8877	41.383	160	1.26 ± 0.03	3.92 ± 0.10	0.22 ± 0.01	0.82 ± 0.02	0.16 ± 0.01	0.035 ± 0.001	0.166 ± 0.010	0.025 ± 0.001	0.169 ± 0.004	0.036 ± 0.001	0.111 ± 0.003	0.0170 ± 0.0007	0.1153 ± 0.0030	0.0171 ± 0.0004	1.90 ± 0.05	455.7 ± 11.7	0.345 ± 0.008
13	−13.8877	41.383	200	0.74 ± 0.04	1.07 ± 0.05	0.14 ± 0.01	0.56 ± 0.03	0.12 ± 0.01	0.033 ± 0.003	0.114 ± 0.006	0.015 ± 0.001	0.095 ± 0.007	0.018 ± 0.001	0.054 ± 0.004	0.0079 ± 0.0006	0.0520 ± 0.0024	0.0072 ± 0.0004	1.03 ± 0.07	411.9 ± 27.6	0.076 ± 0.004
13	−13.8877	41.383	250	1.42 ± 0.07	2.44 ± 0.12	0.24 ± 0.02	1.03 ± 0.06	0.21 ± 0.02	0.067 ± 0.004	0.178 ± 0.009	0.052 ± 0.004	0.145 ± 0.009	0.030 ± 0.001	0.085 ± 0.006	0.0120 ± 0.0008	0.0870 ± 0.0042	0.0119 ± 0.0006	1.69 ± 0.10	532.8 ± 31.4	0.185 ± 0.008
13	−13.8877	41.383	300	1.83 ± 0.07	2.87 ± 0.10	0.28 ± 0.01	0.89 ± 0.03	0.10 ± 0.01	0.052 ± 0.003	0.110 ± 0.004	0.018 ± 0.001	0.113 ± 0.006	0.024 ± 0.001	0.078 ± 0.004	0.0103 ± 0.0005	0.0697 ± 0.0022	0.0095 ± 0.0004	1.30 ± 0.05	575.2 ± 26.3	0.077 ± 0.003
13	−13.8877	41.383	400	0.98 ± 0.02	1.61 ± 0.03	0.19 ± 0.00	0.73 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.030 ± 0.001	0.128 ± 0.003	0.018 ± 0.001	0.102 ± 0.003	0.019 ± 0.000	0.050 ± 0.002	0.0074 ± 0.0005	0.0486 ± 0.0012	0.0063 ± 0.0001	0.96 ± 0.02	941.8 ± 16.3	0.098 ± 0.002
13	−13.8877	41.383	500	0.96 ± 0.05	2.32 ± 0.10	0.20 ± 0.01	0.78 ± 0.03	0.29 ± 0.01	0.043 ± 0.002	0.127 ± 0.005	0.018 ± 0.001	0.096 ± 0.004	0.018 ± 0.001	0.056 ± 0.004	0.0073 ± 0.0005	0.0452 ± 0.0016	0.0056 ± 0.0002	0.96 ± 0.04	269.0 ± 14.2	0.123 ± 0.004
13	−13.8877	41.383	600	0.77 ± 0.03	2.11 ± 0.07	0.16 ± 0.01	0.90 ± 0.02	0.13 ± 0.01	0.025 ± 0.001	0.107 ± 0.003	0.014 ± 0.001	0.088 ± 0.003	0.017 ± 0.001	0.048 ± 0.003	0.0074 ± 0.0005	0.0465 ± 0.0016	0.0054 ± 0.0002	0.86 ± 0.04	302.6 ± 16.2	0.144 ± 0.004
13	−13.8877	41.383	700	0.81 ± 0.02	2.07 ± 0.05	0.16 ± 0.00	0.60 ± 0.02	0.12 ± 0.00	0.026 ± 0.001	0.113 ± 0.005	0.016 ± 0.001	0.090 ± 0.004	0.018 ± 0.000	0.050 ± 0.002	0.0074 ± 0.0003	0.0463 ± 0.0011	0.0057 ± 0.0002	1.06 ± 0.03	311.1 ± 8.3	0.107 ± 0.003
13	−13.8877	41.383	800	0.92 ± 0.02	2.19 ± 0.04	0.20 ± 0.00	0.74 ± 0.01	0.15 ± 0.00	0.030 ± 0.001	0.125 ± 0.003	0.017 ± 0.001	0.098 ± 0.003	0.019 ± 0.000	0.052 ± 0.002	0.0077 ± 0.0003	0.0492 ± 0.0010	0.0061 ± 0.0002	0.94 ± 0.02	264.8 ± 4.4	0.135 ± 0.002
13	−13.8877	41.383	1000	0.98 ± 0.05	2.36 ± 0.10	0.21 ± 0.01	0.76 ± 0.03	0.15 ± 0.01	0.043 ± 0.002	0.129 ± 0.005	0.018 ± 0.001	0.097 ± 0.006	0.018 ± 0.001	0.057 ± 0.003	0.0074 ± 0.0005	0.0457 ± 0.0016	0.0057 ± 0.0002	0.98 ± 0.04	272.6 ± 14.4	0.124 ± 0.005
13	−13.8877	41.383	1501	1.03 ± 0.06	2.38 ± 0.13	0.21 ± 0.01	0.78 ± 0.04	0.15 ± 0.01	0.032 ± 0.002	0.142 ± 0.011	0.022 ± 0.002	0.094 ± 0.005	0.018 ± 0.001	0.047 ± 0.004	0.0071 ± 0.0006	0.0459 ± 0.0024	0.0055 ± 0.0004	1.72 ± 0.10	192.7 ± 13.7	0.154 ± 0.008
21	−19.6724	46.544	10	0.98 ± 0.03	1.19 ± 0.03	0.15 ± 0.00	0.56 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.030 ± 0.001	0.113 ± 0.003	0.020 ± 0.001	0.123 ± 0.004	0.028 ± 0.001	0.094 ± 0.003	0.0151 ± 0.0006	0.1154 ± 0.0035	0.0192 ± 0.0006	2.16 ± 0.06	228.2 ± 6.4	0.076 ± 0.002
21	−19.6724	46.544	20	3.84 ± 0.15	7.28 ± 0.29	0.26 ± 0.01	0.86 ± 0.03	0.17 ± 0.01	0.051 ± 0.002	0.214 ± 0.016	0.043 ± 0.002	0.175 ± 0.008	0.037 ± 0.001	0.112 ± 0.006	0.0183 ± 0.0011	0.1296 ± 0.0049	0.0209 ± 0.0008	3.11 ± 0.14	609.8 ± 28.9	0.150 ± 0.005
21	−19.6724	46.544	40	0.76 ± 0.02	0.81 ± 0.02	0.09 ± 0.00	0.32 ± 0.01	0.07 ± 0.00	0.017 ± 0.001	0.069 ± 0.002	n.d.	0.065 ± 0.003	0.014 ± 0.000	0.042 ± 0.002	0.0063 ± 0.0003	0.0473 ± 0.0014	0.0072 ± 0.0003	1.13 ± 0.04	333.5 ± 9.9	0.060 ± 0.002
21	−19.6724	46.544	60	0.96 ± 0.03	1.43 ± 0.04	0.19 ± 0.01	0.76 ± 0.02	0.15 ± 0.01	0.026 ± 0.001	0.148 ± 0.006	0.023 ± 0.001	0.147 ± 0.006	0.029 ± 0.001	0.081 ± 0.002	0.0111 ± 0.0006	0.0715 ± 0.0021	0.0095 ± 0.0003	1.46 ± 0.04	213.9 ± 7.5	0.074 ± 0.002
21	−19.6724	46.544	76	0.99 ± 0.04	1.82 ± 0.07	0.17 ± 0.01	0.65 ± 0.03	0.12 ± 0.01	0.032 ± 0.001	0.118 ± 0.004	0.016 ± 0.001	0.097 ± 0.005	0.02 ± 0.001	0.057 ± 0.003	0.0084 ± 0.0005	0.0584 ± 0.0026	0.0065 ± 0.0004	1.10 ± 0.05	551.7 ± 25.1	0.088 ± 0.003
21	−19.6724	46.544	100	9.59 ± 0.28	(15.59 ± 0.36)	0.92 ± 0.03	2.87 ± 0.09	0.13 ± 0.00	0.028 ± 0.001	0.120 ± 0.004	0.018 ± 0.002	0.093 ± 0.003	0.018 ± 0.001	0.051 ± 0.002	0.0072 ± 0.0004	0.0456 ± 0.0013	0.0060 ± 0.0003	0.95 ± 0.03	477.5 ± 13.9	0.076 ± 0.002
21	−19.6724	46.544	120	0.79 ± 0.02	1.31 ± 0.03	0.16 ± 0.01	0.68 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.032 ± 0.001	0.110 ± 0.002	0.016 ± 0.001	0.083 ± 0.003	0.016 ± 0.000	0.044 ± 0.002	0.0057 ± 0.0002	0.0399 ± 0.0007	0.0052 ± 0.0002	0.82 ± 0.02	495.6 ± 11.8	0.058 ± 0.001
21	−19.6724	46.544	140	1.05 ± 0.02	2.46 ± 0.06	0.19 ± 0.01	0.74 ± 0.03	0.11 ± 0.01	0.034 ± 0.001	0.123 ± 0.003	0.017 ± 0.001	0.090 ± 0.004	0.017 ± 0.000	0.045 ± 0.002	0.0070 ± 0.0004	0.0424 ± 0.0012	0.0057 ± 0.0002	0.95 ± 0.02	516.0 ± 16.5	0.096 ± 0.002
21	−19.6724	46.544	160	0.40 ± 0.01	0.77 ± 0.02	0.09 ± 0.00	0.33 ± 0.01	0.08 ± 0.00	0.028 ± 0.001	0.069 ± 0.001	0.010 ± 0.001	0.057 ± 0.003	0.011 ± 0.000	0.031 ± 0.002	0.0041 ± 0.0003	0.0297 ± 0.0008	0.0034 ± 0.0001	0.66 ± 0.02	352.3 ± 13.6	0.051 ± 0.001
21	−19.6724	46.544	200	0.63 ± 0.02	1.07 ± 0.03	0.13 ± 0.00	0.52 ± 0.02	0.11 ± 0.00	0.028 ± 0.001	0.099 ± 0.003	0.014 ± 0.001	0.078 ± 0.004	0.015 ± 0.000	0.041 ± 0.002	0.0060 ± 0.0004	0.0359 ± 0.0013	0.0047 ± 0.0002	0.78 ± 0.03	354.6 ± 13.4	0.053 ± 0.001
21	−19.6724	46.544	300	0.75 ± 0.02	2.12 ± 0.04	0.15 ± 0.00	0.57 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.033 ± 0.001	0.110 ± 0.002	0.016 ± 0.001	0.090 ± 0.004	0.017 ± 0.000	0.050 ± 0.003	0.0066 ± 0.0003	0.0433 ± 0.0011	0.0056 ± 0.0002	1.02 ± 0.02	517.1 ± 15.6	0.065 ± 0.001
21	−19.6724	46.544	400	1.02 ± 0.02	1.77 ± 0.03	0.10 ± 0.00	0.39 ± 0.02	0.09 ± 0.00	0.030 ± 0.001	0.076 ± 0.002	0.01 ± 0.001	0.059 ± 0.001	0.011 ± 0.000	0.032 ± 0.002	0.0044 ± 0.0003	0.0284 ± 0.0005	0.0033 ± 0.0001	0.61 ± 0.01	396.8 ± 13.0	0.044 ± 0.001
21	−19.6724	46.544	500	0.86 ± 0.02	1.66 ± 0.04	0.17 ± 0.01	0.65 ± 0.02	0.14 ± 0.00	0.039 ± 0.002	0.111 ± 0.003	0.035 ± 0.002	0.090 ± 0.006	0.017 ± 0.000	0.046 ± 0.002	0.0064 ± 0.0004	0.0401 ± 0.0013	0.0056 ± 0.0002	1.17 ± 0.03	545.3 ± 17.9	0.142 ± 0.003
21	−19.6724	46.544	600	1.68 ± 0.04	3.23 ± 0.06	0.22 ± 0.00	0.74 ± 0.02	0.09 ± 0.00	0.023 ± 0.001	0.088 ± 0.002	0.015 ± 0.000	0.073 ± 0.003	0.015 ± 0.001	0.040 ± 0.002	0.0059 ± 0.0002	0.0366 ± 0.0010	0.0048 ± 0.0001	0.74 ± 0.02	437.2 ± 10.7	0.072 ± 0.002
21	−19.6724	46.544	700	1.09 ± 0.03	2.09 ± 0.05	0.28 ± 0.01	1.15 ± 0.03	0.46 ± 0.01	0.064 ± 0.002	0.184 ± 0.005	0.027 ± 0.001	0.139 ± 0.007	0.025 ± 0.001	0.068 ± 0.003	0.0097 ± 0.0005	0.0577 ± 0.0015	0.0076 ± 0.0003	1.15 ± 0.03	383.4 ± 13.5	0.135 ± 0.003
21	−19.6724	46.544	800	0.81 ± 0.02	2.19 ± 0.04	0.14 ± 0.00	0.52 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.030 ± 0.001	0.097 ± 0.002	0.013 ± 0.001	0.079 ± 0.003	0.015 ± 0.000	0.042 ± 0.002	0.0062 ± 0.0004	0.0367 ± 0.0010	0.0050 ± 0.0002	1.02 ± 0.03	319.1 ± 9.9	0.073 ± 0.002
21	−19.6724	46.544	1000	1.01 ± 0.03	1.95 ± 0.05	0.26 ± 0.01	1.03 ± 0.04	0.21 ± 0.01	0.059 ± 0.002	0.171 ± 0.004	0.025 ± 0.001	0.129 ± 0.006	0.023 ± 0.001	0.063 ± 0.003	0.0090 ± 0.0005	0.0536 ± 0.0014	0.0071 ± 0.0003	1.07 ± 0.03	356.2 ± 12.5	0.125 ± 0.003
21	−19.6724	46.544	1200	0.53 ± 0.01	1.36 ± 0.03	0.12 ± 0.00	0.45 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.020 ± 0.001	0.081 ± 0.002	0.011 ± 0.001	0.068 ± 0.004	0.013 ± 0.000	0.037 ± 0.001	0.0052 ± 0.0003	0.0348 ± 0.0010	0.0044 ± 0.0001	0.68 ± 0.02	242.2 ± 7.7	0.079 ± 0.002
26	−22.6046	50.278	20	0.99 ± 0.03	0.64 ± 0.01	0.16 ± 0.00	0.61 ± 0.02	0.13 ± 0.01	0.028 ± 0.001	0.127 ± 0.004	0.018 ± 0.001	0.109 ± 0.004	0.022 ± 0.001	0.065 ± 0.003	0.0092 ± 0.0005	0.0647 ± 0.0016	0.0077 ± 0.0003	2.06 ± 0.05	1047.0 ± 21.4	0.048 ± 0.003
26	−22.6046	50.278	50	2.31 ± 0.12	1.35 ± 0.06	0.38 ± 0.03	1.52 ± 0.07	0.32 ± 0.03	0.085 ± 0.005	0.307 ± 0.013	0.082 ± 0.006	0.253 ± 0.018	0.049 ± 0.002	0.144 ± 0.014	0.0203 ± 0.0015	0.1364 ± 0.0058	0.0206 ± 0.0010	2.88 ± 0.17	1921.2 ± 129.8	0.072 ± 0.003
26	−22.6046	50.278	75	0.88 ± 0.02	0.95 ± 0.02	0.17 ± 0.01	0.64 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.035 ± 0.003	0.125 ± 0.004	0.018 ± 0.001	0.104 ± 0.004	0.021 ± 0.001	0.060 ± 0.002	0.0083 ± 0.0004	0.0565 ± 0.0016	0.0077 ± 0.0003	1.24 ± 0.03	362.3 ± 11.7	0.058 ± 0.002
26	−22.6046	50.278	99	0.55 ± 0.02	0.35 ± 0.01	0.10 ± 0.00	0.37 ± 0.01	0.08 ± 0.00	0.019 ± 0.001	0.090 ± 0.005	0.011 ± 0.000	0.063 ± 0.003	0.013 ± 0.000	0.036 ± 0.002	0.0052 ± 0.0002	0.0326 ± 0.0009	0.0045 ± 0.0001	0.72 ± 0.03	159.3 ± 4.9	0.030 ± 0.001
26	−22.6046	50.278	200	0.35 ± 0.01	0.57 ± 0.02	0.05 ± 0.00	0.19 ± 0.01	0.04 ± 0.00	0.010 ± 0.000	0.049 ± 0.003	0.007 ± 0.000	0.037 ± 0.003	0.007 ± 0.000	0.019 ± 0.001	0.0028 ± 0.0002	0.0181 ± 0.0005	0.0018 ± 0.0001	0.50 ± 0.02	424.0 ± 16.4	0.032 ± 0.001
26	−22.6046	50.278	400	0.41 ± 0.01	0.77 ± 0.02	0.07 ± 0.00	0.28 ± 0.01	0.05 ± 0.00	0.021 ± 0.001	0.056 ± 0.002	0.008 ± 0.000	0.047 ± 0.002	0.009 ± 0.000	0.027 ± 0.002	0.0036 ± 0.0002	0.0231 ± 0.0007	0.0025 ± 0.0001	0.58 ± 0.02	404.0 ± 14.9	0.042 ± 0.001
26	−22.6046	50.278	599	0.45 ± 0.02	1.59 ± 0.05	0.10 ± 0.00	0.36 ± 0.01	0.08 ± 0.00	0.023 ± 0.001	0.072 ± 0.002	0.011 ± 0.000	0.061 ± 0.002	0.012 ± 0.000	0.033 ± 0.002	0.0047 ± 0.0002	0.0313 ± 0.0010	0.0039 ± 0.0001	0.69 ± 0.02	356.9 ± 12.9	0.044 ± 0.001
26	−22.6046	50.278	800	0.65 ± 0.02	1.78 ± 0.04	0.13 ± 0.00	0.51 ± 0.02	0.1 ± 0.01	0.029 ± 0.001	0.092 ± 0.002	0.014 ± 0.001	0.074 ± 0.003	0.014 ± 0.000	0.039 ± 0.003	0.0056 ± 0.0003	0.0361 ± 0.0008	0.0045 ± 0.0001	0.72 ± 0.02	366.4 ± 12.8	0.073 ± 0.002
26	−22.6046	50.278	1000	0.49 ± 0.01	1.56 ± 0.03	0.10 ± 0.00	0.41 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.029 ± 0.001	0.079 ± 0.002	0.011 ± 0.000	0.062 ± 0.002	0.012 ± 0.000	0.034 ± 0.002	0.0046 ± 0.0002	0.0286 ± 0.0006	0.0034 ± 0.0001	0.67 ± 0.01	300.2 ± 12.4	0.064 ± 0.002
32	−26.703	55.515	10	1.26 ± 0.03	0.69 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.82 ± 0.02	0.16 ± 0.01	0.038 ± 0.001	0.165 ± 0.003	0.023 ± 0.001	0.143 ± 0.005	0.029 ± 0.001	0.087 ± 0.005	0.0131 ± 0.0009	0.0839 ± 0.0020	0.0126 ± 0.0003	1.65 ± 0.03	80.3 ± 2.6	0.044 ± 0.001
32	−26.703	55.515	20	3.48 ± 0.3	1.46 ± 0.12	0.45 ± 0.05	1.71 ± 0.14	0.34 ± 0.02	0.079 ± 0.007	0.345 ± 0.068	0.051 ± 0.008	0.320 ± 0.041	0.066 ± 0.005	0.200 ± 0.030	0.0292 ± 0.0054	0.1960 ± 0.0162	0.0300 ± 0.0026	4.20 ± 0.27	203.1 ± 16.5	0.071 ± 0.005
32	−26.703	55.515	40	1.14 ± 0.03	0.75 ± 0.02	0.20 ± 0.01	0.75 ± 0.02	0.15 ± 0.01	0.035 ± 0.001	0.154 ± 0.002	0.023 ± 0.001	0.141 ± 0.007	0.029 ± 0.001	0.090 ± 0.003	0.0131 ± 0.0006	0.0910 ± 0.0013	0.0136 ± 0.0003	1.63 ± 0.05	101.8 ± 3.2	0.053 ± 0.001
32	−26.703	55.515	60	0.59 ± 0.02	0.40 ± 0.01	0.11 ± 0.00	0.43 ± 0.02	0.09 ± 0.01	0.021 ± 0.001	0.090 ± 0.003	0.013 ± 0.001	0.079 ± 0.003	0.016 ± 0.000	0.048 ± 0.003	0.0068 ± 0.0005	0.0470 ± 0.0013	0.0064 ± 0.0003	0.85 ± 0.03	105.4 ± 3.6	0.034 ± 0.001
32	−26.703	55.515	80	0.83 ± 0.04	0.61 ± 0.02	0.14 ± 0.01	0.54 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.027 ± 0.001	0.108 ± 0.004	0.014 ± 0.001	0.084 ± 0.007	0.016 ± 0.001	0.043 ± 0.003	0.0057 ± 0.0003	0.0384 ± 0.0017	0.0048 ± 0.0002	0.88 ± 0.04	113.1 ± 5.9	0.028 ± 0.002
32	−26.703	55.515	100	0.63 ± 0.02	0.36 ± 0.01	0.12 ± 0.00	0.43 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.021 ± 0.001	0.085 ± 0.002	0.012 ± 0.001	0.067 ± 0.004	0.013 ± 0.000	0.035 ± 0.002	0.0043 ± 0.0002	0.0315 ± 0.0005	0.0039 ± 0.0001	0.76 ± 0.02	140.8 ± 5.1	0.023 ± 0.001
32	−26.703	55.515	120	0.56 ± 0.02	0.40 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.34 ± 0.01	0.08 ± 0.00	0.018 ± 0.001	0.071 ± 0.002	0.009 ± 0.000	0.060 ± 0.004	0.012 ± 0.000	0.032 ± 0.002	0.0050 ± 0.0003	0.0300 ± 0.0011	0.0036 ± 0.0002	0.70 ± 0.03	311.3 ± 11.9	0.031 ± 0.001
32	−26.703	55.515	140	0.38 ± 0.01	(2.51 ± 0.06)	0.07 ± 0.00	0.27 ± 0.01	0.06 ± 0.00	0.013 ± 0.000	0.056 ± 0.001	0.008 ± 0.000	0.044 ± 0.002	0.009 ± 0.000	0.023 ± 0.001	0.0031 ± 0.0002	0.0201 ± 0.0005	0.0022 ± 0.0001	0.69 ± 0.02	277.2 ± 12.6	0.029 ± 0.001
32	−26.703	55.515	161	0.65 ± 0.02	0.90 ± 0.03	0.09 ± 0.00	0.33 ± 0.01	0.07 ± 0.00	0.031 ± 0.001	0.071 ± 0.002	0.033 ± 0.002	0.048 ± 0.003	0.010 ± 0.000	0.027 ± 0.002	0.0041 ± 0.0002	0.0251 ± 0.0007	0.0029 ± 0.0001	0.57 ± 0.02	418.7 ± 16.0	0.055 ± 0.001
32	−26.703	55.515	200	0.31 ± 0.01	0.43 ± 0.01	0.05 ± 0.00	0.19 ± 0.00	0.05 ± 0.00	0.013 ± 0.000	0.039 ± 0.001	0.006 ± 0.000	0.035 ± 0.001	0.007 ± 0.000	0.021 ± 0.001	0.0029 ± 0.0002	0.0197 ± 0.0006	0.0022 ± 0.0001	0.46 ± 0.03	647 ± 41.8	0.124 ± 0.005
32	−26.703	55.515	300	0.59 ± 0.01	1.14 ± 0.02	0.10 ± 0.00	0.38 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.026 ± 0.001	0.069 ± 0.001	0.013 ± 0.001	0.058 ± 0.003	0.011 ± 0.000	0.031 ± 0.002	0.0044 ± 0.0002	0.0281 ± 0.0008	0.0032 ± 0.0001	0.68 ± 0.01	497.8 ± 19.3	0.054 ± 0.001
32	−26.703	55.515	380	0.54 ± 0.01	0.98 ± 0.03	0.09 ± 0.00	0.35 ± 0.01	0.07 ± 0.00	0.017 ± 0.001	0.066 ± 0.002	0.012 ± 0.001	0.057 ± 0.004	0.011 ± 0.000	0.031 ± 0.002	0.0042 ± 0.0003	0.0263 ± 0.0006	0.0030 ± 0.0001	0.56 ± 0.02	463.7 ± 16.6	0.065 ± 0.002

Table 2. Continued.

				Particulate Rare Earth Elements, yttrium, barium, and ^{232}Th concentrations and associated error (2σ) in pmol L^{-1}																
Station	Longitude	Latitude	Depth (m)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Ba	Th
32	−26.703	55.515	450	11.42 ± 0.36	(16.27 ± 0.59)	0.14 ± 0.00	0.43 ± 0.02	0.09 ± 0.00	0.024 ± 0.001	0.099 ± 0.004	0.010 ± 0.000	0.060 ± 0.003	0.012 ± 0.001	0.033 ± 0.002	0.0045 ± 0.0002	0.0308 ± 0.0012	0.0034 ± 0.0001	0.60 ± 0.06	590.9 ± 15.5	0.060 ± 0.005
32	−26.703	55.515	500	0.54 ± 0.01	1.37 ± 0.03	0.11 ± 0.00	0.42 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.023 ± 0.001	0.081 ± 0.002	0.013 ± 0.001	0.064 ± 0.003	0.012 ± 0.000	0.035 ± 0.002	0.0047 ± 0.0004	0.0300 ± 0.0009	0.0037 ± 0.0001	0.61 ± 0.02	357.1 ± 14.5	0.054 ± 0.002
32	−26.703	55.515	598	0.47 ± 0.01	1.20 ± 0.03	0.10 ± 0.00	0.39 ± 0.01	0.07 ± 0.00	0.021 ± 0.001	0.070 ± 0.001	0.010 ± 0.000	0.060 ± 0.003	0.011 ± 0.000	0.032 ± 0.002	0.0045 ± 0.0002	0.0303 ± 0.0006	0.0037 ± 0.0001	0.67 ± 0.02	310.8 ± 7.1	0.055 ± 0.001
32	−26.703	55.515	700	0.53 ± 0.03	1.43 ± 0.07	0.12 ± 0.01	0.42 ± 0.02	0.08 ± 0.00	0.018 ± 0.002	0.071 ± 0.003	0.010 ± 0.001	0.059 ± 0.003	0.011 ± 0.000	0.031 ± 0.003	0.0046 ± 0.0003	0.0286 ± 0.0012	0.0032 ± 0.0002	0.71 ± 0.04	282.1 ± 16.1	0.055 ± 0.002
32	−26.703	55.515	800	0.58 ± 0.02	1.57 ± 0.05	0.12 ± 0.00	0.42 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.027 ± 0.001	0.079 ± 0.002	0.011 ± 0.001	0.063 ± 0.003	0.012 ± 0.000	0.032 ± 0.003	0.0042 ± 0.0003	0.0281 ± 0.0006	0.0035 ± 0.0001	0.59 ± 0.02	316.1 ± 19.2	0.068 ± 0.002
32	−26.703	55.515	1000	0.56 ± 0.02	1.47 ± 0.05	0.11 ± 0.00	0.44 ± 0.02	0.07 ± 0.00	0.022 ± 0.001	0.082 ± 0.002	0.015 ± 0.001	0.066 ± 0.003	0.013 ± 0.000	0.035 ± 0.002	0.0049 ± 0.0002	0.0307 ± 0.0007	0.0034 ± 0.0001	0.85 ± 0.03	262.2 ± 12.3	0.056 ± 0.002
38	−31.266	58.843	10	4.90 ± 0.07	6.13 ± 0.10	0.37 ± 0.01	1.39 ± 0.03	0.25 ± 0.00	0.057 ± 0.002	0.274 ± 0.013	0.033 ± 0.001	0.188 ± 0.004	0.036 ± 0.001	0.100 ± 0.003	0.0124 ± 0.0003	0.0763 ± 0.0016	0.0091 ± 0.0003	2.17 ± 0.04	197.0 ± 4.1	0.037 ± 0.001
38	−31.266	58.843	20	2.73 ± 0.02	1.70 ± 0.01	0.50 ± 0.00	2.54 ± 0.02	0.36 ± 0.00	0.080 ± 0.001	0.420 ± 0.003	0.048 ± 0.000	0.271 ± 0.002	0.052 ± 0.000	0.138 ± 0.001	0.0183 ± 0.0001	0.1105 ± 0.0007	0.0138 ± 0.0001	2.94 ± 0.02	101.0 ± 0.7	0.040 ± 0.000
38	−31.266	58.843	40	1.67 ± 0.04	1.09 ± 0.02	0.35 ± 0.01	1.28 ± 0.03	0.24 ± 0.01	0.054 ± 0.001	0.217 ± 0.008	0.030 ± 0.002	0.169 ± 0.008	0.031 ± 0.001	0.087 ± 0.004	0.0108 ± 0.0006	0.0667 ± 0.0016	0.0089 ± 0.0003	1.83 ± 0.04	184.4 ± 6.4	0.135 ± 0.005
38	−31.266	58.843	60	0.61 ± 0.01	0.36 ± 0.01	0.12 ± 0.00	0.48 ± 0.01	0.10 ± 0.00	0.021 ± 0.000	0.084 ± 0.009	0.011 ± 0.000	0.068 ± 0.002	0.012 ± 0.000	0.032 ± 0.001	0.0046 ± 0.0002	0.0260 ± 0.0006	0.0025 ± 0.0001	0.68 ± 0.02	115.4 ± 2.6	0.111 ± 0.003
38	−31.266	58.843	80	0.44 ± 0.01	0.48 ± 0.01	0.07 ± 0.00	0.27 ± 0.01	0.06 ± 0.00	0.013 ± 0.000	0.054 ± 0.001	0.007 ± 0.000	0.043 ± 0.002	0.008 ± 0.000	0.022 ± 0.001	0.0030 ± 0.0002	0.0202 ± 0.0005	0.0020 ± 0.0001	0.37 ± 0.01	176.6 ± 6.2	0.018 ± 0.001
38	−31.266	58.843	100	0.38 ± 0.01	(3.17 ± 0.07)	0.07 ± 0.00	0.25 ± 0.01	0.05 ± 0.00	0.013 ± 0.000	0.050 ± 0.001	0.007 ± 0.000	0.040 ± 0.002	0.008 ± 0.000	0.022 ± 0.001	0.0032 ± 0.0002	0.0195 ± 0.0006	0.0021 ± 0.0001	0.34 ± 0.01	249.9 ± 7.9	0.020 ± 0.001
38	−31.266	58.843	120	0.41 ± 0.01	0.54 ± 0.02	0.07 ± 0.00	0.25 ± 0.01	0.06 ± 0.00	0.015 ± 0.001	0.053 ± 0.001	0.007 ± 0.000	0.042 ± 0.003	0.008 ± 0.000	0.021 ± 0.001	0.0030 ± 0.0002	0.0193 ± 0.0005	0.0015 ± 0.0001	0.42 ± 0.01	357.1 ± 13.5	0.060 ± 0.002
38	−31.266	58.843	140	0.45 ± 0.01	0.56 ± 0.01	0.07 ± 0.00	0.26 ± 0.01	0.05 ± 0.00	0.013 ± 0.000	0.053 ± 0.001	0.008 ± 0.000	0.046 ± 0.001	0.009 ± 0.000	0.025 ± 0.002	0.0036 ± 0.0001	0.0226 ± 0.0005	0.0025 ± 0.0001	0.39 ± 0.01	498.8 ± 12.0	0.023 ± 0.001
38	−31.266	58.843	160	0.75 ± 0.02	1.14 ± 0.03	0.11 ± 0.00	0.42 ± 0.02	0.08 ± 0.00	0.023 ± 0.001	0.077 ± 0.002	0.011 ± 0.001	0.062 ± 0.004	0.012 ± 0.000	0.034 ± 0.002	0.0050 ± 0.0004	0.0315 ± 0.0008	0.0036 ± 0.0002	0.66 ± 0.02	635.9 ± 25.1	0.108 ± 0.006
38	−31.266	58.843	180	0.49 ± 0.01	0.55 ± 0.01	0.08 ± 0.00	0.31 ± 0.01	0.07 ± 0.00	0.015 ± 0.000	0.075 ± 0.006	0.010 ± 0.000	0.055 ± 0.002	0.011 ± 0.000	0.031 ± 0.002	0.0040 ± 0.0003	0.0270 ± 0.0006	0.0030 ± 0.0001	0.50 ± 0.01	644.8 ± 15.6	0.031 ± 0.001
38	−31.266	58.843	200	0.47 ± 0.01	0.60 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.33 ± 0.01	0.07 ± 0.00	0.017 ± 0.000	0.066 ± 0.001	0.016 ± 0.000	0.057 ± 0.001	0.011 ± 0.000	0.029 ± 0.001	0.0042 ± 0.0002	0.0271 ± 0.0007	0.0030 ± 0.0001	0.52 ± 0.02	595.1 ± 16.7	0.026 ± 0.002
38	−31.266	58.843	300	0.58 ± 0.02	1.02 ± 0.03	0.12 ± 0.00	0.48 ± 0.02	0.10 ± 0.01	0.037 ± 0.002	0.098 ± 0.003	0.015 ± 0.001	0.082 ± 0.005	0.016 ± 0.000	0.044 ± 0.003	0.0060 ± 0.0003	0.0376 ± 0.0015	0.0043 ± 0.0002	0.75 ± 0.03	745.8 ± 26.9	0.052 ± 0.001
38	−31.266	58.843	400	0.86 ± 0.03	1.62 ± 0.05	0.20 ± 0.01	0.77 ± 0.03	0.15 ± 0.01	0.051 ± 0.002	0.154 ± 0.005	0.023 ± 0.001	0.132 ± 0.006	0.025 ± 0.001	0.068 ± 0.004	0.0092 ± 0.0005	0.0569 ± 0.0022	0.0069 ± 0.0003	1.34 ± 0.05	679.3 ± 27.0	0.068 ± 0.004
38	−31.266	58.843	500	0.83 ± 0.02	1.65 ± 0.04	0.20 ± 0.01	0.82 ± 0.03	0.18 ± 0.01	0.052 ± 0.002	0.197 ± 0.009	0.026 ± 0.001	0.151 ± 0.004	0.028 ± 0.001	0.078 ± 0.003	0.0103 ± 0.0005	0.0654 ± 0.0018	0.0081 ± 0.0003	1.42 ± 0.04	428.8 ± 16.3	0.063 ± 0.003
38	−31.266	58.843	600	1.15 ± 0.03	2.29 ± 0.05	0.24 ± 0.01	0.98 ± 0.04	0.21 ± 0.02	0.070 ± 0.003	0.203 ± 0.005	0.032 ± 0.001	0.175 ± 0.007	0.033 ± 0.001	0.091 ± 0.005	0.0125 ± 0.0006	0.0769 ± 0.0016	0.0098 ± 0.0003	1.54 ± 0.05	525.3 ± 19.7	0.107 ± 0.003
38	−31.266	58.843	700	0.93 ± 0.02	1.78 ± 0.04	0.20 ± 0.00	0.80 ± 0.02	0.24 ± 0.01	0.045 ± 0.001	0.160 ± 0.003	0.025 ± 0.001	0.138 ± 0.003	0.026 ± 0.000	0.074 ± 0.003	0.0095 ± 0.0003	0.0620 ± 0.0013	0.0077 ± 0.0001	1.42 ± 0.03	732.6 ± 20.0	0.080 ± 0.002
38	−31.266	58.843	800	2.19 ± 0.06	5.09 ± 0.15	0.34 ± 0.02	1.19 ± 0.03	0.15 ± 0.01	0.038 ± 0.001	0.148 ± 0.004	0.027 ± 0.002	0.124 ± 0.005	0.023 ± 0.001	0.064 ± 0.004	0.0082 ± 0.0004	0.0529 ± 0.0014	0.0065 ± 0.0002	1.04 ± 0.03	273.0 ± 9.5	0.070 ± 0.004
38	−31.266	58.843	1000	0.90 ± 0.02	1.77 ± 0.04	0.24 ± 0.01	0.97 ± 0.04	0.21 ± 0.01	0.056 ± 0.001	0.208 ± 0.005	0.032 ± 0.002	0.178 ± 0.006	0.033 ± 0.001	0.09 ± 0.004	0.0120 ± 0.0005	0.0751 ± 0.0016	0.0095 ± 0.0003	1.52 ± 0.04	244.6 ± 9.3	0.084 ± 0.003
44	−38.954	59.62	10	0.72 ± 0.02	0.59 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.45 ± 0.02	0.09 ± 0.00	0.025 ± 0.001	0.115 ± 0.004	0.025 ± 0.001	0.129 ± 0.01	0.029 ± 0.001	0.100 ± 0.007	0.0173 ± 0.0012	0.1376 ± 0.0040	0.0208 ± 0.0007	1.91 ± 0.07	115.4 ± 1.2	0.082 ± 0.003
44	−38.954	59.62	20	0.82 ± 0.03	0.48 ± 0.02	0.13 ± 0.01	0.56 ± 0.03	0.10 ± 0.00	0.029 ± 0.001	0.127 ± 0.004	0.021 ± 0.001	0.153 ± 0.008	0.035 ± 0.001	0.123 ± 0.007	0.0209 ± 0.0013	0.1716 ± 0.0036	0.0267 ± 0.0008	2.50 ± 0.08	95.4 ± 1.1	0.082 ± 0.002
44	−38.954	59.62	40	0.55 ± 0.02	0.48 ± 0.02	0.11 ± 0.00	0.44 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.025 ± 0.001	0.101 ± 0.003	0.020 ± 0.001	0.092 ± 0.003	0.019 ± 0.001	0.056 ± 0.002	0.0083 ± 0.0004	0.0571 ± 0.0018	0.0079 ± 0.0003	1.24 ± 0.05	282.4 ± 9.1	0.048 ± 0.001
44	−38.954	59.62	60	0.79 ± 0.03	0.80 ± 0.03	0.11 ± 0.00	0.39 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.02 ± 0.001	0.087 ± 0.003	0.012 ± 0.001	0.075 ± 0.002	0.015 ± 0.000	0.044 ± 0.002	0.0063 ± 0.0003	0.0442 ± 0.0013	0.0055 ± 0.0002	0.79 ± 0.03	287.5 ± 8.5	0.040 ± 0.001
44	−38.954	59.62	80	0.39 ± 0.01	0.91 ± 0.02	0.08 ± 0.00	0.29 ± 0.01	0.06 ± 0.00	0.015 ± 0.000	0.060 ± 0.001	0.008 ± 0.000	0.049 ± 0.002	0.009 ± 0.000	0.028 ± 0.001	0.0038 ± 0.0002	0.0246 ± 0.0006	0.0028 ± 0.0001	0.77 ± 0.02	432.5 ± 8.7	0.042 ± 0.001
44	−38.954	59.62	100	0.46 ± 0.02	0.72 ± 0.03	0.09 ± 0.00	0.34 ± 0.01	0.06 ± 0.00	0.020 ± 0.003	0.065 ± 0.003	0.009 ± 0.001	0.055 ± 0.003	0.011 ± 0.000	0.030 ± 0.002	0.0042 ± 0.0002	0.0272 ± 0.0010	0.0031 ± 0.0002	0.54 ± 0.03	429.0 ± 18.7	0.041 ± 0.002
44	−38.954	59.62	120	0.38 ± 0.01	1.81 ± 0.03	0.08 ± 0.00	0.30 ± 0.01	0.07 ± 0.00	0.015 ± 0.000	0.063 ± 0.001	0.009 ± 0.000	0.054 ± 0.002	0.010 ± 0.000	0.029 ± 0.001	0.0038 ± 0.0002	0.0257 ± 0.0005	0.0027 ± 0.0001	0.50 ± 0.01	436.4 ± 8.2	0.036 ± 0.000
44	−38.954	59.62	140	0.40 ± 0.01	0.61 ± 0.02	0.08 ± 0.00	0.31 ± 0.01	0.07 ± 0.00	0.025 ± 0.001	0.065 ± 0.002	0.008 ± 0.000	0.049 ± 0.002	0.009 ± 0.000	0.026 ± 0.001	0.0034 ± 0.0002	0.0230 ± 0.0007	0.0022 ± 0.0001	0.56 ± 0.02	435.3 ± 12.9	0.034 ± 0.001
44	−38.954	59.62	160	1.74 ± 0.06	3.25 ± 0.12	0.12 ± 0.00	0.40 ± 0.01	0.07 ± 0.00	0.018 ± 0.001	0.078 ± 0.003	n.d.	0.057 ± 0.002	0.011 ± 0.000	0.031 ± 0.002	0.0043 ± 0.0002	0.0260 ± 0.0009	0.0028 ± 0.0001	0.54 ± 0.03	517.9 ± 20.4	0.044 ± 0.001
44	−38.954	59.62	200	0.67 ± 0.01	1.16 ± 0.02	0.14 ± 0.00	0.49 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.018 ± 0.000	0.084 ± 0.002	0.012 ± 0.000	0.064 ± 0.002	0.012 ± 0.000	0.033 ± 0.001	0.0044 ± 0.0002	0.0281 ± 0.0007	0.0031 ± 0.0001	0.58 ± 0.02	663.8 ± 11.8	0.038 ± 0.001
44	−38.954	59.62	300	0.51 ± 0.01	1.08 ± 0.02	0.11 ± 0.00	0.40 ± 0.01	0.08 ± 0.00	0.021 ± 0.000	0.076 ± 0.002	0.012 ± 0.000	0.064 ± 0.001	0.012 ± 0.000	0.034 ± 0.001	0.0044 ± 0.0001	0.0290 ± 0.0006	0.0032 ± 0.0001	0.68 ± 0.02	715.1 ± 14.8	0.045 ± 0.001
44	−38.954	59.62	400	0.50 ± 0.01	0.92 ± 0.02	0.11 ± 0.00	0.40 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.021 ± 0.001	0.083 ± 0.003	0.011 ± 0.000	0.062 ± 0.002	0.012 ± 0.000	0.032 ± 0.001	0.0045 ± 0.0002	0.0268 ± 0.0005	0.0030 ± 0.0001	0.60 ± 0.02	718.7 ± 14.7	0.048 ± 0.001
44	−38.954	59.62	500	0.60 ± 0.02	1.21 ± 0.04	0.13 ± 0.00	0.45 ± 0.01	0.08 ± 0.00	0.026 ± 0.001	0.081 ± 0.002	n.d.	0.066 ± 0.002	0.012 ± 0.000	0.034 ± 0.001	0.0047 ± 0.0003	0.0298 ± 0.0008	0.0031 ± 0.0001	0.65 ± 0.03	643.5 ± 17.8	0.055 ± 0.001
44	−38.954	59.62	600	0.58 ± 0.01	1.15 ± 0.02	0.13 ± 0.00	0.45 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.019 ± 0.000	0.084 ± 0.003	0.014 ± 0.000	0.057 ± 0.002	0.01 ± 0.000	0.028 ± 0.002	0.0038 ± 0.0002	0.0233 ± 0.0005	0.0023 ± 0.0001	0.42 ± 0.01	482.3 ± 9.2	0.055 ± 0.001
44	−38.954	59.62	700	0.47 ± 0.01	0.82 ± 0.02	0.10 ± 0.00	0.34 ± 0.01	0.07 ± 0.00	0.019 ± 0.001	0.067 ± 0.002	0.009 ± 0.000	0.050 ± 0.002	0.009 ± 0.000	0.025 ± 0.001	0.0034 ± 0.0002	0.0208 ± 0.0006	0.0016 ± 0.0001	0.47 ± 0.02	657.9 ± 17.9	0.041 ± 0.001
44	−38.954	59.62	800	0.26 ± 0.01	0.47 ± 0.01	0.06 ± 0.00	0.19 ± 0.01	0.04 ± 0.00	0.010 ± 0.000	0.036 ± 0.001	0.009 ± 0.000	0.028 ± 0.001	0.005 ± 0.000	0.015 ± 0.001	0.0020 ± 0.0002	0.0127 ± 0.0004	0.0010 ± 0.0001	0.20 ± 0.01	484.9 ± 14.6	0.028 ± 0.001
44	−38.954	59.62	1100	0.57 ± 0.01	1.39 ± 0.03	0.12 ± 0.00	0.43 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.016 ± 0.000	0.084 ± 0.004	0.014 ± 0.000	0.064 ± 0.003	0.012 ± 0.000	0.034 ± 0.001	0.0045 ± 0.0003	0.0290 ± 0.0006	0.0027 ± 0.0002	0.49 ± 0.02	282.2 ± 5.9	0.060 ± 0.001
44	−38.954	59.62	1401	0.90 ± 0.03	1.85 ± 0.07	0.14 ± 0.01	0.51 ± 0.02	0.11 ± 0.00	0.046 ± 0.007	0.098 ± 0.004	0.013 ± 0.000	0.078 ± 0.003	0.015 ± 0.001	0.041 ± 0.002	0.0055 ± 0.0002	0.0342 ± 0.0011	0.0035 ± 0.0002	0.74 ± 0.04	296.4 ± 13.9	0.089 ± 0.004
51	−42.013	59.8	10	0.59 ± 0.15	0.41 ± 0.31	0.10 ± 0.05	0.38 ± 0.14	0.08 ± 0.02	0.020 ± 0.005	0.095 ± 0.018	n.d.	0.102 ± 0.019	0.022 ± 0.003	0.077 ± 0.012	0.0129 ± 0.0015	0.1113 ± 0.0070	0.0178 ± 0.0010	1.57 ± 0.21	120.0 ± 13.4	0.057 ± 0.021
51	−42.013	59.8	19	0.42 ± 0.24	0.52 ± 0.5	0.06 ± 0.08	0.21 ± 0.21	0.04 ± 0.03	0.011 ± 0.007	0.047 ± 0.025	0.008 ± 0.004	0.054 ± 0.025	0.012 ± 0.003	0.041 ± 0.014	0.0072 ± 0.0017	0.0567 ± 0.0098	0.0092 ± 0.0014	0.71 ± 0.50	61.4 ± 11.2	0.033 ± 0.041
51	−42.013	59.8	40	0.61 ± 0.14	0.50 ± 0.23	0.10 ± 0.03	0.37 ± 0.09	0.08 ± 0.02	0.020 ± 0.004	0.088 ± 0.013	0.013 ± 0.002	0.085 ± 0.013	0.017 ± 0.002	0.055 ± 0.007	0.0085 ± 0.0007	0.0656 ± 0.0043	0.0097 ± 0.0007	1.16 ± 0.13	166.4 ± 6.9	0.038 ± 0.015
51	−42.013	59.8	60	0.64 ± 0.09	0.49 ± 0.19	0.10 ± 0.02	0.50 ± 0.08	0.08 ± 0.01	0.020 ± 0.003	0.081 ± 0.01	0.012 ± 0.002	0.082 ± 0.009	0.017 ± 0.001	0.050 ± 0.005	0.0079 ± 0.0005	0.0574 ± 0.0030	0.0080 ± 0.0004	1.01 ± 0.08	179.1 ± 3.7	0.049 ± 0.014
51	−42.013	59.8	80	0.65 ± 0.15	1.50 ± 0.32	0.11 ± 0.04	0.42 ± 0.13	0.09 ± 0.02	0.025 ± 0.004	0.084 ± 0.015	0.012 ± 0.002	0.071 ± 0.013	0.013 ± 0.002	0.038 ± 0.007	0.0057 ± 0.0007	0.0391 ± 0.0042	0.0049 ± 0.0005	0.81 ± 0.15	242.6 ± 4.8	0.050 ± 0.018
51	−42.013	59.8	100	0.73 ± 0.20	1.11 ± 0.44	0.13 ± 0.06	0.46 ± 0.19	0.09 ± 0.03	0.022 ± 0.007	0.088 ± 0.021	0.017 ± 0.003	0.072 ± 0.02	0.014 ± 0.003	0.039 ± 0.012	0.0058 ± 0.0013	0.0401 ± 0.0068	0.0052 ± 0.0009	0.83 ± 0.19	298.5 ± 11.9	0.048 ± 0.028
51	−42.013	59.8	120	0.57 ± 0.16	1.39 ± 0.32	0.15 ± 0.05	0.52 ± 0.13	0.10 ± 0.02	0.031 ± 0.005	0.103 ± 0.017	0.014 ± 0.002	0.086 ± 0.015	0.016 ± 0.002	0.043 ± 0.008	0.0058 ± 0.0011	0.0362 ± 0.0062	0.0041 ± 0.0009	0.90 ± 0.17	185.9 ± 14.1	0.062 ± 0.019
51	−42.013	59.8	140	0.76 ± 0.18	1.44 ± 0.35	0.16 ± 0.06	0.55 ± 0.15	0.11 ± 0.02	0.026 ± 0.005	0.106 ± 0.016	0.013 ± 0.003	0.081 ± 0.021	0.015 ± 0.002	0.043 ± 0.009	0.0056 ± 0.0011	0.0383 ± 0.0040	0.0045 ± 0.0005	0.79 ± 0.14	279.4 ± 5.6	0.065 ± 0.028
51	−42.013	59.8	160	0.67 ± 0.02	1.35 ± 0.02	0.15 ± 0.00	0.53 ± 0.01	0.10 ± 0.00	0.025 ± 0.001	0.105 ± 0.004	0.014 ± 0.003	0.075 ± 0.005	0.014 ± 0.001	0.038 ± 0.004	0.0054 ± 0.0008	0.0340 ± 0.0037	0.0037 ± 0.0006	0.72 ± 0.06	261.0 ± 4.9	0.066 ± 0.002
51	−42.013	59.8	180	0.92 ± 0.01	1.83 ± 0.01	0.21 ± 0.00	0.73 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.034 ± 0.000	0.126 ± 0.001	0.017 ± 0.000	0.101 ± 0.002	0.018 ± 0.000	0.052 ± 0.002	0.0067 ± 0.0002	0.0446 ± 0.0008	0.0053 ± 0.0001	0.93 ± 0.01	248.3 ± 1.0	0.088 ± 0.001
51	−42.013	59.8	200	1.10 ± 0.02	2.31 ± 0.02	0.25 ± 0.00	0.89 ± 0.01	0.17 ± 0.00	0.045 ± 0.001	0.201 ± 0.003	0.025 ± 0.001	0.131 ± 0.005	0.024 ± 0.001	0.068 ± 0.003	0.0090 ± 0.0004	0.0576 ± 0.0024	0.0071 ± 0.0004	1.19 ± 0.05	350.5 ± 7.3	0.110 ± 0.001
51	−42.013	59.8	300	1.36 ± 0.02	2.47 ± 0.02	0.14 ± 0.01	0.54 ± 0.02	0.09 ± 0.00	0.029 ± 0.001	0.101 ± 0.008	0.015 ± 0.001	0.086 ± 0.005	0.017 ± 0.001	0.046 ± 0.003	0.0064 ± 0.0004	0.0400 ± 0.0018	0.0049 ± 0.0003	0.92 ± 0.04	462.1 ± 7.2	0.078 ± 0.001
51	−42.013	59.8	400	1.04 ± 0.02	2.11 ± 0.04	0.23 ± 0.01	0.83 ± 0.03	0.17 ± 0.04	0.041 ± 0.001	0.165 ± 0.003	0.021 ± 0.001	0.131 ± 0.003	0.024 ± 0.000	0.067 ± 0.003	0.0091 ± 0.0007	0.0588 ± 0.0013	0.0073 ± 0.0002	1.79 ± 0.03	426.0 ± 10.3	0.087 ± 0.002
51	−42.013	59.8	500	1.06 ± 0.02	2.60 ± 0.03	0.28 ± 0.00	1.03 ± 0.01	0.21 ± 0.00	0.054 ± 0.000	0.192 ± 0.003	0.027 ± 0.001	0.159 ± 0.003	0.029 ± 0.001	0.081 ± 0.003	0.0105 ± 0.0002	0.0669 ± 0.0014	0.0082 ± 0.0002	1.44 ± 0.03	321.8 ± 8.5	0.108 ± 0.001
51	−42.013	59.8	600	0.44 ± 0.02	1.02 ± 0.05	0.10 ± 0.00	0.38 ± 0.02	0.08 ± 0.00	0.025 ± 0.001	0.077 ± 0.003	0.011 ± 0.001	0.065 ± 0.003	0.012 ± 0.000	0.034 ± 0.002	0.0046 ± 0.0003	0.0282 ± 0.0014	0.0029 ± 0.0002	0.93 ± 0.04	225.8 ± 5.7	0.040 ± 0.002
51	−42.013	59.8	700	0.50 ± 0.02	1.17 ± 0.04	0.12 ± 0.01	0.43 ± 0.02	0.08 ± 0.00	0.026 ± 0.001	0.088 ± 0.005	0.012 ± 0.001	0.074 ± 0.004	0.014 ± 0.001	0.040 ± 0.002	0.0057 ± 0.0002	0.0370 ± 0.0014	0.0046 ± 0.0002	0.87 ± 0.03	259.1 ± 8.5	0.050 ± 0.002
51	−42.013	59.8	800	0.74 ± 0.02	2.26 ± 0.04	0.20 ± 0.01	0.73 ± 0.02	0.15 ± 0.00	0.036 ± 0.001	0.143 ± 0.004	0.021 ± 0.001	0.119 ± 0.003	0.022 ± 0.000	0.061 ± 0.002	0.0081 ± 0.0002	0.0511 ± 0.0011	0.0063 ± 0.0001	1.12 ± 0.03	229.5 ± 8.1	0.073 ± 0.002
51	−42.013	59.8	1000	0.53 ± 0.03	1.28 ± 0.05	0.13 ± 0.01	0.48 ± 0.02	0.10 ± 0.00	0.029 ± 0.001	0.095 ± 0.003	0.013 ± 0.001	0.079 ± 0.004	0.014 ± 0.000	0.040 ± 0.002	0.0054 ± 0.0002	0.0334 ± 0.0011	0.0038 ± 0.0002	0.83 ± 0.03	171.6 ± 6.8	0.057 ± 0.002
53	−43.006	59.9	10	4.26 ± 0.04	8.33 ± 0.08	1.18 ± 0.01	3.88 ± 0.05	0.67 ± 0.01	0.152 ± 0.003	0.54 ± 0.022	0.073 ± 0.002	0.426 ± 0.011	0.077 ± 0.002	0.218 ± 0.006	0.0302 ± 0.0007	0.2112 ± 0.0035	0.0295 ± 0.0005	5.38 ± 0.06	334.9 ± 14.2	0.557 ± 0.005
53	−43.006	59.9	20	6.23 ± 0.03	12.58 ± 0.05	1.76 ± 0.00	5.52 ± 0.01	0.90 ± 0.00	0.180 ± 0.003	0.693 ± 0.002	0.095 ± 0.000	0.52 ± 0.002	0.095 ± 0.000	0.272 ± 0.001	0.0388 ± 0.0002	0.2776 ± 0.0008	0.0394 ± 0.0001	6.25 ± 0.02	254.6 ± 8.4	1.145 ± 0.001
53	−43.006	59.9	40	3.42 ± 0.04	5.68 ± 0.08	0.71 ± 0.01	2.36 ± 0.03	0.41 ± 0.01	0.094 ± 0.001	0.317 ± 0.006	0.044 ± 0.001	0.246 ± 0.005	0.044 ± 0.001	0.125 ± 0.003	0.0169 ± 0.0003	0.1175 ± 0.0020	0.0157 ± 0.0003	2.77 ± 0.08	156.7 ± 15.3	0.360 ± 0.003
53	−43.006	59.9	60	3.99 ± 0.02	8.78 ± 0.05	1.04 ± 0.01	3.40 ± 0.02	0.56 ± 0.00	0.125 ± 0.001	0.438 ± 0.008	0.058 ± 0.001	0.321 ± 0.003	0.056 ± 0.001	0.152 ± 0.003	0.0203 ± 0.0003	0.1277 ± 0.0011	0.0167 ± 0.0002	3.36 ± 0.03	149.1 ± 6.3	0.455 ± 0.001
53	−43.006	59.9	80	5.23 ± 0.02	11.36 ± 0.03	1.41 ± 0.00	4.47 ± 0.01	0.73 ± 0.00	0.161 ± 0.001	0.535 ± 0.002	0.067 ± 0.000	0.385 ± 0.002	0.067 ± 0.000	0.180 ± 0.002	0.0243 ± 0.0002	0.1518 ± 0.0010	0.0196 ± 0.0001	4.19 ± 0.04	156.4 ± 7.3	0.648 ± 0.001
53	−43.006	59.9	100	5.45 ± 0.02	11.50 ± 0.04	1.50 ± 0.00	4.76 ± 0.02	0.77 ± 0.00	0.174 ± 0.001	0.581 ± 0.003	0.074 ± 0.001	0.422 ± 0.003	0.075 ± 0.000	0.204 ± 0.002	0.0270 ± 0.0003	0.1774 ± 0.0013	0.0231 ± 0.0002	4.43 ± 0.05	268.5 ± 7.9	0.655 ± 0.002
53	−43.006	59.9	120	4.02 ± 0.02	7.63 ± 0.05	0.97 ± 0.01	3.27 ± 0.02	0.56 ± 0.00	0.130 ± 0.001	0.454 ± 0.003	0.059 ± 0.001	0.341 ± 0.004	0.061 ± 0.000	0.170 ± 0.002	0.0233 ± 0.0002	0.1557 ± 0.0009	0.0212 ± 0.0001	3.71 ± 0.03	303.7 ± 5.6	0.448 ± 0.001
53	−43.006	59.9	140	6.85 ± 0.02	14.59 ± 0.04	1.96 ± 0.00	6.08 ± 0.02	0.93 ± 0.00	0.208 ± 0.001	0.678 ± 0.003	0.086 ± 0.001	0.459 ± 0.003	0.08 ± 0.000	0.221 ± 0.002	0.0283 ± 0.0003	0.1854 ± 0.0013	0.0239 ± 0.0001	5.21 ± 0.03	198.1 ± 5.3	0.963 ± 0.002
64	−46.083	59.07	10	0.16 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.03 ± 0.00	0.09 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.004 ± 0.000	0.019 ± 0.001	0.003 ± 0.000	0.018 ± 0.001	0.004 ± 0.000	0.012 ± 0.001	0.0018 ± 0.0001	0.0155 ± 0.0005	0.0017 ± 0.0001	0.27 ± 0.02	52.4 ± 2.2	0.020 ± 0.002
64	−46.083	59.07	20	0.50 ± 0.02	0.68 ± 0.03	0.06 ± 0.00	0.20 ± 0.01	0.03 ± 0.00	0.006 ± 0.000	0.035 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.031 ± 0.001	0.006 ± 0.000	0.020 ± 0.002	0.0031 ± 0.0002	0.0240 ± 0.0008	0.0027 ± 0.0001	0.27 ± 0.02	112.9 ± 4.7	0.020 ± 0.001
64	−46.083	59.07	40	0.32 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.04 ± 0.00	0.15 ± 0.01	0.03 ± 0.00	0.006 ± 0.000	0.031 ± 0.001	0.004 ± 0.000	0.027 ± 0.001	0.005 ± 0.000	0.016 ± 0.001	0.0022 ± 0.0001	0.0163 ± 0.0007	0.0017 ± 0.0001	0.21 ± 0.01	74.6 ± 2.8	0.019 ± 0.001
64	−46.083	59.07	60	0.39 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.04 ± 0.00	0.15 ± 0.01	0.04 ± 0.00	0.008 ± 0.000	0.029 ± 0.001	0.005 ± 0.000	0.029 ± 0.002	0.006 ± 0.000	0.017 ± 0.002	0.0028 ± 0.0003	0.0174 ± 0.0007	0.0016 ± 0.0001	0.29 ± 0.02	86.3 ± 4.2	0.029 ± 0.003
64	−46.083	59.07	80	0.34 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.05 ± 0.00	0.20 ± 0.01	0.05 ± 0.00	0.010 ± 0.000	0.040 ± 0.003	0.006 ± 0.001	0.036 ± 0.002	0.008 ± 0.001	0.020 ± 0.002	0.0039 ± 0.0004	0.0202 ± 0.0007	0.0000 ± 0.0000	n.d.	138.3 ± 3.6	0.032 ± 0.002
64	−46.083	59.07	100	2.80 ± 0.05	3.98 ± 0.26	0.23 ± 0.00	0.75 ± 0.01	0.06 ± 0.00	0.013 ± 0.000	0.063 ± 0.001	0.008 ± 0.000	0.048 ± 0.001	0.009 ± 0.000	0.027 ± 0.001	0.0034 ± 0.0001	0.0242 ± 0.0005	0.0022 ± 0.0001	0.34 ± 0.01	214.7 ± 4.8	0.034 ± 0.001
64	−46.083	59.07	120	0.65 ± 0.02	1.16 ± 0.03	0.11 ± 0.00	0.38 ± 0.01	0.08 ± 0.00	0.021 ± 0.001	0.080 ± 0.002	0.012 ± 0.000	0.068 ± 0.002	0.013 ± 0.000	0.039 ± 0.002	0.0049 ± 0.0002	0.0339 ± 0.0007	0.0039 ± 0.0001	0.72 ± 0.02	353.8 ± 9.1	0.044 ± 0.001
64	−46.083	59.07	140	0.55 ± 0.02	4.26 ± 0.17	0.11 ± 0.00	0.39 ± 0.02	0.08 ± 0.00	0.020 ± 0.001	0.086 ± 0.004	0.011 ± 0.000	0.068 ± 0.003	0.013 ± 0.000	0.039 ± 0.002	0.0056 ± 0.0003	0.0378 ± 0.0014	0.0046 ± 0.0002	0.65 ± 0.03	400.6 ± 16.2	0.056 ± 0.002
64	−46.083	59.07	160	0.71 ± 0.02	1.39 ± 0.05	0.15 ± 0.01	0.56 ± 0.02	0.12 ± 0.00	0.027 ± 0.001	0.100 ± 0.003	0.016 ± 0.001	0.084 ± 0.003	0.015 ± 0.000	0.042 ± 0.003	0.0060 ± 0.0003	0.0376 ± 0.0013	0.0042 ± 0.0002	0.73 ± 0.03	369.0 ± 13.2	0.066 ± 0.002

Table 2. Continued.

				Particulate Rare Earth Elements, yttrium, barium, and ^{232}Th concentrations and associated error (2σ) in pmol L^{-1}																
Station	Longitude	Latitude	Depth (m)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Ba	Th
64	−46.083	59.07	199	1.22 ± 0.02	2.11 ± 0.04	0.24 ± 0.00	0.95 ± 0.02	0.20 ± 0.01	0.045 ± 0.001	0.170 ± 0.005	0.031 ± 0.001	0.141 ± 0.004	0.027 ± 0.000	0.073 ± 0.003	0.0103 ± 0.0003	0.0635 ± 0.0013	0.0082 ± 0.0002	1.34 ± 0.03	485.7 ± 7.7	0.120 ± 0.002
64	−46.083	59.07	300	1.15 ± 0.05	2.47 ± 0.08	0.26 ± 0.01	0.94 ± 0.04	0.18 ± 0.01	0.046 ± 0.002	0.170 ± 0.005	0.023 ± 0.001	0.139 ± 0.006	0.026 ± 0.001	0.071 ± 0.004	0.0096 ± 0.0005	0.0599 ± 0.0021	0.0072 ± 0.0003	1.66 ± 0.08	369.7 ± 11.7	0.110 ± 0.004
64	−46.083	59.07	400	1.12 ± 0.04	2.68 ± 0.08	0.3 ± 0.01	1.09 ± 0.03	0.21 ± 0.01	0.050 ± 0.001	0.182 ± 0.005	0.025 ± 0.001	0.141 ± 0.004	0.026 ± 0.001	0.071 ± 0.003	0.0094 ± 0.0004	0.0588 ± 0.0018	0.0069 ± 0.0002	1.37 ± 0.05	265.7 ± 8.6	0.125 ± 0.004
64	−46.083	59.07	500	0.60 ± 0.02	1.06 ± 0.03	0.13 ± 0.00	0.45 ± 0.02	0.09 ± 0.00	0.022 ± 0.001	0.084 ± 0.003	0.012 ± 0.001	0.069 ± 0.003	0.013 ± 0.000	0.036 ± 0.002	0.0050 ± 0.0003	0.0304 ± 0.0011	0.0031 ± 0.0002	0.57 ± 0.03	495.7 ± 14.8	0.051 ± 0.002
64	−46.083	59.07	600	0.61 ± 0.02	1.09 ± 0.03	0.13 ± 0.01	0.48 ± 0.02	0.10 ± 0.01	0.000 ± 0000	0.093 ± 0.002	0.011 ± 0.001	0.077 ± 0.007	0.015 ± 0.000	0.036 ± 0.002	0.0061 ± 0.0003	0.0321 ± 0.0017	0.0039 ± 0.0002	0.95 ± 0.03	478.9 ± 18.0	0.065 ± 0.002
64	−46.083	59.07	700	0.47 ± 0.02	1.09 ± 0.03	0.11 ± 0.00	0.39 ± 0.02	0.05 ± 0.00	0.019 ± 0.001	0.075 ± 0.002	0.01 ± 0.001	0.06 ± 0.003	0.011 ± 0.000	0.031 ± 0.002	0.0042 ± 0.0002	0.0252 ± 0.0009	0.0024 ± 0.0001	0.48 ± 0.03	351.2 ± 11.0	0.047 ± 0.002
64	−46.083	59.07	800	0.64 ± 0.01	1.35 ± 0.03	0.15 ± 0.00	0.52 ± 0.01	0.10 ± 0.00	0.025 ± 0.001	0.096 ± 0.002	0.013 ± 0.000	0.078 ± 0.002	0.014 ± 0.000	0.040 ± 0.001	0.0053 ± 0.0003	0.0345 ± 0.0006	0.0038 ± 0.0001	0.71 ± 0.02	619.3 ± 12.6	0.065 ± 0.001
64	−46.083	59.07	900	0.63 ± 0.01	1.45 ± 0.03	0.16 ± 0.00	0.56 ± 0.01	0.11 ± 0.00	0.027 ± 0.001	0.102 ± 0.002	0.014 ± 0.001	0.082 ± 0.002	0.015 ± 0.000	0.041 ± 0.002	0.0054 ± 0.0002	0.0340 ± 0.0007	0.0036 ± 0.0001	0.68 ± 0.02	516.5 ± 10.8	0.065 ± 0.001
64	−46.083	59.07	1000	0.60 ± 0.01	1.19 ± 0.02	0.13 ± 0.00	0.46 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.022 ± 0.001	0.082 ± 0.002	n.d.	0.065 ± 0.002	0.012 ± 0.000	0.034 ± 0.002	0.0045 ± 0.0002	0.0281 ± 0.0007	0.0029 ± 0.0001	0.58 ± 0.02	473.9 ± 8.7	0.055 ± 0.001
69	−48.093	55.84	11	1.10 ± 0.03	1.38 ± 0.04	0.05 ± 0.00	0.16 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.006 ± 0.000	0.024 ± 0.001	0.004 ± 0.000	0.026 ± 0.002	0.006 ± 0.000	0.019 ± 0.001	0.0032 ± 0.0001	0.0255 ± 0.0006	0.0035 ± 0.0001	0.63 ± 0.02	47.0 ± 2.7	0.031 ± 0.002
69	−48.093	55.84	20	1.97 ± 0.04	1.45 ± 0.03	0.13 ± 0.01	0.48 ± 0.02	0.11 ± 0.01	0.026 ± 0.001	0.115 ± 0.004	0.025 ± 0.001	0.126 ± 0.005	0.028 ± 0.001	0.093 ± 0.006	0.0144 ± 0.0007	0.1243 ± 0.0035	0.0183 ± 0.0005	1.67 ± 0.04	172.9 ± 4.4	0.101 ± 0.003
69	−48.093	55.84	41	0.59 ± 0.02	0.87 ± 0.03	0.09 ± 0.00	0.32 ± 0.01	0.06 ± 0.00	0.014 ± 0.001	0.058 ± 0.002	0.008 ± 0.000	0.05 ± 0.002	0.009 ± 0.000	0.029 ± 0.002	0.0039 ± 0.0002	0.0302 ± 0.0010	0.0037 ± 0.0002	0.70 ± 0.03	145.4 ± 5.4	0.050 ± 0.002
69	−48.093	55.84	60	1.06 ± 0.04	1.52 ± 0.04	0.11 ± 0.00	0.39 ± 0.01	0.08 ± 0.00	0.017 ± 0.001	0.068 ± 0.002	0.011 ± 0.000	0.055 ± 0.002	0.011 ± 0.000	0.030 ± 0.002	0.0044 ± 0.0002	0.0295 ± 0.0009	0.0036 ± 0.0001	0.64 ± 0.03	159.6 ± 4.5	0.054 ± 0.002
69	−48.093	55.84	80	0.89 ± 0.04	2.99 ± 0.09	0.18 ± 0.01	0.62 ± 0.02	0.11 ± 0.00	0.026 ± 0.001	0.102 ± 0.004	0.013 ± 0.001	0.08 ± 0.003	0.015 ± 0.000	0.042 ± 0.002	0.0059 ± 0.0003	0.0378 ± 0.0013	0.0046 ± 0.0002	0.86 ± 0.04	291.5 ± 9.3	0.085 ± 0.003
69	−48.093	55.84	100	0.97 ± 0.03	1.59 ± 0.05	0.16 ± 0.01	0.58 ± 0.02	0.11 ± 0.01	0.029 ± 0.001	0.102 ± 0.002	0.016 ± 0.001	0.08 ± 0.007	0.015 ± 0.000	0.044 ± 0.003	0.0060 ± 0.0005	0.0396 ± 0.0011	0.0047 ± 0.0002	0.91 ± 0.03	399.7 ± 16.5	0.091 ± 0.002
69	−48.093	55.84	120	1.13 ± 0.04	1.98 ± 0.07	0.19 ± 0.01	0.67 ± 0.02	0.13 ± 0.00	0.029 ± 0.001	0.108 ± 0.004	0.015 ± 0.001	0.088 ± 0.003	0.016 ± 0.001	0.045 ± 0.002	0.0062 ± 0.0003	0.0402 ± 0.0014	0.0048 ± 0.0002	1.18 ± 0.06	401.3 ± 14.8	0.095 ± 0.003
69	−48.093	55.84	140	1.12 ± 0.02	1.94 ± 0.03	0.20 ± 0.01	0.78 ± 0.03	0.15 ± 0.00	0.035 ± 0.002	0.128 ± 0.007	0.025 ± 0.001	0.099 ± 0.005	0.019 ± 0.000	0.051 ± 0.002	0.0033 ± 0.0002	0.0393 ± 0.0011	0.0008 ± 0.0001	1.12 ± 0.02	437.1 ± 11.5	0.105 ± 0.003
69	−48.093	55.84	200	0.84 ± 0.02	1.56 ± 0.03	0.17 ± 0.00	0.56 ± 0.01	0.10 ± 0.00	0.023 ± 0.001	0.087 ± 0.002	0.011 ± 0.000	0.069 ± 0.002	0.013 ± 0.000	0.035 ± 0.002	0.0047 ± 0.0002	0.0307 ± 0.0006	0.0035 ± 0.0001	0.90 ± 0.02	509.7 ± 11.7	0.076 ± 0.001
69	−48.093	55.84	300	0.75 ± 0.02	1.24 ± 0.03	0.13 ± 0.00	0.49 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.025 ± 0.001	0.081 ± 0.002	0.011 ± 0.000	0.065 ± 0.003	0.012 ± 0.000	0.034 ± 0.002	0.0048 ± 0.0002	0.0304 ± 0.0008	0.0034 ± 0.0001	0.79 ± 0.02	582.6 ± 16.9	0.072 ± 0.002
69	−48.093	55.84	400	0.64 ± 0.02	1.37 ± 0.04	0.15 ± 0.00	0.52 ± 0.02	0.10 ± 0.00	0.024 ± 0.001	0.086 ± 0.003	0.012 ± 0.001	0.065 ± 0.003	0.012 ± 0.000	0.033 ± 0.002	0.0045 ± 0.0003	0.0287 ± 0.0010	0.0030 ± 0.0002	0.82 ± 0.04	542.3 ± 15.2	0.087 ± 0.003
69	−48.093	55.84	502	0.70 ± 0.01	1.32 ± 0.03	0.13 ± 0.00	0.47 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.019 ± 0.001	0.076 ± 0.001	0.010 ± 0.000	0.059 ± 0.002	0.011 ± 0.000	0.032 ± 0.001	0.0042 ± 0.0002	0.0258 ± 0.0010	0.0027 ± 0.0001	0.66 ± 0.01	577.1 ± 13.5	0.064 ± 0.001
69	−48.093	55.84	601	0.70 ± 0.03	1.44 ± 0.04	0.14 ± 0.00	0.49 ± 0.02	0.08 ± 0.00	0.022 ± 0.001	0.078 ± 0.002	0.011 ± 0.000	0.063 ± 0.002	0.012 ± 0.000	0.033 ± 0.002	0.0049 ± 0.0002	0.0294 ± 0.0010	0.0033 ± 0.0001	0.62 ± 0.03	642.9 ± 19.3	0.059 ± 0.002
69	−48.093	55.84	700	0.63 ± 0.01	1.48 ± 0.03	0.15 ± 0.00	0.51 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.021 ± 0.001	0.083 ± 0.002	0.011 ± 0.000	0.066 ± 0.002	0.012 ± 0.000	0.034 ± 0.001	0.0044 ± 0.0002	0.0287 ± 0.0008	0.0030 ± 0.0001	0.81 ± 0.02	637.8 ± 15.5	0.067 ± 0.001
69	−48.093	55.84	802	0.74 ± 0.03	1.70 ± 0.06	0.17 ± 0.01	0.6 ± 0.02	0.10 ± 0.00	0.046 ± 0.003	0.099 ± 0.003	0.013 ± 0.001	0.078 ± 0.003	0.014 ± 0.000	0.040 ± 0.002	0.0053 ± 0.0002	0.0332 ± 0.0010	0.0038 ± 0.0002	0.91 ± 0.04	629.3 ± 19.6	0.082 ± 0.002
69	−48.093	55.84	900	0.83 ± 0.03	1.73 ± 0.07	0.17 ± 0.01	0.59 ± 0.03	0.09 ± 0.01	0.031 ± 0.003	0.091 ± 0.005	0.015 ± 0.001	0.071 ± 0.006	0.013 ± 0.001	0.037 ± 0.003	0.0049 ± 0.0005	0.0308 ± 0.0019	0.0033 ± 0.0002	0.69 ± 0.04	505.1 ± 19.5	0.087 ± 0.034
69	−48.093	55.84	1001	0.62 ± 0.02	1.28 ± 0.04	0.14 ± 0.00	0.46 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.023 ± 0.001	0.076 ± 0.002	0.010 ± 0.000	0.06 ± 0.002	0.011 ± 0.000	0.030 ± 0.002	0.0038 ± 0.0002	0.0247 ± 0.0007	0.0025 ± 0.0001	0.60 ± 0.03	505.5 ± 13.8	0.066 ± 0.002
69	−48.093	55.84	1500	0.82 ± 0.02	2.07 ± 0.05	0.2 ± 0.00	0.71 ± 0.02	0.13 ± 0.00	0.026 ± 0.001	0.103 ± 0.002	0.013 ± 0.001	0.075 ± 0.002	0.013 ± 0.000	0.035 ± 0.001	0.0047 ± 0.0002	0.0297 ± 0.0008	0.0032 ± 0.0001	0.77 ± 0.02	403.5 ± 10.6	0.107 ± 0.002
69	−48.093	55.84	1501	0.74 ± 0.02	1.60 ± 0.03	0.15 ± 0.00	0.52 ± 0.01	0.10 ± 0.00	0.021 ± 0.000	0.098 ± 0.005	0.011 ± 0.000	0.067 ± 0.002	0.012 ± 0.000	0.033 ± 0.002	0.0044 ± 0.0001	0.0278 ± 0.0005	0.0029 ± 0.0001	0.87 ± 0.02	381.9 ± 7.8	0.066 ± 0.001
77	−51.095	52.99	10	1.75 ± 0.05	1.22 ± 0.03	0.16 ± 0.01	0.62 ± 0.02	0.14 ± 0.00	0.029 ± 0.001	0.134 ± 0.004	0.020 ± 0.001	0.131 ± 0.006	0.029 ± 0.001	0.095 ± 0.004	0.0145 ± 0.0007	0.1136 ± 0.0036	0.0166 ± 0.0006	1.23 ± 0.05	102.8 ± 2.6	0.057 ± 0.003
77	−51.095	52.99	20	1.56 ± 0.05	0.78 ± 0.02	0.17 ± 0.01	0.61 ± 0.02	0.14 ± 0.01	0.037 ± 0.001	0.154 ± 0.005	0.023 ± 0.001	0.151 ± 0.007	0.033 ± 0.001	0.110 ± 0.005	0.0171 ± 0.0007	0.1293 ± 0.0038	0.0193 ± 0.0007	1.68 ± 0.07	108.3 ± 3.3	0.059 ± 0.002
77	−51.095	52.99	39	1.66 ± 0.05	1.03 ± 0.03	0.25 ± 0.01	1.06 ± 0.03	0.24 ± 0.01	0.052 ± 0.002	0.258 ± 0.008	0.033 ± 0.001	0.206 ± 0.008	0.040 ± 0.001	0.130 ± 0.006	0.0194 ± 0.0008	0.1573 ± 0.0044	0.0146 ± 0.0008	1.22 ± 0.08	150.4 ± 5.0	0.082 ± 0.005
77	−51.095	52.99	60	1.08 ± 0.03	2.92 ± 0.08	0.20 ± 0.00	0.75 ± 0.02	0.18 ± 0.00	0.038 ± 0.001	0.175 ± 0.005	0.024 ± 0.001	0.149 ± 0.004	0.03 ± 0.001	0.098 ± 0.004	0.0155 ± 0.0005	0.1212 ± 0.0029	0.0204 ± 0.0005	2.01 ± 0.06	258.7 ± 6.6	0.060 ± 0.002
77	−51.095	52.99	80	0.78 ± 0.03	0.99 ± 0.03	0.14 ± 0.01	0.52 ± 0.02	0.11 ± 0.00	0.024 ± 0.001	0.103 ± 0.004	0.014 ± 0.001	0.087 ± 0.004	0.017 ± 0.001	0.055 ± 0.003	0.0080 ± 0.0003	0.0618 ± 0.0021	0.0097 ± 0.0004	0.96 ± 0.05	335.9 ± 11.0	0.059 ± 0.002
77	−51.095	52.99	100	0.92 ± 0.02	1.83 ± 0.04	0.18 ± 0.00	0.62 ± 0.01	0.12 ± 0.00	0.025 ± 0.001	0.102 ± 0.003	0.014 ± 0.000	0.084 ± 0.003	0.016 ± 0.000	0.047 ± 0.002	0.0068 ± 0.0003	0.0488 ± 0.0009	0.0069 ± 0.0002	1.55 ± 0.04	425.4 ± 8.4	0.080 ± 0.002
77	−51.095	52.99	120	1.08 ± 0.03	1.58 ± 0.04	0.17 ± 0.00	0.61 ± 0.02	0.11 ± 0.01	0.024 ± 0.001	0.085 ± 0.002	0.047 ± 0.001	0.071 ± 0.003	0.014 ± 0.000	0.039 ± 0.002	0.0056 ± 0.0004	0.0370 ± 0.0013	0.0043 ± 0.0002	0.56 ± 0.02	347.8 ± 11.3	0.085 ± 0.004
77	−51.095	52.99	140	1.09 ± 0.03	2.14 ± 0.05	0.20 ± 0.01	0.67 ± 0.02	0.12 ± 0.00	0.024 ± 0.001	0.093 ± 0.002	0.013 ± 0.000	0.071 ± 0.002	0.013 ± 0.000	0.038 ± 0.002	0.0052 ± 0.0003	0.0340 ± 0.0007	0.0043 ± 0.0001	0.66 ± 0.02	379.9 ± 9.2	0.105 ± 0.004
77	−51.095	52.99	160	1.00 ± 0.04	1.79 ± 0.07	0.19 ± 0.01	0.66 ± 0.04	0.12 ± 0.01	0.024 ± 0.002	0.096 ± 0.008	0.017 ± 0.001	0.071 ± 0.006	0.013 ± 0.001	0.037 ± 0.003	0.0050 ± 0.0004	0.0319 ± 0.0021	0.0036 ± 0.0003	0.55 ± 0.03	389.0 ± 15.9	0.102 ± 0.006
77	−51.095	52.99	200	1.27 ± 0.04	2.71 ± 0.08	0.26 ± 0.01	0.85 ± 0.02	0.15 ± 0.00	0.031 ± 0.001	0.115 ± 0.003	0.016 ± 0.001	0.084 ± 0.003	0.016 ± 0.000	0.044 ± 0.002	0.0057 ± 0.0003	0.0374 ± 0.0010	0.0044 ± 0.0001	0.76 ± 0.03	453.5 ± 13.4	0.130 ± 0.004
77	−51.095	52.99	300	0.79 ± 0.03	1.74 ± 0.06	0.17 ± 0.01	0.57 ± 0.02	0.10 ± 0.00	0.024 ± 0.001	0.091 ± 0.003	0.011 ± 0.000	0.065 ± 0.002	0.012 ± 0.000	0.034 ± 0.002	0.0044 ± 0.0002	0.0284 ± 0.0009	0.0031 ± 0.0001	0.67 ± 0.03	455.8 ± 15.4	0.087 ± 0.003
77	−51.095	52.99	401	0.72 ± 0.03	1.62 ± 0.04	0.16 ± 0.01	0.55 ± 0.02	0.10 ± 0.00	0.025 ± 0.001	0.110 ± 0.006	0.011 ± 0.000	0.064 ± 0.002	0.012 ± 0.000	0.032 ± 0.002	0.0041 ± 0.0002	0.0270 ± 0.0010	0.0030 ± 0.0002	0.69 ± 0.03	407.0 ± 11.0	0.078 ± 0.003
77	−51.095	52.99	500	1.03 ± 0.02	2.26 ± 0.04	0.22 ± 0.00	0.75 ± 0.01	0.13 ± 0.00	0.038 ± 0.001	0.101 ± 0.002	0.013 ± 0.000	0.078 ± 0.001	0.014 ± 0.000	0.039 ± 0.001	0.0052 ± 0.0002	0.0330 ± 0.0006	0.0036 ± 0.0001	0.89 ± 0.02	491.4 ± 10.0	0.107 ± 0.002
77	−51.095	52.99	601	1.63 ± 0.05	3.65 ± 0.11	0.20 ± 0.01	0.65 ± 0.02	0.12 ± 0.00	0.025 ± 0.001	0.094 ± 0.003	0.012 ± 0.001	0.069 ± 0.002	0.012 ± 0.000	0.034 ± 0.002	0.0048 ± 0.0002	0.0293 ± 0.0009	0.0032 ± 0.0001	0.56 ± 0.02	400.2 ± 11.2	0.086 ± 0.003
77	−51.095	52.99	700	0.99 ± 0.02	2.07 ± 0.05	0.22 ± 0.01	0.71 ± 0.02	0.13 ± 0.00	0.028 ± 0.001	0.111 ± 0.002	0.014 ± 0.000	0.085 ± 0.002	0.016 ± 0.000	0.043 ± 0.001	0.0060 ± 0.0002	0.0370 ± 0.0010	0.0043 ± 0.0001	0.75 ± 0.02	596.9 ± 11.7	0.109 ± 0.003
77	−51.095	52.99	800	0.68 ± 0.02	1.54 ± 0.05	0.17 ± 0.01	0.56 ± 0.02	0.10 ± 0.00	0.024 ± 0.001	0.095 ± 0.003	0.011 ± 0.001	0.061 ± 0.002	0.011 ± 0.000	0.031 ± 0.002	0.0041 ± 0.0002	0.0252 ± 0.0007	0.0026 ± 0.0001	0.51 ± 0.02	490.9 ± 13.8	0.085 ± 0.003
77	−51.095	52.99	901	1.05 ± 0.02	1.92 ± 0.04	0.19 ± 0.00	0.91 ± 0.02	0.17 ± 0.00	0.034 ± 0.000	0.093 ± 0.007	0.013 ± 0.001	0.073 ± 0.002	0.014 ± 0.000	0.037 ± 0.001	0.0049 ± 0.0003	0.0317 ± 0.0008	0.0035 ± 0.0001	0.67 ± 0.02	511.8 ± 14.0	0.085 ± 0.005
77	−51.095	52.99	1002	1.81 ± 0.07	3.97 ± 0.12	0.17 ± 0.01	0.55 ± 0.02	0.09 ± 0.00	0.029 ± 0.001	0.080 ± 0.003	0.013 ± 0.001	0.063 ± 0.002	0.011 ± 0.000	0.032 ± 0.002	0.0044 ± 0.0002	0.0272 ± 0.0010	0.0031 ± 0.0002	0.55 ± 0.03	437.3 ± 13.5	0.084 ± 0.003

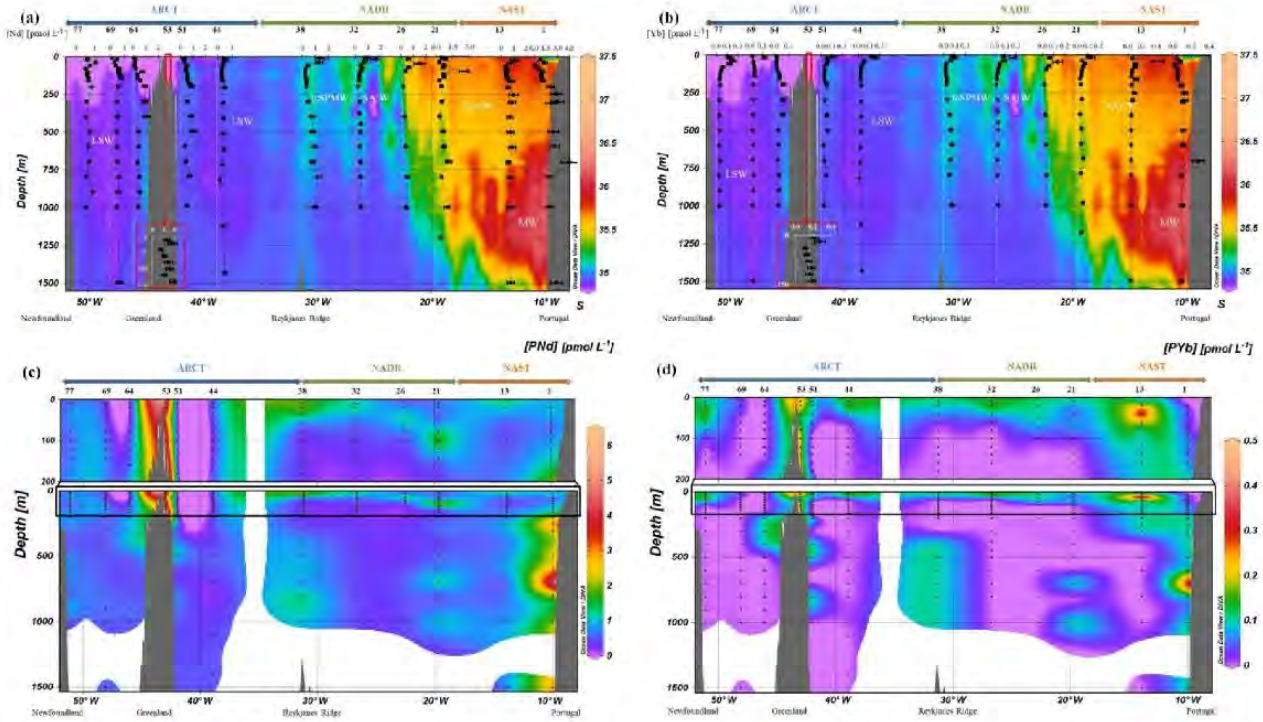


Figure 3. **(a)** Vertical profiles of particulate [Nd] and **(b)** [Yb] concentrations superimposed on salinity (S) measured by CTD at every GEOVIDE station (Lherminier and Sarthou, 2017); in white, the prevailing water masses characterized by a multi-parametric (OMP) analysis as in Fig. 2. At station no. 53, profiles are shifted to the bottom at a lower scale because of the shallow depth of the station. **(c)** Particulate [Nd] and **(d)** [Yb] concentrations interpolated with the DIVA gridding function of Ocean Data View along the section defined in Fig. 1, with a zoom on the first 200 m in **(c, d)**.

3.3 Ytterbium

Distributions of PNd and PYb differed in several ways (Fig. 3). Station nos. 13, 44, and 69 displayed a maximum in subsurface for PYb that was not observed for PNd. In contrast, a local maximum in PNd was identified at 160 m at station nos. 64 and 69 but not for PYb. In the open ocean, at station nos. 21, 26, 32, and 38, concentrations of both elements were higher in the surface layer than below. The highest PYb concentrations were determined in the NADR region, which was the most productive at the time of the cruise (Fonseca-Batista et al., 2019). Concentrations then decreased with depth to become constant, except at station no. 38, where they increased again in the mesopelagic zone (below 300 m). In the ARCT region, surface concentrations of PNd were lower at 100 m than at 250 m, similar to station no. 1, contrasting on this point with the NADR region.

3.4 PYb_N/PNd_N ratios

To highlight a possible fractionation between LREE and HREE, the PYb_N/PNd_N ratio is calculated from concentrations normalized to the Post Archean Australian Shale (PAAS), commonly used for REE normalization, in order to get rid of the natural abundance "zig zag distribution" of the REE (Piper and Bau, 2013). This normalization allows (i) a better diagnostic of the fractionation between PREE and (ii) comparison with patterns in the literature. Results are presented in Fig. 4. The PYb_N/PNd_N ratio varied between 0.2 and 4.5, with an outlier (9) at station no. 13 at 40 m. Lower ratios (<1) were observed along the margins, increasing with the distance from the coast. In the open ocean, except at station no. 38, PYb_N/PNd_N was higher at the surface (>1.4) and decreased in the subsurface layers, ranging between 1 and 1.4. At station no. 38, it was smaller than 1 in the upper 100 m and around 1 below. The lowest PYb_N/PNd_N ratio was determined in the core of the epipelagic zone at station no. 21 at 100 m (Fig. 4), where high concentrations of PLa, PCe, PPr, and PNd (in other words, LREE) were measured. However, for other stations with a similar enrichment, no low PYb_N/PNd_N ratios were observed (stations nos. 21 at 600 m, 32 at 450 m, and 38 at 800 m).

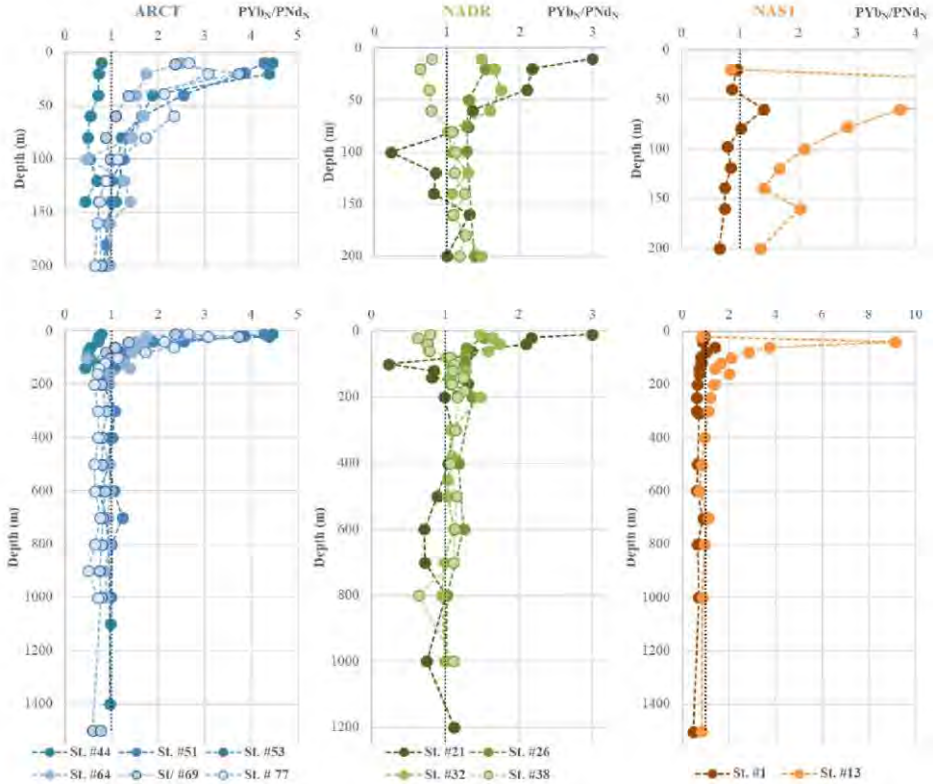


Figure 4. Vertical profiles of PYb/PNd ratios normalized to PAAS in each biogeochemical province (ARCT, NADR, NAST). The upper panels present the first 200 m and the lower panels all the data. The dashed black vertical line in each panel represents a ratio equal to the one of PAAS.

4 Discussion

4.1 Comparison with other studies

Particulate REE data in suspended particles are very scarce in the literature. To our knowledge, for the North Atlantic, only one other set of concentrations was published by Kuss et al. (2001), who measured PREE in samples centrifuged from several m^3 of water at a depth of 7 m, collected along the 20° W meridian between 30 and 60° N. Even though this study is located in a different area of the North Atlantic Ocean, and only in the surface, similarities can be pointed out. Kuss et al. (2001) observed PCe concentrations ranging between 0.2 and 4.9 pmol L^{-1} with higher concentrations close to the margins especially near the Iberian margin, consistent with our data. Their PNd concentrations of ca. 0.5 pmol L^{-1} to the southeast of the NADR are also consistent with ours. The PNd concentrations reported by Tachikawa et al. (1999b) at a station located in a mesotrophic zone of the northeastern tropical Atlantic and directly influenced by Saharan dust (6 to 15 g m^{-2} r^{-1}, Rea, 1994) were almost 2 times higher than those reported here (PNd = 2.6 pmol L^{-1} at 10 m at station M, when PNd <1.4 pmol L^{-1} for GEOVIDE at 10 m; Fig. S5). The same authors measured lower concentrations than ours at the oligotrophic site of their study, where the dust flux was lower than at the mesotrophic site (4–5 g m^{-2} yr^{-1}, Rea, 1994) but higher than that found during the GEOVIDE cruise (2 to 500 ng m^{-3}, Shelley et al., 2017). Interestingly, PCe concentrations measured by these authors are similar to those reported in this study, for both the mesotrophic and oligotrophic sites. The difference of concentrations observed for the other PREE can be due to the fact that particle concentrations are usually higher in the subpolar North Atlantic than in the tropical Atlantic (Gehlen et al., 2006).

4.2 Lithogenic and authigenic PREE fractions

Particulate REE are found in both the lithogenic and authigenic phases of particles. Schematically, particles are often represented with a "lithogenic core" coated by authigenic material (Bayon et al., 2004; Sholkovitz et al., 1994). The "lithogenic core" has an external origin, product of the continental weathering transported by the winds or discharged by the rivers to the continental margins. The authigenic phases are produced in the water column, and particulate

REE present in this phase can result from surface biological activity or scavenging by organic coatings and/or iron and manganese oxides and hydroxides (Bau, 1999; Bau and Koschinsky, 2009; Lam et al., 2015). Traces of the biological absorption can be found in inorganic planktonic tests ($CaCO_3$, Palmer, 1985; Roberts et al., 2012; and BSi, Akagi, 2013) or in biogenic byproducts like barite (Ba_{xs}, Garcia-Solsona et al., 2014; Guichard et al., 1979). The common view is that LREE are more sensitive to oxide phases of Fe and Mn, while HREE, more soluble, could preferentially react with biogenic phases (Akagi, 2013; Bertram and Elderfield, 1992; Grenier et al., 2018; Pham et al., 2019). In the Bering Strait, Akagi et al. (2011) also observed a strong association between particulate HREE and biogenic silica collected in sediment traps. This specific BSi control on HREE behavior is discussed in Sect. 4.6. Distribution coefficients also vary between HREE and LREE with depth and the nature of the particle phases (Schijf et al., 2015).

Thus, differentiating the distribution of REE between the lithogenic and authigenic phases can allow estimation of the fraction implied in scavenging and/or absorption processes by the authigenic phase, while the lithogenic fraction can be used to picture continental inputs. The lithogenic REE fraction could also be estimated using conservative lithogenic tracers such as Al, ^{232}Th, or Ti (e.g., Gourain et al., 2019; Tachikawa et al., 1997). These authors used Al as a lithogenic tracer, while here we chose to use ^{232}Th. Indeed, the lithogenic fractions calculated from particulate Al (PAl) concentrations were often higher than 100 % in surface waters close to the margins, revealing that a fraction of the total PAl is likely in the authigenic phase (Lerner et al., 2018; Van Beueskom et al., 1997). In addition, as Al is more prone to contamination, it was sampled with the clean rosette (Gourain et al., 2019), while ^{232}Th was measured in the same samples as PREE, collected with the standard rosette. The concentration of the lithogenic PREE fraction in particles is calculated by multiplying the ^{232}Th concentration in a given sample by the ratio of the considered REE on ^{232}Th in the upper continental crust (UCC, Rudnick and Gao, 2014, Eq. 1), a value similar to the uniform ^{232}Th concentrations reported by Chase et al. (2001) in marine sediments from cores of the South Atlantic.

$$[\mathrm{REE_{litho}}] = [^{232}\mathrm{Th}] \times \left(\frac{[\mathrm{REE}]}{[^{232}\mathrm{Th}]}\right)_{\mathrm{UCC}} \quad (1)$$

$$\%\mathrm{REE_{litho}} = \frac{[\mathrm{REE_{litho}}]}{[\mathrm{REE}]} \times 100 \quad (2)$$

$$\%\mathrm{REE_{authi}} = 100 - \%\mathrm{REE_{litho}} \quad (3)$$

These PREE lithogenic concentrations are then divided by the total PREE concentrations to obtain the fraction of particulate REE of lithogenic origin (Eq. 1). The authigenic fraction is then obtained by subtracting the lithogenic fraction from 100 % (Eq. 2).

The percentage of lithogenic PNd along the section is represented in Fig. 5. In this figure, we also chose to represent the average value of the lithogenic fractions of the remaining PREE for the PLREE at five selected stations, excepted for PCe because of its distinctive behavior that leads to higher affinity for particles. We also plotted the PHREE at the same stations (nos. 1, 26, 51, 53, and 77). Error bars represent the standard deviation of the resulting averages. These five stations are representative of the three dominant biogeochemical contexts observed along the section: under lithogenic input influence (no. 1, no. 53), dominated by biological activity (no. 26, no. 51), and influenced by both (no. 77). Sometimes, the estimated Nd lithogenic fraction exceeded 100 % (up to 550 % at 20 m at station no. 1 and up to 130 % at 160 m at station no. 13 and at 200 m at station no. 32). This suggests an excess of ^{232}Th in the particles, likely authigenic, or a difference between the adsorption kinetics of ^{232}Th and REE, as reported by Hayes et al. (2015). In these cases, we capped the lithogenic proportion to 100 %. The occurrence of an authigenic fraction of ^{232}Th may lead to a bias in the calculation of the lithogenic contribution and an overestimation of lithogenic contributions cannot be excluded at the surface. However, ^{232}Th remains predominantly lithogenic, and the comparison between the fractions calculated with Al and ^{232}Th provided in Fig. S6 for station nos. 1, 13, 32, 51, and 77 validates the use of ^{232}Th.

4.3 PAAS normalization and REE patterns

The patterns of PAAS-normalized concentrations are represented in Fig. 5 together with the profiles for the same five stations as in Sect. 4.2. For ease of reading, patterns are averaged by depth intervals displaying similar values. Error bars represent the standard deviation of the concentration series. A dissolved REE pattern obtained in the North Atlantic Deep Water at 12° S at 2499 m (Zheng et al., 2016) is also represented, for comparison with a "typical" dissolved seawater pattern, marked by a negative Ce anomaly and a pronounced normalized HREE/LREE positive slope (De Baar et al., 1985; Elderfield, 1988; Elderfield and Greaves, 1982; Tachikawa et al., 1999a). The patterns of other stations are represented in Fig. S7.

The validity of using PAAS for normalization is assessed by the fact that PAAS does not present any significant difference in REE composition between shales and loess from Europe, North America, and China (Rudnick and Gao, 2014), which are potential sources of lithogenic material for Europe and North America. Normalization to atmospheric depositions has been put aside as these inputs were very low during the cruise (Shelley et al., 2017), and the REE patterns of these dusts are not available. In addition, normalization to dusts would not have allowed us to compare our data with the REE patterns in the literature, which commonly uses PAAS to normalize.

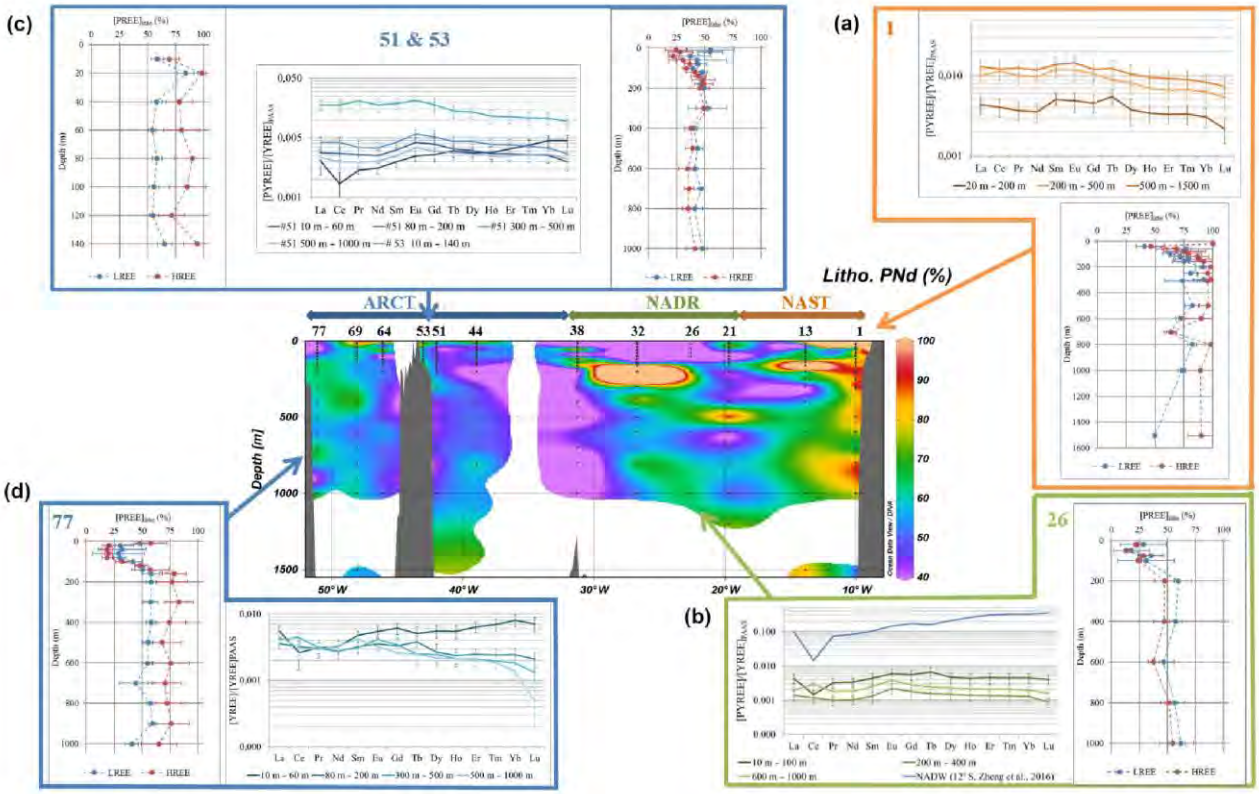


Figure 5. Center: fraction of lithogenic PNd along the GEOVIDE section (in %); side plots: vertical profiles of the lithogenic fraction of LREE (except Ce, blue lines) and HREE (red lines) and PAAS-normalized REE patterns of the total fraction at station nos. **(a)** 1, **(b)** 26, **(c)** 51, and 53 and **(d)** no. 77. Patterns are averaged by depth intervals displaying similar values. Error bars represent the standard deviation of the concentration series. A typical seawater pattern (NADW; 12° S, 2499 m, Zheng et al., 2016) is represented along with patterns of station no. 26 with a blue line.

4.4 Lithogenic supply at the margins

The high PREE concentrations close to the Iberian margin and on the Greenland shelf suggest that particulate material is released by the margins to the water column (Fig. 3 and Table 2), the highest concentrations being measured at station no. 1 (Fig. 5). At these stations, the lithogenic PREE fractions range between 50 % and 100 % (Fig. 3). The relatively flat total PREE patterns displayed at these stations show only a slight enrichment in LREE due to their preferential scavenging compared to the HREE (Fig. 5; Sholkovitz et al., 1994).

High percentages of lithogenic PREE were visible along two isopycnals ($\sigma_0 = 27.05$ and $\sigma_0 = 27.4$) visible from station no. 1 to station no. 32 (in other words beyond the Subpolar Front), spreading over 1700 km from the Iberian margin (Fig. 6). Similar maxima have been reported for lithogenic particulate iron (PFe) and particulate manganese (PMn) by Gourain et al. (2019) (their Fig. 6b).

Above the Greenland shelf, at station no. 53, the fraction of lithogenic PREE was also high (55 % to 86 % for PNd), only slightly lower than at station no. 1, with a median lithogenic contribution of 59 % for PLREE and 83 % for PHREE (Fig. 5). Unlike what was observed at the southeastern end of the GEOVIDE section from station nos. 1 to 26, these lithogenic particles do not spread offshore. Indeed, except at the surface, the lithogenic fraction for LREE was lower than 50 % at station nos. 51 and 64 in the Irminger Sea and in the Labrador Sea, respectively. This can be explained by the circulation: the East Greenland Irminger Current (EGIC) is a strong narrow current bypassing Greenland along its shelf (23.4 ± 1.9 Sv, Daniault et al., 2016), likely preventing exchanges between the Irminger Subpolar Mode Water (IrSBPMW) and waters of the Greenland shelf, transported by the EGCC, which flows parallel to the coast (green and orange arrows around the Greenland southeastern tip in Fig. 1). Our observations are consistent with those of Lacan and Jeandel (2005), who showed that the Nd isotopic signatures (ε_{Nd}) of SPMW transported by the EGIC do not vary significantly along the Greenland shelf. In the same way, the lithogenic influence is moderate at station no. 77, where land–ocean exchanges are reduced due

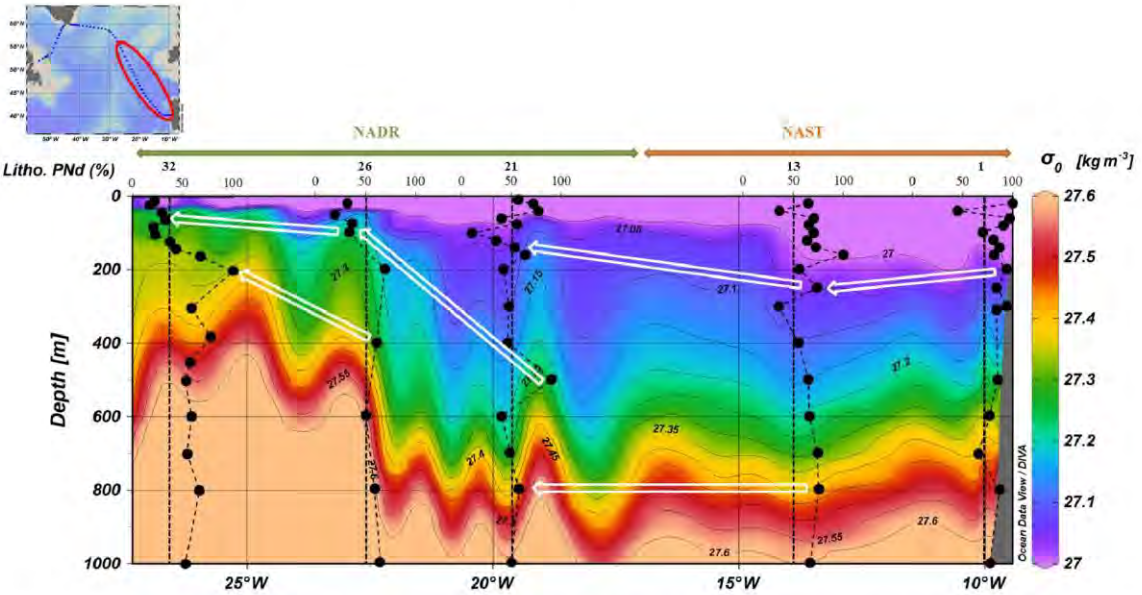


Figure 6. Estimated fraction of lithogenic PNd in the upper 1000 m superimposed on density from station nos. 1 to 32. White arrows follow the high lithogenic fractions spreading along the isopycnals $\sigma_0 = 27.05$ and $\sigma_0 = 27.4$.

to the EGCC (1.5 ± 0.2 Sv, Daniault et al., 2016). While the lithogenic fraction is still relatively high at this station ($50\,\% < \mathrm{REE_{litho}} < 80\,\%$ below 150 m), the fractionated patterns indicate that other processes are at play (Fig. 5), for example, preferential scavenging of LREE on Mn and Fe oxyhydroxides (Bau, 1999) and/or fractionation by diatoms (Akagi et al., 2011). The roughly constant lithogenic contribution around 60 % at station no. 77 indicates that like around Greenland, no nepheloid layers are spreading from the Newfoundland margin, at least at the time of the cruise.

Gourain et al. (2019) reported similar results for lithogenic PFe and PMn fractions estimated during the same cruise. These authors also observed a strong contribution of lithogenic material from the Iberian margin spreading until station no. 32, a lower contribution along the Newfoundland margin, and almost no lithogenic contribution from the slope of the Greenland margin. Using lithogenic PMn as a tracer of sediment resuspension, they estimated that 100 % of PMn originated from sediment resuspension at station no. 1 between 250 m and 1000 m (their Fig. 4). Interestingly, E. Le Roy (Le Roy, 2019) observed an unexpected maximum of ^{227}Ac activity at 500 m at station nos. 1 and 21, indicating the influence of a sediment source, also consistent with the PREE lithogenic fraction. However, at station no. 13, the lithogenic PREE maximum was not found at the same depth as for ^{227}Ac (160 m instead of 200 m). Unfortunately, the different sampling resolutions for PREE and ^{227}Ac did not permit us to further compare data between these tracers except at the surface of station no. 1, where a maximum of ^{227}Ac was consistent with the lithogenic PREE signal.

These highly enriched depths in lithogenic tracers could be due to the formation of intermediate nepheloid layers (INLs) at 250 and 500 m along the Iberian margin, similar to those revealed slightly more north by McCave and Hall (2002). A contribution of the Mediterranean Water (MW) to these high concentrations and lithogenic proportions cannot be excluded, but the lack of data in the core of the MW (1000 to 1500 m, García-Ibáñez et al., 2018) prevented us from concluding further.

A highly energetic process is needed to generate strong resuspension of lithogenic matter. It may result from the friction and energetic excitation of internal waves along the continental slope (Cacchione, 2002). Another possible source is the erosion of the coast by the strong current (from 0.05 to 0.1 m s^{-1}) coming from Gibraltar and flowing northward along the Iberian margin (Gourain et al., 2019; McCave and Hall, 2002; Zunino et al., 2017). A combination of all these dynamic processes generating internal waves north of station no. 1 could have led to strong sediment resuspension and subsequent advection of resulting particles southward by the current.

To sum up, margins can provide significant amounts of particulate lithogenic REE to the ocean that must be considered in the mass balance of REE. Occurrence and magnitude of these inputs depend on the morphology of the margin, the hydrodynamical forcing, and the amount and composition of sediments leading (or not) to the formation of nepheloid layers.

4.5 Rare Earth Element fractionation: Ce anomalies

As briefly mentioned above, Ce presents a unique chemistry among REE, with the coexistence of a trivalent form and a tetravalent form. In seawater, the redox cycles of Ce and Mn are strongly linked (Bau and Dulski, 1996; Elderfield, 1988; Moffett, 1990, 1994). Biotic and abiotic oxidations of Ce have been previously reported. In seawater, the oxidation of Ce^{3+} in CeO_2 is microbially catalyzed and the resulting tetravalent CeO_2 is insoluble, and thus preferentially adsorbed by surface complexes of particles (Byrne and Kim, 1990; Elderfield, 1988; Moffett, 1990, 1994). This pattern of oxidation, which is similar to Mn oxidation, suggests a common mechanism and possible coprecipitation, yet with different kinetics (Moffett, 1990, 1994). Mn oxides can catalyze Ce abiotic oxidation at the surface of particles, leading to an oxidative scavenging of Ce by Mn oxides (Bau, 1999; Bau and Koschinsky, 2009; Byrne and Kim, 1990; De Carlo et al., 1997; Koeppenkastrop and De Carlo, 1992). Also, a Ce enrichment in Fe hydroxides by sequential leaching of ferromanganese crusts has been reported (Bau and Koschinsky, 2009). In contrast, experiments of REE addition during Mn oxide and Fe hydroxide precipitation showed little (Davranche et al., 2004) or no evidence of a preferential Ce scavenging by Fe hydroxides unlike for Mn oxides (De Carlo et al., 1997; Koeppenkastrop and De Carlo, 1992; Ohta and Kawabe, 2001). Therefore, the preferential Ce scavenging onto Fe hydroxides is still under debate. This exceptional behavior among REE results in a Ce depletion in seawater.

Conversely, in particles, this leads to a "symmetrical" Ce enrichment compared to other REE when concentrations are normalized to a lithogenic reference as PAAS (Garcia-Solsona et al., 2014; Tachikawa et al., 1999a). This Ce enrichment is quantified using the Ce anomaly, calculated with the concentrations normalized to PAAS. The expression of Bolhar et al. (2004, Eq. 4) is used in this paper:

$$\frac{\mathrm{Ce}}{\mathrm{Ce}^*} = \frac{[\mathrm{Ce}]}{2 \times [\mathrm{Pr}] - [\mathrm{Nd}]}. \quad (4)$$

This expression uses Pr and Nd concentrations and is preferred to the one using La and Nd concentrations, as La can also present anomalies in seawater (Bau and Dulski, 1996).

In this dataset, most of the Ce/Ce* ratios are greater than one (i.e., positive anomaly). At station nos. 26, 32, 51, and 77 between the surface and ca. 100 m, PCe was depleted compared to other PREE, and $(\mathrm{Ce}/\mathrm{Ce}^*) < 1$. This surface minimum was followed by a pronounced positive anomaly down to 200 m. At deeper depths, the anomaly was relatively higher in the NADR region compared to the NAST and ARCT regions, where they are around 1 when they are ≥ 1.2 in the NADR region (Fig. 7).

In the NADR region, between the surface and 50 m (station nos. 26 and 32) and between 20 and 60 m (station no. 38, which showed a surprising positive anomaly at the surface), the negative PCe anomaly was related to the seawater-like patterns, produced by REE uptake in seawater during formation of biogenic matter (Garcia-Solsona et al., 2014; Tachikawa et al., 1999b): all REE were absorbed from seawater without fractionation. These PCe anomalies were rather constant or showed a slight increase with depth until 50 m or 100 m, depending on the stations. Below, the PCe anomalies increased with depth. These PCe anomaly variations were consistent with the high productivity and export characterizing this area (Lemaitre et al., 2018b). Indeed, if particles were removed faster than Ce is oxidized, the Ce anomaly would have been limited with depth (Moffett, 1990). Two factors could explain the step in Ce/Ce* observed between 50 and 100 m in the NADR: the beginning of remineralization in favor of the release of trivalent REE; and/or a decrease in the particle settling speed, in favor of CeO_2 adsorption from seawater and precipitation of Mn oxides which catalyzed Ce oxidation onto particles. Both factors could act simultaneously. The anomaly became even larger between 200 and 400 m, depending on the profiles, and was constant below 600 m, suggesting an equilibrium between Ce oxidation, trivalent REE desorption, and remineralization processes. The behavior of PCe at station no. 21 was less clear, the profile displaying strong vertical variations (Fig. 7b): an important increase in Ce/Ce* was observed at 40 m depth; then, Ce/Ce* decreased at 200 m to a value similar to the surface one. These sharp variations suggested an influence of lithogenic particles, which was not observed at the other stations. A comparison between PCe lithogenic fractions and the Ce anomaly vertical profiles showed mirror variations: less pronounced PCe anomalies were correlated with higher PCe lithogenic proportions (Fig. S8). This could be explained by advection of quite well preserved lithogenic material with smooth Ce anomaly. This is consistent with the spreading of nepheloid layers from the Iberian margin discussed above.

In the ARCT region, negative anomalies were also determined at the surface, but they were less pronounced than in the NADR region (Fig. 7). The PCe anomalies increased with depth down to 200 m at station nos. 44, 51, 64, and 77 but remained lower than in the NADR region for the same depth range. These profiles could be compared to the profiles of station nos. 26 and 32, with a rather constant PCe anomaly in the first meters that increased after a "critical" depth (here about 40 m versus 100 m in the NADR). The PCe anomaly was then roughly constant below 200 m at station nos. 51, 64, and 69. At station nos. 44 and 77, the anomaly increased below 700 and 1000 m, respectively. The weaker negative anomaly at the surface was consistent with a lower primary production (Lemaitre et al., 2018b). The roughly constant PCe anomaly at depths below 200 m indicated that equilibrium between biotic and abiotic Ce oxidation, adsorption and remineralization of trivalent REE was reached faster in the ARCT region.

At station no. 69, high PCe positive anomalies were observed at the surface, and there was no significant increase in the anomaly with depth. These variations were consistent with the fraction of lithogenic PCe, but not as much as

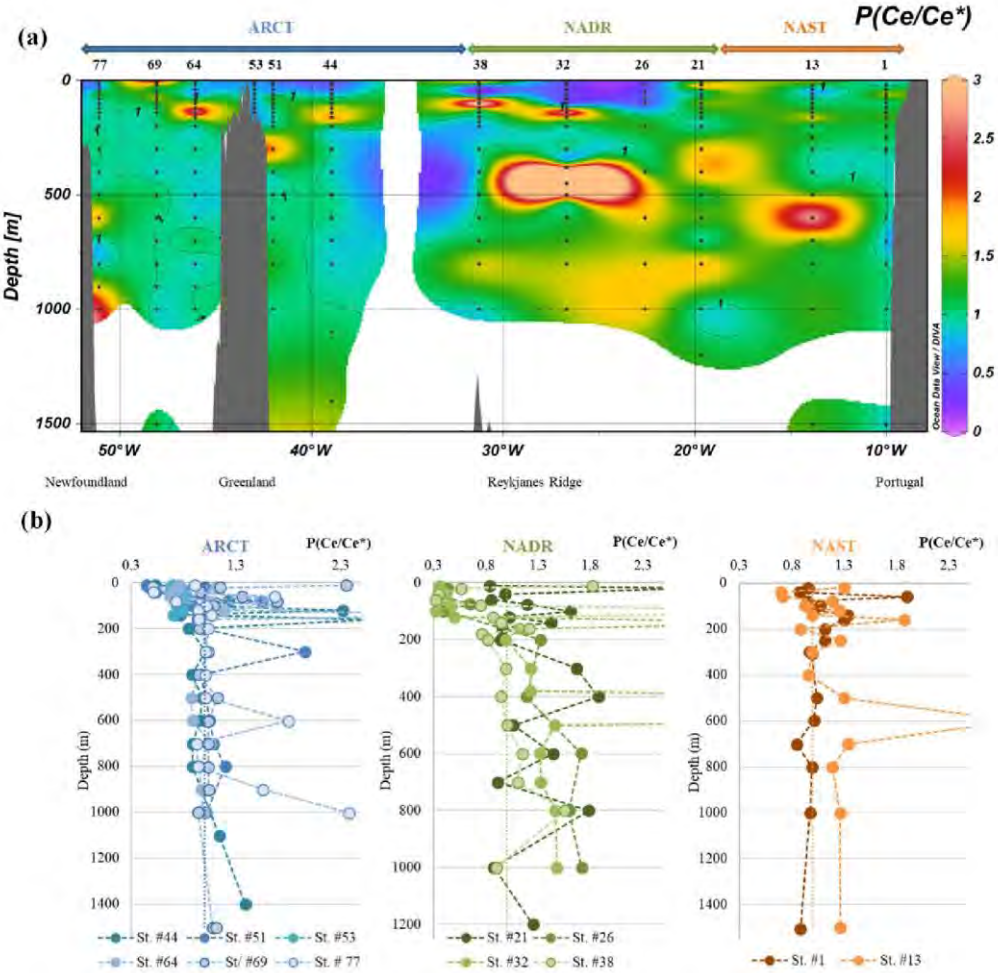


Figure 7. **(a)** Particulate Ce anomaly (Ce/Ce*) along the GEOVIDE section, interpolated with the DIVA gridding function of Ocean Data View and **(b)** Ce/Ce* profiles grouped by biogeochemical provinces (ARCT, NADR, NAST). Panel **(a)** presents the first 200 m and panel **(b)** all the data. Values above 2.5 are not represented. The dashed black vertical line in each panel represents the absence of anomaly (1).

at station no. 21, where the lithogenic fraction was smaller (<60 %, Fig. S8). At this station, the equilibrium between the reactions leading to a PCe enrichment and adsorption-remineralization of all REE was reached at ca. 100 m, which was deeper than at the other stations of the region, suggesting a lower particle flux. At station no. 53, Ce anomaly was roughly constant (around 1), which is consistent with a station dominated by lithogenic inputs.

Four points displayed a Ce/Ce* >3 (station no. 32 at 140 and 450 m, station no. 38 at 100 m, and station no. 64 at 140 m). Although we cannot exclude punctual contamination in Ce during the sampling, we do not have a clear explanation and decided not to consider these data further. They are reported in parentheses in Table 2 and are not included in the figures.

4.6 The influence of biological activity on the PREE distributions

At station nos. 26, 32, 38, and 44, which displayed a seawater-like pattern at the surface, the formation of biogenic matter associated with high particle fluxes could explain the negative Ce anomaly and high PYb_N/PNd_N ratios (>1 and up to 4.5). These patterns were progressively attenuating with depth due to the Ce oxidation discussed in the preceding section. However, the enrichment in HREE could reach 1000 m (Fig. 4), while the negative Ce anomaly was never observed at depths deeper than 100 m. Yet surprisingly, this could indicate that HREE are not fully associated with the soft tissues of the biogenic material. A LREE enrichment was simultaneously observed, consistent with the preferential scavenging of LREE onto solid phases.

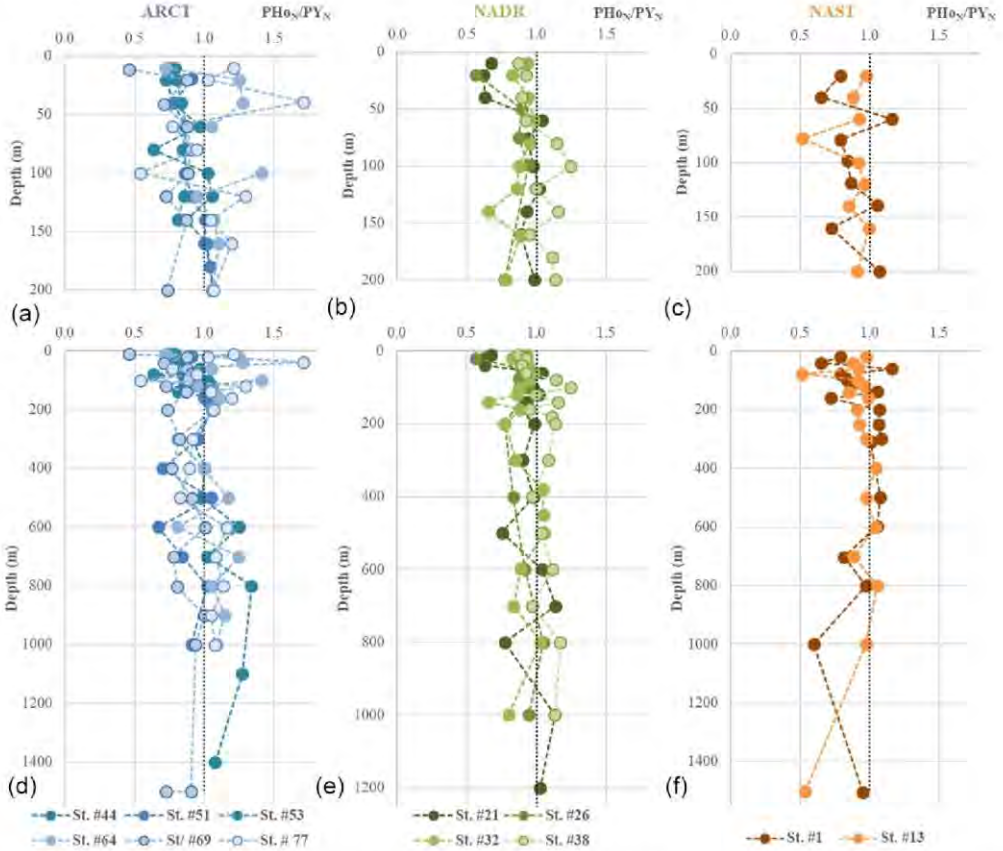


Figure 8. PAAS-normalized PHo/PY profiles grouped by biogeochemical provinces (ARCT, NADR, NAST). **(a)**, **(b)**, and **(c)** present the first 200 m and **(d)**, **(e)**, and **(f)** all the data. The dashed black vertical line in each panel represents the PAAS ratio (1).

When looking more closely at the authigenic phase of these samples, an uncommon enrichment of PHREE was observed, consistent with the total PREE patterns (Figs. 5 and S7). A strong primary production was determined at all these stations (Fonseca-Batista et al., 2019), so the preferential transfer of HREE from the dissolved phase to the authigenic particulate phase likely occurred when the biological stripping was active. This transfer seemed to have been even more important in the ARCT region, leading to more pronounced HREE enrichments, while the strongest bloom was observed in the NADR region. In the ARCT surface waters the PYb_N/PNd_N could reach 4.5, whereas PYb_N/PNd_N never exceeded 3 in the NADR region. In the ARCT region, the bloom was dominated by diatoms, still active at station nos. 51 and 44 and declining at the others (Fonseca-Batista et al., 2019; Lemaitre et al., 2018b). This declining bloom led to a strong export, but high remineralization rates decreased the biological imprint in favor of the lithogenic signature at depth (Fig. 5). Thus, we suspect that biological uptake had a strong effect on the total and authigenic PREE patterns observed during GEOVIDE. A relationship between HREE and biogenic silica (BSi) was suggested by Akagi (2013), following thermodynamic calculations. According to this work, between 40 % and 65 % of REE form a $REE(H_3SiO_4)^{2+}$ could complex with silicic acid in the deep North Atlantic. Complexation of REE with silicates was further confirmed by Patten and Byrne (2017), although these authors estimated a lower complexation constant, and a smaller fraction of silica-complexed REE. In addition, significant correlations were observed between dissolved Si and dissolved HREE by Bertram and Elderfield (1992; western Indian Ocean), Stichel et al. (2012) and Garcia-Solsona et al. (2014, both in the Atlantic sector of the Southern Ocean), Grenier et al. (2018; Kerguelen Islands), and Pham et al. (2019; Solomon Sea). Contrastingly, in other areas, Patten and Byrne (laboratory experiment, 2017, their Fig. 7) and Zheng et al. (tropical South Atlantic, 2016, their Fig. 11) showed that the relationship between $SiOH_4$ and REE was either curvilinear or not significant. In our study, the highest surface authigenic PYb_N/PNd_N ratios were located in the Irminger and Labrador seas, where the highest BSi concentrations of the GEOVIDE section were also measured (Sarthou et al., 2018) (Fig. S9a and b). A correlation between BSi and PHREE concentrations was detected, although it re-

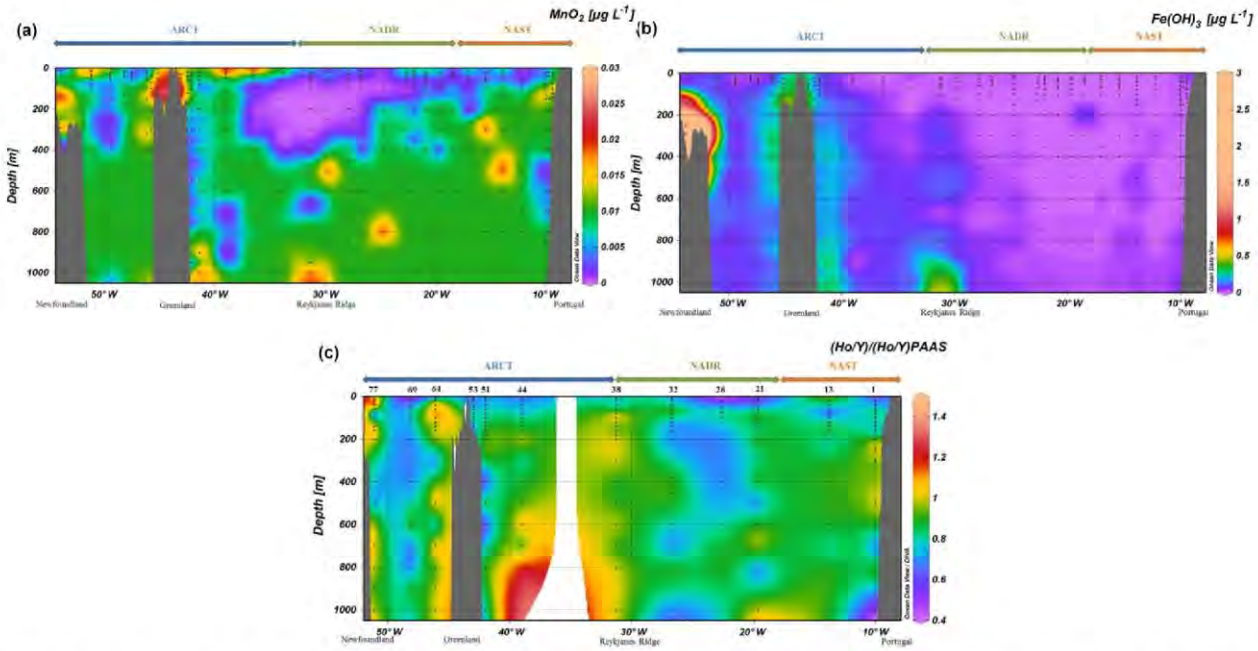


Figure 9. **(a)** MnO_2 and **(b)** $Fe(OH)_3$ concentrations (in $\mu g\,L^{-1}$) calculated with the formula proposed by Lam et al. (2017) using particulate Mn, Fe, and Al concentrations from Gourain et al. (2019). **(c)** PHo/PY normalized to PAAS.

mained weak, the highest correlation coefficient being $R^2 = 0.4$ for Lu. Interestingly, this correlation coefficient increased with the atomic mass number, confirming that BSi has a significant effect on authigenic PHREE distributions, from Tb to Lu, but not on lighter REE (Fig. S9c). These correlations may indicate that in some areas characterized by high diatom blooms, the HREE distributions could be partly linked to the BSi formation, in agreement with Akagi's hypotheses. This relationship would depend on the abundance and the nature of particles (i.e., the occurrence of diatoms) and on the speciation of REE in the dissolved phase (de Baar et al., 2018). Akagi (2013) suggested that silica–REE complexes could be incorporated during frustule formation, but the mechanism underlying this enrichment during diatom blooms still has to be clarified. Linking it to what is known about complexation and adsorption processes of the REE is beyond the scope of this work. In addition, an effective relationship between BSi and PHREE can be blurred by other scavenging processes involving particulate Mn and Fe (hydr)oxides, also known to influence the slope between LREE and HREE.

If diatoms are effectively preferentially incorporating the HREE, the high prevalence of coccolithophorids characterizing the NADR bloom (Lemaitre et al., 2018b) could explain the relatively low HREE enrichment in surface. Besides, patterns flatten with depth to present a quasi-lithogenic signature below 60 m, suggesting that particles with a strong organic signature did not reach this depth at the time of sampling.

4.7 The PAAS-normalized particulate Ho / Y ratio: a proxy of processes independent of the ionic radius

Yttrium (Y) and lanthanide holmium (Ho) are characterized by roughly the same ionic radius and charge, making them "geochemical twins" (Bau, 1999). The PAAS-normalized particulate ratio (PHo_N/PY_N) highlights differences in their distributions and therefore allows identification of radius-independent fractionation processes affecting YREE in seawater. We choose to normalize PHo/PY measured in our particulate samples to the PAAS ratio in order to reveal any relative loss or enrichment compared to continental material (Fig. 8). Because of different electron configurations, Ho is more prone to establishing ionic bounds and thus to being preferentially adsorbed onto (hydr)oxides like $FeOH_3$ and MnO_2. In comparison, Y preferentially establishes covalent bounds, and will be preferentially absorbed compared to Ho (Censi et al., 2007; Bau, 1999; Bau et al., 1995). Along the GEOVIDE section, PHo_N/PY_N ratios varied between 0.4 and 1.5, with most of the values being smaller than 1 (i.e., depleted in Ho compared to PAAS). To assess the influence of $FeOH_3$ and MnO_2 on PHo_N/PY_N distributions, we calculated their concentrations using the formula of Lam et al. (2015) and PMn and PFe data from Gourain et al. (2019). There was no obvious relationship between PHo_N/PY_N and $FeOH_3$ and MnO_2 (Fig. 9). Notably, PHo_N/PY_N ratios were higher when $[Fe(OH)_3] > 10^{-2}\,\mu g\,L^{-1}$ and when MnO_2 content increased. However, the PHo_N/PY_N ratio was low (<0.6)

in the Labrador Sea surface waters (station no. 69), the Irminger Sea (station nos. 44 and 51), and from the surface to 750 m depth in the NADR region (station nos. 21, 26, and 32; Fig. 8). This is consistent with the fact that both these locations are depleted in MnO_2 and $Fe(OH)_3$, leading to a weak adsorption of Ho (Fig. 9). All along the section, low PHo_N/PY_N ratios were observed from the surface to 800 m depth at productive stations (station nos. 21, 26, and 32, $PHo_N/PY_N < 0.9$). This suggested a preferential absorption of Y during the formation of biogenic matter, as reported by Censi et al. (2007). In the NADR region, between 200 and 600 m depth, PCe anomalies were positive (>1), PHREE were enriched, and PHo concentrations were relatively depleted at station nos. 26 and 21 ($PHo_N/PY_N < 1$). The low remineralization rates observed in this area (Lemaitre et al., 2018a) could explain the enrichment of PY concentrations at the surface. At station no. 32, high PHo concentrations between 350 and 600 m depth were concomitant with the largest PCe positive anomaly (>1.2), indicating intensive adsorption processes, leading to an enhanced scavenging of REE.

In the ARCT region, at station no. 69, slightly lower PHo_N/PY_N ratios were observed compared to the other stations of this region (0.5 at the surface, around 0.7 to 0.9 with depth). This station was characterized by a low primary production and the highest remineralization rates of the section (Fonseca-Batista et al., 2019; Lemaitre et al., 2018a, b). This could have led to high adsorption of Ho relative to Y. As Ho is more prone to being released from particles than Y, a lower PHo_N/PY_N ratio was observed. The higher PHo_N/PY_N ratios determined at the other ARCT stations point to scavenging by particles, although the Ce anomaly was lower than in the NADR region.

Although the PHo_N/PY_N ratios were not directly correlated with MnO_2 and $Fe(OH)_3$ estimated concentrations, this ratio was lower when the primary production was high, in agreement with a preferential incorporation of Y into the biogenic matter. The change in PHo_N/PY_N ratios with depth reflects a balance between two processes: the preferential scavenging of Ho by adsorption onto MnO_2 (identified with PCe anomalies) and remineralization.

5 Conclusions

Particulate concentrations of the 14 Rare Earth Elements and ^{232}Th were measured in 200 samples of suspended particles collected in the epipelagic and mesopelagic zones of the subpolar North Atlantic during the GEOVIDE cruise (GEOTRACES GA01) during the late spring–early summer of 2014, providing one of the only available PREE distribution snapshots in the North Atlantic. All PREE concentrations were higher close to the margins, especially at the Iberian margin (station no. 1) and on the Greenland shelf (station no. 53). These high concentrations contrasted with the low concentrations measured in the surface waters of the NADR region (station nos. 26, 32, and 38) and in the Irminger Sea (station no. 44).

The use of ^{232}Th as a lithogenic tracer allowed identification of the lithogenic and authigenic REE fractions. The greatest PREE lithogenic fractions were determined close to the Iberian margin, where 80 % to 100 % of PREE have a lithogenic origin, in particular within two nepheloid layers located at 250 and 500 m depth. These two nepheloid layers extended westward, mostly along isopycnals $\sigma_0 = 27.05$ and $\sigma_0 = 27.4$. This lithogenic signature was still visible at station no. 32, in other words at 1700 km from the margin, due to strong currents and energetic dynamics potentially enhanced by internal waves. Lower lithogenic fractions, between 50 % and 80 % of REE, were determined close to the Newfoundland margin and on the Greenland shelf (station no. 53). No significant lithogenic inputs could be observed far from the Greenland shelf at station nos. 51 and 64. This is due to the strong EGIC current that prevents exchanges between the shelf and the open ocean.

The influence of biological activity on REE scavenging has also been evaluated. In areas of high biological productivity, the authigenic phase of particles was enriched in HREE compared to LREE. These particles also displayed negative PCe anomalies as well as low PHo_N/Y_N ratios, suggesting recently formed particles with a preferential uptake of HREE and Y by absorption. In the NADR region, PCe anomaly and LREE enrichment increased with depth, while the PHo_N/PY_N ratio remained low (<1). Low remineralization rates could maintain low PHo_N/PY_N ratios while promoting exchanges with the dissolved phase. This also led to the building of the PCe anomaly through sorption processes and to PLREE enrichment. In the Labrador Sea, remineralization rates were higher and moderate PCe positive anomalies were observed together with low PHo_N/PY_N ratios ($1 < PCe/Ce^* < 1.2$, $PHo_N/PY_N < 1$). High remineralization rates could have induced an increase in exchanges between particulate and the dissolved pools, leading to a lower number of adsorption sites on the authigenic coatings, and to subsequent lower PCe anomalies. The low PHo_N/PY_N ratios can also be attributed to these reduced exchanges. Thus, our results suggested that the PHo_N/PY_N ratios were less controlled by MnO_2 and $Fe(OH)_3$ than previously proposed but more likely controlled by other processes such as absorption and adsorption that do not involve these two (hydr)oxides.

We also highlighted the importance of biogenic silica for HREE preferential scavenging, shown by a clear increase in the PHREE concentrations in the surface waters of the ARCT region, where a massive diatom bloom occurred. The correlation coefficient between BSi and REE concentrations showed no particular links with the atomic mass number from La to Gd, while it increased from Tb to Lu. This relationship was only observed for PHREE and the underlying mechanisms will have to be investigated in future studies.

Data availability. All data are included in the article in Table 2 and have been submitted to be included in the GEOTRACES Intermediate Data Product 2021 (IDP2021).

Supplement. The supplement related to this article is available online at: https://doi.org/10.5194/bg-17-5539-2020-supplement.

Author contributions. NL did the sampling during the cruise, helped by CJ and HP. NL did the leaching on the PC filters and conducted first Ba measurements. CJ, MB, MG and ML did REE measurements. ML wrote the draft, which was upgraded and corrected by CJ, HP, MG, NL and PL.

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

Acknowledgements. We are thankful to the captain, Gilles Ferrand, and crew of the R/V *Pourquoi Pas?* for their help during the GEOVIDE mission. Geraldine Sarthou, PI of GEOVIDE with Pascale Lherminier (co-author), is acknowledged for her serene management of this long cruise. We would like to give special thanks to Pierre Branellec, Floriane Desprez de Gésincourt, Michel Hamon, Catherine Kermabon, Philippe Le Bot, Stéphane Leizour, Olivier Ménage, Fabien Pérault, and Emmanuel de Saint Léger for their technical expertise and to Catherine Schmechtig for the GEOVIDE database management. We also thank the trace metal clean sampling team.

We thank Aurelie Marquet, Camille Duquenoy, and Jerome Chmeleff for making the (sometimes capricious) HR-ICP-MS operational. Many thanks to Michael Bau for the fruitful discussion we had during the Goldschmidt conference.

We are also deeply grateful to Rob Sherrell and one anonymous reviewer, whose comments helped us to improve this paper.

Financial support. This research has been supported by the French National Research Agency (grant ANR-13-BS06-0014, ANR-12-PDOC-0025-01), the French National Centre for Scientific Research (grant CNRS-LEFE-CYBER), the LabexMER (grant ANR-10-LABX-19), and Ifremer. It was supported in the logistics by DT-INSU and GENAVIR.

Review statement. This paper was edited by Caroline P. Slomp and reviewed by two anonymous referees.

References

Akagi, T.: Rare earth element (REE) – silicic acid complexes in seawater to explain the incorporation of REEs in opal and the "leftover" REEs in surface water: New interpretation of dissolved REE distribution profiles, Geochim. Cosmochim. Ac., 113, 174–192, https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.03.014, 2013.

Akagi, T., Fu, F., Hongo, Y., and Takahashi, K.: Composition of rare earth elements in settling particles collected in the highly productive North Pacific Ocean and Bering Sea: Implications for siliceous-matter dissolution kinetics and formation of two REE-enriched phases, Geochim. Cosmochim. Ac., 75, 4857–4876, https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.06.001, 2011.

Aries, S., Valladon, M., Polvé, M., and Dupré, B.: A Routine Method for Oxide and Hydroxide Interference Corrections in ICP-MS Chemical Analysis of Environmental and Geological Samples, Geostandard. Geoanal. Res., 24, 19–31, https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2000.tb00583.x, 2000.

Bau, M.: Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect, Geochim. Cosmochim. Ac., 63, 67–77, 1999.

Bau, M. and Dulski, P.: Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa, Precambrian Res., 79, 37–55, https://doi.org/10.1016/0301-9268(95)00087-9, 1996.

Bau, M. and Koschinsky, A.: Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts, Geochem. J., 43, 37–47, https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0005, 2009.

Bau, M., Dulski, P., and Moller, P.: Yttrium and Holmium in South Pacific Seawater: Vertical Distribution and Possible Fractionation Mechanisms, Chem. Erde, 55, 1–15, 1995.

Bayon, G., German, C. R., Burton, K. W., Nesbitt, R. W., and Rogers, N.: Sedimentary Fe–Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE, Earth Planet. Sci. Lett., 224, 477–492, https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.05.033, 2004.

Bertram, C. J. and Elderfield, H.: The geochemical balance of the rare earth elements and neodymium isotopes in the oceans, Geochim. Cosmochim. Ac., 57, 1957–1986, 1992.

Bolhar, R., Kamber, B. S., Moorbath, S., Fedo, C. M., and Whitehouse, M. J.: Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures, Earth Planet. Sc. Lett., 222, 43–60, https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.016, 2004.

Byrne, R. H. and Kim, K.-H.: Rare earth element scavenging in seawater, Geochim. Cosmochim. Ac., 54, 2645–2656, https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90002-3, 1990.

Cacchione, D. A.: The Shaping of Continental Slopes by Internal Tides, Science, 296, 724–727, https://doi.org/10.1126/science.1069803, 2002.

Censi, P., Zuddas, P., Larocca, D., Saiano, F., Placenti, F., and Bonanno, A.: Recognition of water masses according to geochemical signatures in the Central Mediterranean sea: Y/Ho ratio and rare earth element behaviour, Chem. Ecol., 23, 139–153, https://doi.org/10.1080/02757540701197879, 2007.

Chase, Z., Anderson, R. F. and Fleisher, M. Q.: Evidence from authigenic uranium for increased productivity of the glacial subantarctic ocean, Paleoceanography, 16, 468–478, https://doi.org/10.1029/2000PA000542, 2001.

Crecelius, E. A.: The solubility of coal fly ash and marine aerosols in seawater, Mar. Chem., 8, 245–250, https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90013-4, 1980.

Daniault, N., Mercier, H., Lherminier, P., Sarafanov, A., Falina, A., Zunino, P., Pérez, F. F., Ríos, A. F., Ferron, B., Huck, T., Thierry,

V., and Gladyshev, S.: The northern North Atlantic Ocean mean circulation in the early 21st century, Prog. Oceanogr., 146, 142–158, https://doi.org/10.1016/j.pocean.2016.06.007, 2016.

Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., and Dia, A.: Impact of humate complexation on the adsorption of REE onto Fe oxyhydroxide, J. Colloid Interf. Sci., 277, 271–279, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.007, 2004.

De Baar, H. J. W., Bacon, M. P., Brewer, P. G., and Bruland, K. W.: Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans, Geochim. Cosmochim. Ac., 49, 1943–1959, https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90089-4, 1985.

de Baar, H. J. W., Bruland, K. W., Schijf, J., van Heuven, S. M. A. C., and Behrens, M. K.: Low cerium among the dissolved rare earth elements in the central North Pacific Ocean, Geochim. Cosmochim. Ac., 236, 5–40, https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.03.003, 2018.

De Carlo, E. H., Wen, X.-Y., and Irving, M.: The Influence of Redox Reactions on the Uptake of Dissolved Ce by Suspended Fe and Mn Oxide Particles, Aquat. Geochem., 3, 357–389, https://doi.org/10.1023/A:1009664626181, 1997.

de Jong, M. F. and de Steur, L.: Strong winter cooling over the Irminger Sea in winter 2014–2015, exceptional deep convection, and the emergence of anomalously low SST: Irminger sea cooling and convection, Geophys. Res. Lett., 43, 7106–7113, https://doi.org/10.1002/2016GL069596, 2016.

Elderfield H.: The oceanic chemistry of the rare-earth elements, Philos. T. R. Soc. Lond. Ser. A, 325, 105–126, 1988.

Elderfield, H. and Greaves, M. J.: The rare earth elements in seawater, Nature, 296, 214–219, https://doi.org/10.1038/296214a0, 1982.

Fonseca-Batista, D., Li, X., Riou, V., Michotey, V., Deman, F., Fripiat, F., Guasco, S., Brion, N., Lemaitre, N., Tonnard, M., Gallinari, M., Planquette, H., Planchon, F., Sarthou, G., Elskens, M., LaRoche, J., Chou, L., and Dehairs, F.: Evidence of high N_2 fixation rates in the temperate northeast Atlantic, Biogeosciences, 16, 999–1017, https://doi.org/10.5194/bg-16-999-2019, 2019.

Fowler, S. W. and Knauer, G. A.: Role of large particles in the transport of elements and organic compounds through the oceanic water column, Prog. Oceanogr., 16, 147–194, https://doi.org/10.1016/0079-6611(86)90032-7, 1986.

García-Ibáñez, M. I., Pardo, P. C., Carracedo, L. I., Mercier, H., Lherminier, P., Ríos, A. F., and Pérez, F. F.: Structure, transports and transformations of the water masses in the Atlantic Subpolar Gyre, Prog. Oceanogr., 135, 18–36, https://doi.org/10.1016/j.pocean.2015.03.009, 2015.

García-Ibáñez, M. I., Pérez, F. F., Lherminier, P., Zunino, P., Mercier, H., and Tréguer, P.: Water mass distributions and transports for the 2014 GEOVIDE cruise in the North Atlantic, Biogeosciences, 15, 2075–2090, https://doi.org/10.5194/bg-15-2075-2018, 2018.

Garcia-Solsona, E., Jeandel, C., Labatut, M., Lacan, F., Vance, D., Chavagnac, V., and Pradoux, C.: Rare earth elements and Nd isotopes tracing water mass mixing and particle-seawater interactions in the SE Atlantic, Geochim. Cosmochim. Ac., 125, 351–372, 2014.

Gehlen, M., Bopp, L., Emprin, N., Aumont, O., Heinze, C., and Ragueneau, O.: Reconciling surface ocean productivity, export fluxes and sediment composition in a global biogeochemical ocean model, Biogeosciences, 3, 521–537, https://doi.org/10.5194/bg-3-521-2006, 2006.

Gourain, A., Planquette, H., Cheize, M., Lemaitre, N., Menzel Barraqueta, J.-L., Shelley, R., Lherminier, P., and Sarthou, G.: Inputs and processes affecting the distribution of particulate iron in the North Atlantic along the GEOVIDE (GEOTRACES GA01) section, Biogeosciences, 16, 1563–1582, https://doi.org/10.5194/bg-16-1563-2019, 2019.

Grenier, M.: Differentiating Lithogenic Supplies, Water Mass Transport, and Biological Processes On and Off the Kerguelen Plateau Using Rare Earth Element Concentrations and Neodymium Isotopic Compositions, Front. Mar. Sci., 5, 426, https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00426, 2018.

Guichard, F., Church, T. M., Treuil, M., and Jaffrezic, H.: Rare earths in barites: distribution and effects on aqueous partitioning, Geochim. Cosmochim. Ac., 43, 983–997, https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90088-7, 1979.

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., and Moran, S. B.: 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, 2015.

Henderson, G. M., Anderson, R. F., Adkins, J., Andersson, P., Boyle, E. A., Cutter, G., de Baar, H., Eisenhauer, A., Frank, M., Francois, R., Orians, K., Gamo, T., German, C., Jenkins, W., Moffett, J., Jeandel, C., Jickells, T., Krishnaswami, S., Mackey, D., Measures, C. I., Moore, J. K., Oschlies, A., Pollard, R., van der Loeff, M. R., Schlitzer, R., Sharma, M., von Damm, K., Zhang, J., Masque, P., and Grp, S. W.: GEOTRACES – An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes, Chemie Der Erde-Geochem., 67, 85–131, https://doi.org/10.1016/j.chemer.2007.02.001, 2007.

Jeandel, C. and Oelkers, E. H.: The influence of terrigenous particulate material dissolution on ocean chemistry and global element cycles, Chem. Geol., 395, 50–66, https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.12.001, 2015.

Jeandel, C., Bishop, J. K., and Zindler, A.: Exchange of neodymium and its isotopes between seawater and small and large particles in the Sargasso Sea, Geochim. Cosmochim. Ac., 59, 535–547, https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)00367-U, 1995.

Jeandel, C., Rutgers van der Loeff, M., Lam, P. J., Roy-Barman, M., Sherrell, R. M., Kretschmer, S., German, C., and Dehairs, F.: What did we learn about ocean particle dynamics in the GEOSECS–JGOFS era?, Prog. Oceanogr., 133, 6–16, https://doi.org/10.1016/j.pocean.2014.12.018, 2015.

Khatiwala, S., Tanhua, T., Mikaloff Fletcher, S., Gerber, M., Doney, S. C., Graven, H. D., Gruber, N., McKinley, G. A., Murata, A., Ríos, A. F., and Sabine, C. L.: Global ocean storage of anthropogenic carbon, Biogeosciences, 10, 2169–2191, https://doi.org/10.5194/bg-10-2169-2013, 2013.

Koeppenkastrop, D. and De Carlo, E. H.: 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, 1992.

Koeppenkastrop, D. and De Carlo, E. H.: Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides, Environ. Sci. Technol., 27, 1796–1802, https://doi.org/10.1021/es00046a006, 1993.

Koeppenkastrop, D., De Carlo, E. H., and Roth, M.: A method to investigate the interaction of rare earth elements in aqueous solution with metal oxides, J. Radioan. Nucl. Chem., 152, 337–346, https://doi.org/10.1007/BF02104687, 1991.

Kuss, J., Garbe-Schönberg, C.-D., and Kremling, K.: Rare earth elements in suspended particulate material of North Atlantic surface waters, Geochim. Cosmochim. Ac., 65, 187–199, https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00518-4, 2001.

Kwon, E. Y., Primeau, F., and Sarmiento, J. L.: The impact of remineralization depth on the air–sea carbon balance, Nat. Geosci., 2, 630–635, https://doi.org/10.1038/ngeo612, 2009.

Lacan, F. and Jeandel, C.: Acquisition of the neodymium isotopic composition of the North Atlantic Deep Water: neodymium isotopic composition, Geochem. Geophy. Geosy., 6, Q12008, https://doi.org/10.1029/2005GC000956, 2005.

Lam, P. J. and Marchal, O.: Insights into Particle Cycling from Thorium and Particle Data, Annu. Rev. Mar. Sci., 7, 159–184, https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010814-015623, 2015.

Lam, P. J., Twining, B. S., Jeandel, C., Roychoudhury, A., Resing, J. A., Santschi, P. H., and Anderson, R. F.: Methods for analyzing the concentration and speciation of major and trace elements in marine particles, Prog. Oceanogr., 133, 32–42, https://doi.org/10.1016/j.pocean.2015.01.005, 2015.

Lam, P. J., Lee, J., Heller, M. I., Mehic, S., Xiang, Y., and Bates, N. R.: Size-fractionated distributions of suspended particle concentration and major phase composition from the U.S. GEOTRACES Eastern Pacific Zonal Transect (GP16), Mar. Chem., 201, 90–107, https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.08.013, 2017.

Lemaitre, N., Planchon, F., Planquette, H., Dehairs, F., Fonseca-Batista, D., Roukaerts, A., Deman, F., Tang, Y., Mariez, C., and Sarthou, G.: High variability of particulate organic carbon export along the North Atlantic GEOTRACES section GA01 as deduced from 234Th fluxes, Biogeosciences, 15, 6417–6437, https://doi.org/10.5194/bg-15-6417-2018, 2018a.

Lemaitre, N., Planquette, H., Sarthou, G., Jacquet, S., García-Ibáñez, M. I., Gourain, A., Cheize, M., Monin, L., André, L., Laha, P., Terryn, H., Dehairs, F., and Dehairs, F.: Particulate barium tracing of significant mesopelagic carbon remineralisation in the North Atlantic, Biogeosciences, 15, 2289–2307, https://doi.org/10.5194/bg-15-2289-2018, 2018b.

Lerner, P., Marchal, O., Lam, P. J., and Solow, A.: Effects of particle composition on thorium scavenging in the North Atlantic, Geochim. Cosmochim. Ac., 233, 115–134, https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.04.035, 2018.

Le Roy, E.: Distribution des radionucléides naturels (^{226}Ra et ^{227}Ac) le long de la section GA01 dans l'Atlantique Nord., Université de Toulouse III – Paul Sabatier, Toulouse, available at: https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-02454460 (last access: 5 May 2020), 2019.

Lherminier, P. and Sarthou, G.: The 2014 Greenland-Portugal GEOVIDE CTDO2 hydrographic and SADCP data (GO-SHIP A25 and GEOTRACES GA01), SEANOE, https://doi.org/10.17882/52153, 2017.

Longhurst, A.: Seasonal cycles of pelagic production and consumption, Prog. Oceanogr., 36, 77–167, https://doi.org/10.1016/0079-6611(95)00015-1, 1995.

McCave, I. and Hall, I.: Turbidity of waters over the Northwest Iberian continental margin, Prog. Oceanogr., 52, 299–313, https://doi.org/10.1016/S0079-6611(02)00012-5, 2002.

Moffett, J. W.: Microbially mediated cerium oxidation in sea water, Nature, 345, 421–423, https://doi.org/10.1038/345421a0, 1990.

Moffett, J. W.: The relationship between cerium and manganese oxidation in the marine environment, Limnol. Oceanogr., 39, 1309–1318, https://doi.org/10.4319/lo.1994.39.6.1309, 1994.

Ohnemus, D. C. and Lam, P. J.: Cycling of lithogenic marine particles in the US GEOTRACES North Atlantic transect, Deep-Sea Res. Pt. II, 116, 283–302, https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.11.019, 2015.

Ohta, A. and Kawabe, I.: REE(III) adsorption onto Mn dioxide (δ-MnO2) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ-MnO2, Geochim. Cosmochim. Ac., 65, 695–703, 2001.

Palmer, M. R.: Rare earth elements in foraminifera tests, Earth Planet. Sc. Lett., 73, 285–298, 1985.

Patten, J. T. and Byrne, R. H.: Assessment of Fe(III) and Eu(III) complexation by silicatein aqueous solutions, Geochim. Cosmochim. Ac., 202, 361–373, https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.12.004, 2017.

Pham, V. Q., Grenier, M., Cravatte, S., Michael, S., Jacquet, S., Belhadj, M., Nachez, Y., Germineaud, C., and Jeandel, C.: Dissolved rare earth elements distribution in the Solomon Sea, Chem. Geol., 524, 11–36, https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.05.012, 2019.

Piper, D. Z. and Bau, M.: Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions, Am. J. Anal. Chem., 4, 69–83, https://doi.org/10.4236/ajac.2013.410A1009, 2013.

Planquette, H. and Sherrell, R. M.: Sampling for particulate trace element determination using water sampling bottles: methodology and comparison to in situ pumps, Limnol. Oceanogr.-Method., 10, 367–388, https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.367, 2012.

Rea, D. K.: The paleoclimatic record provided by eolian deposition in the deep sea: The geologic history of wind, Rev. Geophys., 32, 159–195, https://doi.org/10.1029/93RG03257, 1994.

Reygondeau, G., Guidi, L., Beaugrand, G., Henson, S. A., Koubbi, P., MacKenzie, B. R., Sutton, T. T., Fioroni, M., and Maury, O.: Global biogeochemical provinces of the mesopelagic zone, J. Biogeogr., 45, 500–514, https://doi.org/10.1111/jbi.13149, 2018.

Roberts, N. L., Piotrowski, A. M., Elderfield, H., Eglinton, T. I., and Lomas, M. W.: Rare earth element association with foraminifera, Geochim. Cosmochim. Ac., 94, 57–71, https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.07.009, 2012.

Rudnick, R. L. and Gao, S.: Composition of the Continental Crust, in: Treatise on Geochemistry, Elsevier, 1–51, 2014.

Sanders, R., Henson, S. A., Koski, M., De La Rocha, C. L., Painter, S. C., Poulton, A. J., Riley, J., Salihoglu, B., Visser, A., Yool, A., Bellerby, R., and Martin, A. P.: The Biological Carbon Pump in the North Atlantic, Prog. Oceanogr., 129, 200–218, https://doi.org/10.1016/j.pocean.2014.05.005, 2014.

Sarthou, G., Lherminier, P., Achterberg, E. P., Alonso-Pérez, F., Bucciarelli, E., Boutorh, J., Bouvier, V., Boyle, E. A., Branellec, P., Carracedo, L. I., Casacuberta, N., Castrillejo, M., Cheize, M., Contreira Pereira, L., Cossa, D., Daniault, N., De Saint-Léger, E., Dehairs, F., Deng, F., Desprez de Gésincourt, F., Devesa, J., Foliot, L., Fonseca-Batista, D., Gallinari, M., García-Ibáñez, M. I., Gourain, A., Grossteffan, E., Hamon, M., Heimbürger,

L. E., Henderson, G. M., Jeandel, C., Kermabon, C., Lacan, F., Le Bot, P., Le Goff, M., Le Roy, E., Lefèbvre, A., Leizour, S., Lemaitre, N., Masqué, P., Ménage, O., Menzel Barraqueta, J.-L., Mercier, H., Perault, F., Pérez, F. F., Planquette, H. F., Planchon, F., Roukaerts, A., Sanial, V., Sauzède, R., Schmechtig, C., Shelley, R. U., Stewart, G., Sutton, J. N., Tang, Y., Tisnérat-Laborde, N., Tonnard, M., Tréguer, P., van Beek, P., Zurbrick, C. M., and Zunino, P.: Introduction to the French GEOTRACES North Atlantic Transect (GA01): GEOVIDE cruise, Biogeosciences, 15, 7097–7109, https://doi.org/10.5194/bg-15-7097-2018, 2018.

Schijf, J., Christenson, E. A., and Byrne, R. H.: YREE scavenging in seawater: A new look at an old model, Mar. Chem., 177, 460–471, https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.06.010, 2015.

Schlitzer, R.: Ocean Data View, available at: http://odv.awi.de (last access: 31 October 2020), 2016.

Shelley, R. U., Roca-Martí, M., Castrillejo, M., Sanial, V., Masqué, P., Landing, W. M., van Beek, P., Planquette, H., and Sarthou, G.: Quantification of trace element atmospheric deposition fluxes to the Atlantic Ocean (>40° N; GEOVIDE, GEOTRACES GA01) during spring 2014, Deep-Sea Res. Pt. I, 119, 34–49, https://doi.org/10.1016/j.dsr.2016.11.010, 2017.

Sholkovitz, E. R.: Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water, Earth Planet. Sc. Lett., 114, 77–84, https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90152-L, 1992.

Sholkovitz, E. R. and Schneider, D. L.: Cerium redox cycles and rare earth elements in the Sargasso Sea, Geochim. Cosmochim. Ac., 55, 2737–2743, https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90440-G, 1991.

Sholkovitz, E. R., Landing, W. M., and Lewis, B. L.: Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater, Geochim. Cosmochim. Ac., 58, 1567–1579, https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90559-2, 1994.

Stemmann, L., Gorsky, G., Marty, J.-C., Picheral, M., and Miquel, J.-C.: Four-year study of large-particle vertical distribution (0–1000 m) in the NW Mediterranean in relation to hydrology, phytoplankton, and vertical flux, Deep-Sea Res. Pt. II, 49, 2143–2162, https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00032-2, 2002.

Stichel, T., Frank, M., Rickli, J., and Haley, B. A.: The hafnium and neodymium isotope composition of seawater in the Atlantic sector of the Southern Ocean, Earth Planet. Sc. Lett., 317/318, 282–294, https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.11.025, 2012.

Tachikawa, K., Handel, C., and Dupré, B.: Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in settling particulate material of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site), Deep-Sea Res. Pt. I, 44, 1769–1792, https://doi.org/10.1016/S0967-0637(97)00057-5, 1997.

Tachikawa, K., Jeandel, C., and Roy-Barman, M.: A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs, Earth Planet. Sc. Lett., 170, 433–446, https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00127-2, 1999a.

Tachikawa, K., Jeandel, C., Vangriesheim, A., and Dupré, B.: Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in suspended particles of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site), Deep-Sea Res. Pt. I, 46, 733–755, https://doi.org/10.1016/S0967-0637(98)00089-2, 1999b.

Tonnard, M., Planquette, H., Bowie, A. R., van der Merwe, P., Gallinari, M., Desprez de Gésincourt, F., Germain, Y., Gourain, A., Benetti, M., Reverdin, G., Tréguer, P., Boutorh, J., Cheize, M., Lacan, F., Menzel Barraqueta, J.-L., Pereira-Contreira, L., Shelley, R., Lherminier, P., and Sarthou, G.: Dissolved iron in the North Atlantic Ocean and Labrador Sea along the GEOVIDE section (GEOTRACES section GA01), Biogeosciences, 17, 917–943, https://doi.org/10.5194/bg-17-917-2020, 2020.

Trull, T. W. and Armand, L.: Insights into Southern Ocean carbon export from the C of particles and dissolved inorganic carbon during the SOIREE iron release experiment, Deep-Sea Res., 48, 2655–2680, 2001.

Turekian, K. K.: The fate of metals in the oceans, Geochim. Cosmochim. Ac., 41, 1139–1144, https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90109-0, 1977.

Van Beueskom, J. E. E., Van Bennekom, A. J., Tréguer, P., and Morvan, J.: Aluminium and silicic acid in water and sediments of the Enderby and Crozet Basins, Deep-Sea Res. Pt II, 44, 987–1003, https://doi.org/10.1016/S0967-0645(96)00105-1, 1997.

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., and Yang, J.: GEOTRACES intercalibration of neodymium isotopes and rare earth element concentrations in seawater and suspended particles, Part 1: reproducibility of results for the international intercomparison: Intercalibration of Seawater Nd Isotopes, Limnol. Oceanogr. Method., 10, 234–251, https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.234, 2012.

Yeghicheyan, D., Bossy, C., Bouhnik Le Coz, M., Douchet, C., Granier, G., Heimburger, A., Lacan, F., Lanzanova, A., Rousseau, T. C. C., Seidel, J.-L., Tharaud, M., Candaudap, F., Chmeleff, J., Cloquet, C., Delpoux, S., Labatut, M., Losno, R., Pradoux, C., Sivry, Y., and Sonke, J. E.: A Compilation of Silicon, Rare Earth Element and Twenty-One other Trace Element Concentrations in the Natural River Water Reference Material SLRS-5 (NRC-CNRC), Geostand. Geoanal. Res., 37, 449–467, https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2013.00232.x, 2013.

Zheng, X.-Y., Plancherel, Y., Saito, M. A., Scott, P. M., and Henderson, G. M.: Rare earth elements (REEs) in the tropical South Atlantic and quantitative deconvolution of their nonconservative behavior, Geochim. Cosmochim. Ac., 177, 217–237, https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.01.018, 2016.

Zunino, P., Lherminier, P., Mercier, H., Daniault, N., García-Ibáñez, M. I., and Pérez, F. F.: The GEOVIDE cruise in May–June 2014 reveals an intense Meridional Overturning Circulation over a cold and fresh subpolar North Atlantic, Biogeosciences, 14, 5323–5342, https://doi.org/10.5194/bg-14-5323-2017, 2017.

Supplement of Biogeosciences, 17, 5539–5561, 2020
https://doi.org/10.5194/bg-17-5539-2020-supplement
© Author(s) 2020. This work is distributed under
the Creative Commons Attribution 4.0 License.

Supplement of

Particulate rare earth element behavior in the North Atlantic (GEOVIDE cruise)

Marion Lagarde et al.

Correspondence to: Marion Lagarde (marion.lagarde@legos.obs-mip.fr)

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

Particulate Rare Earth Element behavior in the North Atlantic (GEOVIDE cruise): supplementary material

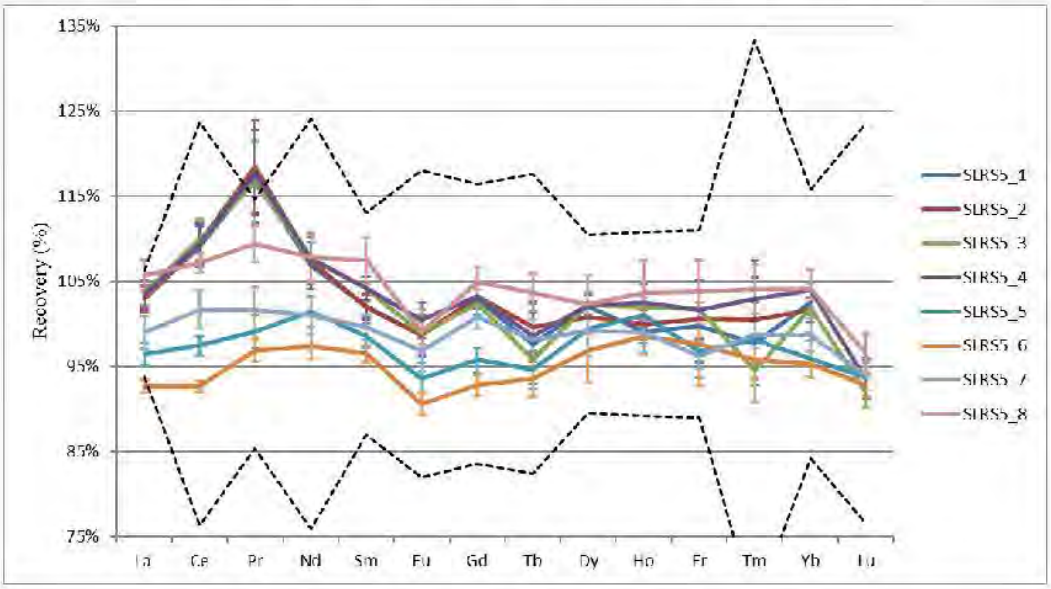


Figure S1: Percentage of recovery of the CRM SLRS-5 analyzed concomitantly with the samples of the study. The dotted lines bracket the consensual range from (Yeghicheyan et al., 2013).

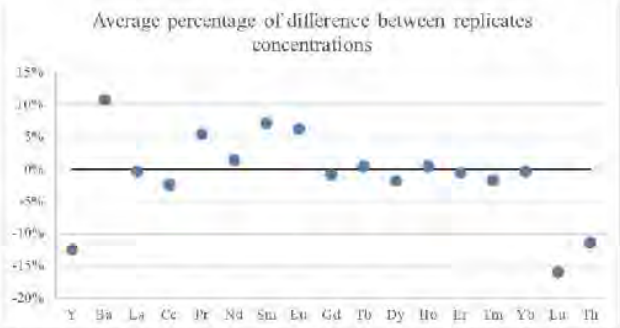


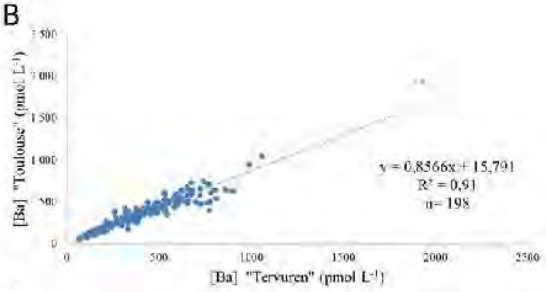
Figure S2: Average percentage of difference between concentrations measured two times in the same sample, per element, n=23.

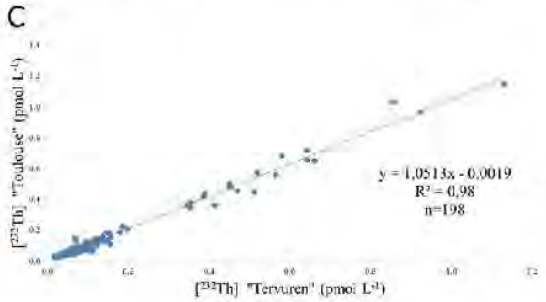
Source of error	Determination	Mean % of the concentration
Volume of leachate	2sd calculated on the weight of all archive volume after 13 mL of HNO_3 0.32 M were added	0.6%
Volume taken for ICP-MS analysis	Average 2sd calculated on weight replicates for a sample	0.005%
ICP-MS measurement	2sd calculated on 5 spectra measured for a sample	3.3%

Figure S3: Averaged error on concentration ratio for each source of error

A

Sampling system	Leaching	Element	Place of measurement
GO-FLO bottles	HNO3 + HF 4h at 130°C	Ba	Brest
		Y	Brest
Niskin bottle	HCl + HNO3 + HF overnight at 90°C	Ba	Tervuren and Toulouse
		Th	Tervuren and Toulouse
		Y	Toulouse





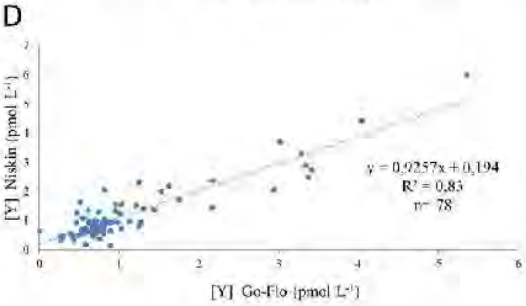


Figure S4: A. Summary of the differences between sampling systems and analytical protocols. B. Comparisons of Ba concentrations (pmol L^{-1}) measured in the same samples at Tervuren and at Toulouse. and C. Comparisons of ^{232}Th concentrations (pmol L^{-1}) measured in the same samples at Tervuren and at Toulouse. D. Comparison of Y concentrations in particles collected with Niskin bottles analyzed in Toulouse and GO-FLO bottles analyzed in LEMAR.

Reference	Location	Sampling method	Nd (pmol L^{-1})	Ce (pmol L^{-1})	Yb (pmol L^{-1})
Kuss et al. (2001)	Along the 20°W meridian between 30°N and 60°N	Samples pumped and centrifuged from several m^3 of water at a depth of 7 m (n=24)	0.17 to 2.16 Average 0.67	0.2 to 4.9 Average 0.82	0.03 to 0.47 Average 0.13
Tachikawa et al. (1999)	Tropical northeastern Atlantic (20°N, 18-31°W)	*In-situ* pumps at 3 stations (an eutrophic (E), a mesotrophic (M) and an oligotrophic (O) sites), filtration of 30 to 995 L	E: 0.7 to 10.5 M: 0.3 to 2.6 O: 0.1 to 0.5	E: 2.5 to 24.6 M: 1.0 to 5.5 O: 0.4 to 1.1	E: 0.04 to 0.5 M: 0.02 to 0.09 O: 0.05 to 0.03
This study	Subpolar North Atlantic (40-60°N, 10-55°W)	Niskin bottles	0.1 to 6.1	0.2 to 16.3	0.01 to 0.50

Figure S5: Comparison of PREE available data in the North Atlantic, including this publication. Data from (Kuss et al., 2001; Tachikawa et al., 1999)

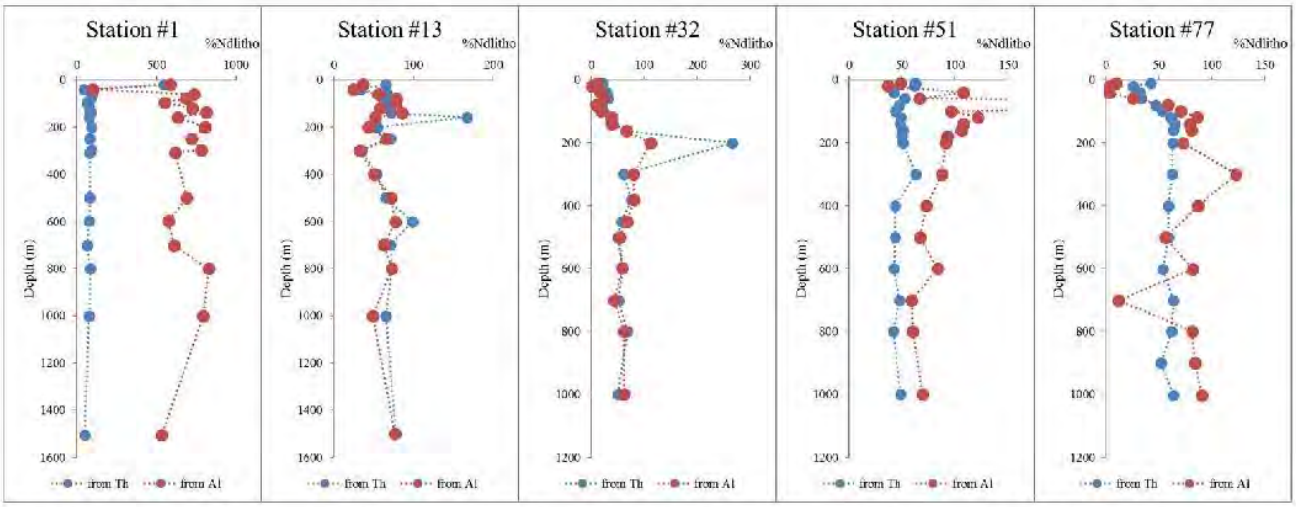
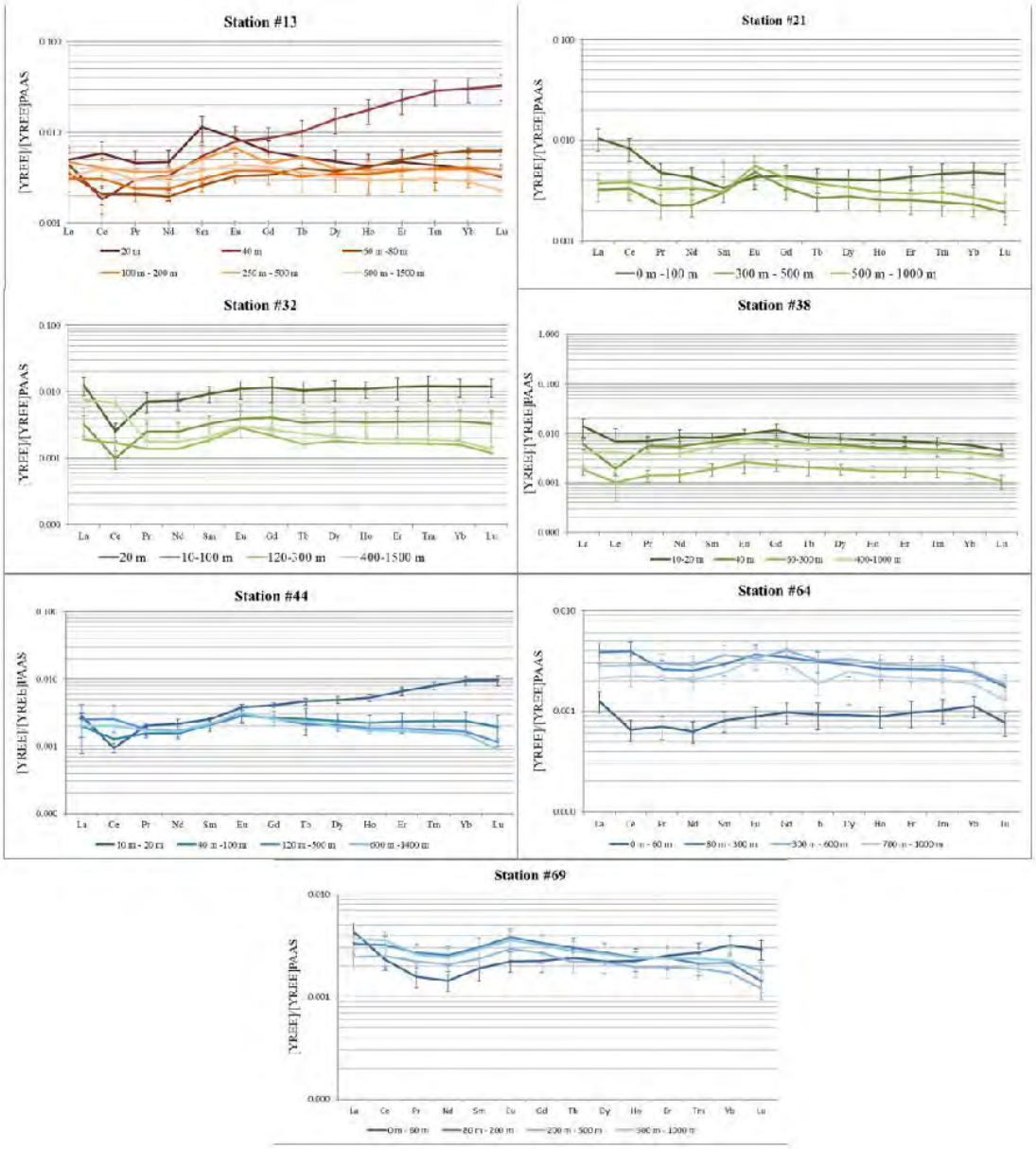


Fig. S6 Comparison of lithogenic fractions calculated from ^{232}Th (in blue) and Al at different stations (in red, data from (Gourain et al., 2019)

A


Station #13
[YREE]/[YREE]PAAS
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
20 m
40 m
50 m -80 m
100 m - 200 m
250 m - 500 m
500 m - 1500 m
Station #21
[YREE]/[YREE]PAAS
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
0 m -100 m
300 m - 500 m
500 m - 1000 m
Station #32
[YREE]/[YREE]PAAS
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
20 m
10-100 m
120-300 m
400-1500 m
Station #38
[YREE]/[YREE]PAAS
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
10-20 m
40 m
50-300 m
400-1000 m
Station #44
[YREE]/[YREE]PAAS
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
10 m - 20 m
40 m -100 m
120 m - 500 m
600 m -1400 m
Station #64
[YREE]/[YREE]PAAS
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
0 m - 60 m
80 m - 300 m
300 m - 600 m
700 m - 1000 m
Station #69
[YREE]/[YREE]PAAS
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
0m - 50 m
80 m - 200 m
250 m - 500 m
500 m - 1000 m

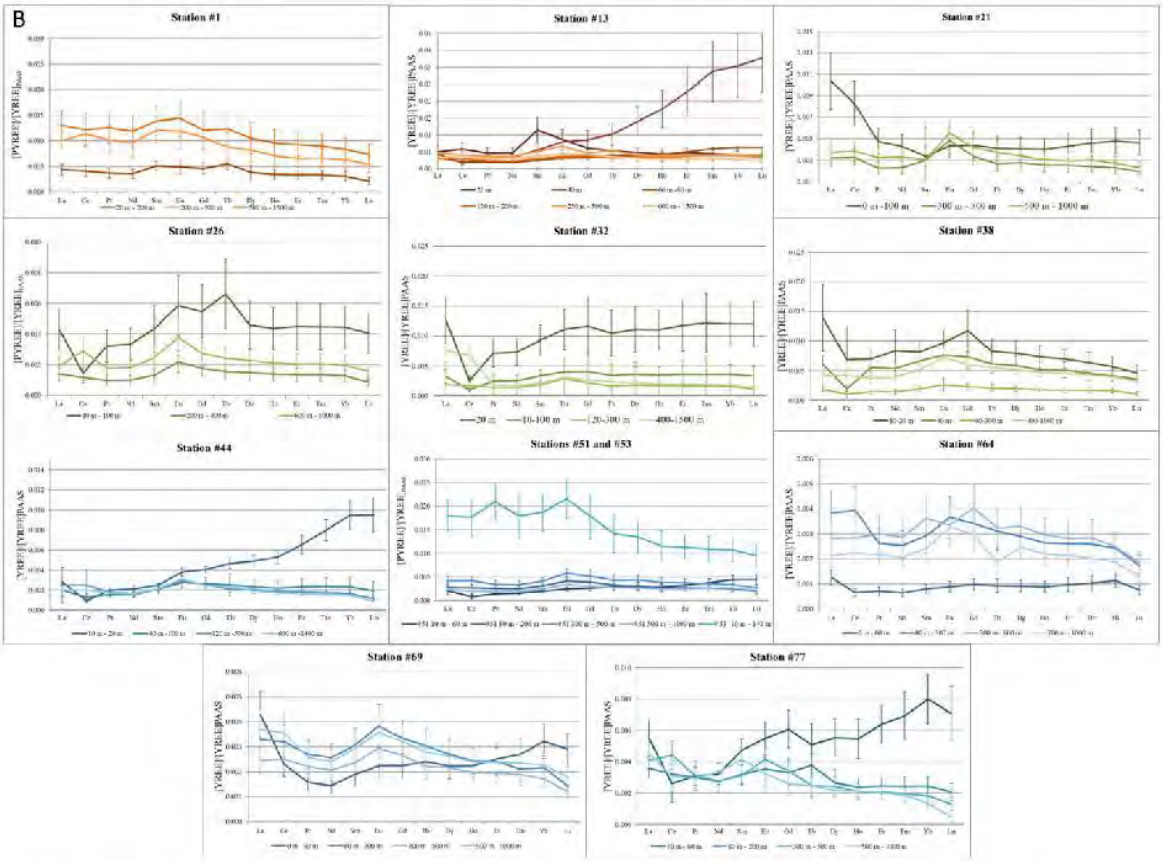


Figure S7: A. PAAS-normalized REE patterns of the total fraction, averaged at several depths and depth layers, at stations #13, #21, #32, #38, #44, #64 and #69 and B. REE patterns averaged at several depths and depth layers at all stations.

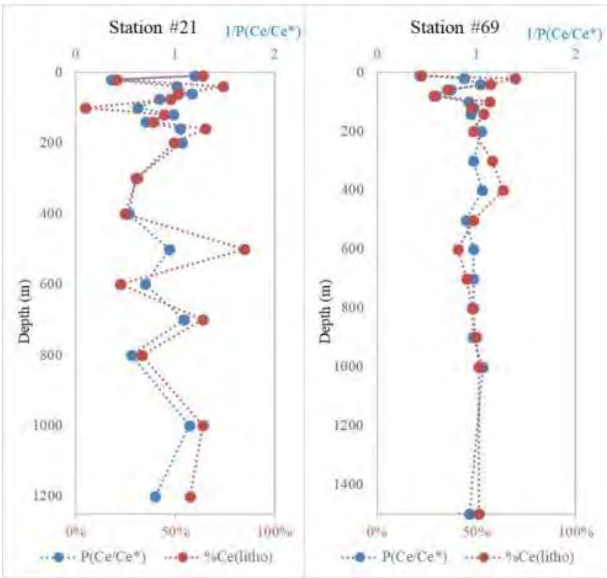


Figure S8: Vertical profiles of 1/PCe anomalies and Ce lithogenic contributions (in %)at stations #21 and #69.

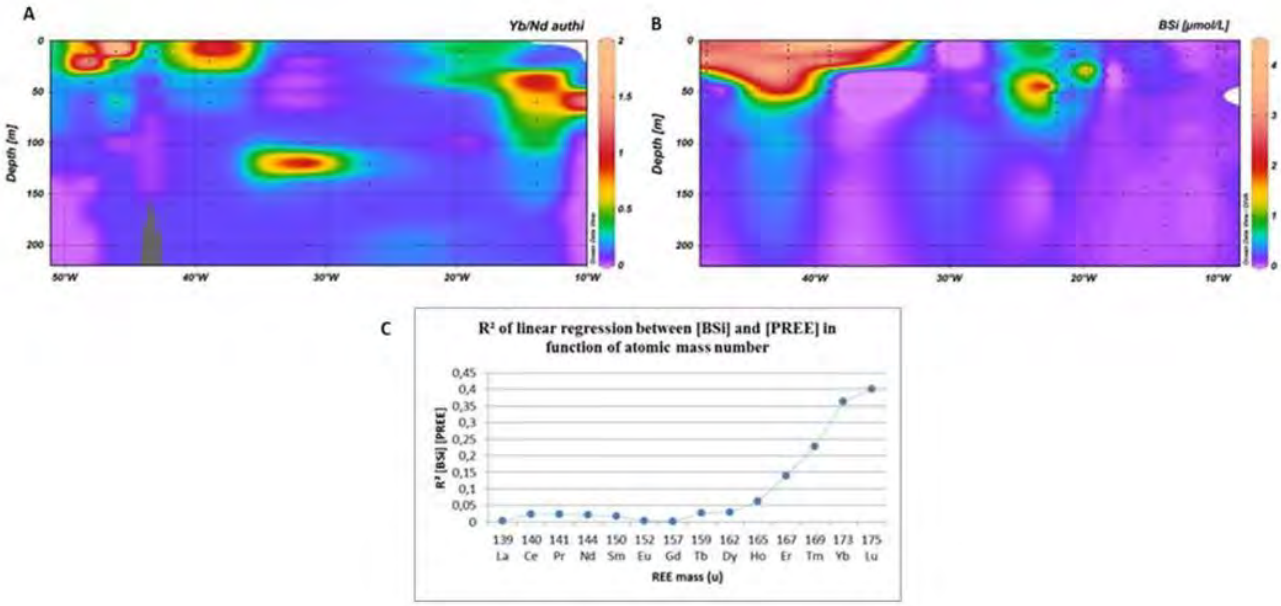


Figure S9: A. PYb/PNd ratio in the authigenic fraction B. Biogenic silica concentrations in the upper 200 m, and C. Correlation coefficient between biogenic silica concentrations and PREE concentrations per REE.

3.3. Conclusion

Par rapport à la littérature existante, cette étude a contribué à :

- Confirmer que les marges sont des sources de matériel lithogénique, et de montrer que cet apport peut s'avérer particulièrement important et se propager à une distance élevée des talus en couches concentrées en particules, appelées couches néphéloïdes
- Confirmer l'influence de la production biologique sur les distributions en PREE, les particules biogéniques nouvellement formée intégrant la signature de l'eau de mer
- Montrer que cette signature est atténuée progressivement avec la profondeur par des processus d'adsorption et de reminéralisation.
- Eclaircir le lien entre silice et REE, en montrant que dans les blooms de diatomées, caractérisés par des concentrations en BSi élevées, il y avait une incorporation préférentielle des HREE relativement aux LREE dans les particules. La corrélation entre BSi et PREE augmente avec la masse atomique pour les HREE, alors qu'elle est inexistante pour les LREE.
- Le rôle des oxydes de Mn et hydroxydes de Fe dans le scavenging n'a pas pu être clairement établi, en l'absence de corrélation entre leurs concentrations. Cela suggère un contrôle moindre du scavenging par l'abondance de ces oxydes et hydroxydes. Il est possible que leur rôle ne puisse pas être clairement établi du fait des nombreux processus à l'œuvre, ou bien que l'accessibilité de ces sites d'adsorption au niveau des particules soit plus déterminante que leur abondance.

Ces résultats posent les questions suivantes, qui ont orienté la suite de mes recherches de thèse :

- Quel sont les mécanismes à l'origine des apports lithogéniques majeurs au niveau de la marge ibérique ? Quels sont ceux permettant leur propagation ?
- Ces apports impactent-ils les concentrations dissoutes de manière significative ?
- Plus généralement, quel est l'impact de cette dynamique particulaire sur les distributions dissoutes, jusque-là considérées comme majoritairement contrôlées par le mélange des masses d'eau, et donc sur le cycle océanique des REE ?

Le prochain chapitre porte sur la première de ces interrogations, et a consisté à investiguer les mécanismes potentiels à l'origine de la formation des couches néphéloïdes et de leur propagation.

Chapitre 4 : Apports de matériel lithogénique par les ondes internes

4.1. Introduction

L'origine des forts enrichissements en particules lithogéniques observés sous forme de couches néphéloïdes intermédiaires (INL) au large de la cote ibérique pose donc question, de même que leur propagation qui semble atteindre le milieu du bassin Nord Atlantique. Enfin, il sera nécessaire d'évaluer leur impact sur le cycle des REE et sur le cycle des éléments traces de manière plus générale. Gourain et al. (2019) ont montré que ces enrichissements proviennent de sédiments remis en suspension au niveau du talus ibérique, en utilisant les concentrations en Mn particulaire, traceur des apports sédimentaires (Lam et Bishop, 2008). Dans le précédent chapitre, la distribution de la fraction lithogénique des REE est cohérente avec les observations de Gourain et al. (2019).

Le rôle des ondes internes dans la remise en suspension des sédiments au niveau des talus continentaux donnant sur l'océan ouvert a été fortement suspecté, voire démontré par plusieurs travaux se basant sur des mesures de turbidité et d'activité des ondes internes (Dickson et McCave, 1986; Thorpe et White, 1988; McCave et al., 2001). Au niveau de la marge ibérique, McCave et Hall (2002) ont montré que de 500 m à 800 m la propagation des couches néphéloïdes était favorisée par l'activité des ondes internes.

Les ondes internes sont des ondes de gravité oscillant à l'intérieur d'un fluide. Cette oscillation est produite par déplacement d'une particule d'eau d'une certaine densité dans une couche de densité différente : il s'agit d'un transport diapycnal. Cette particule d'eau va alors osciller autour de sa position d'équilibre avec une énergie, un angle et une amplitude propres. Les ondes internes ont de multiples origines dans l'océan, les principales sont représentées sur la Figure 4-1.

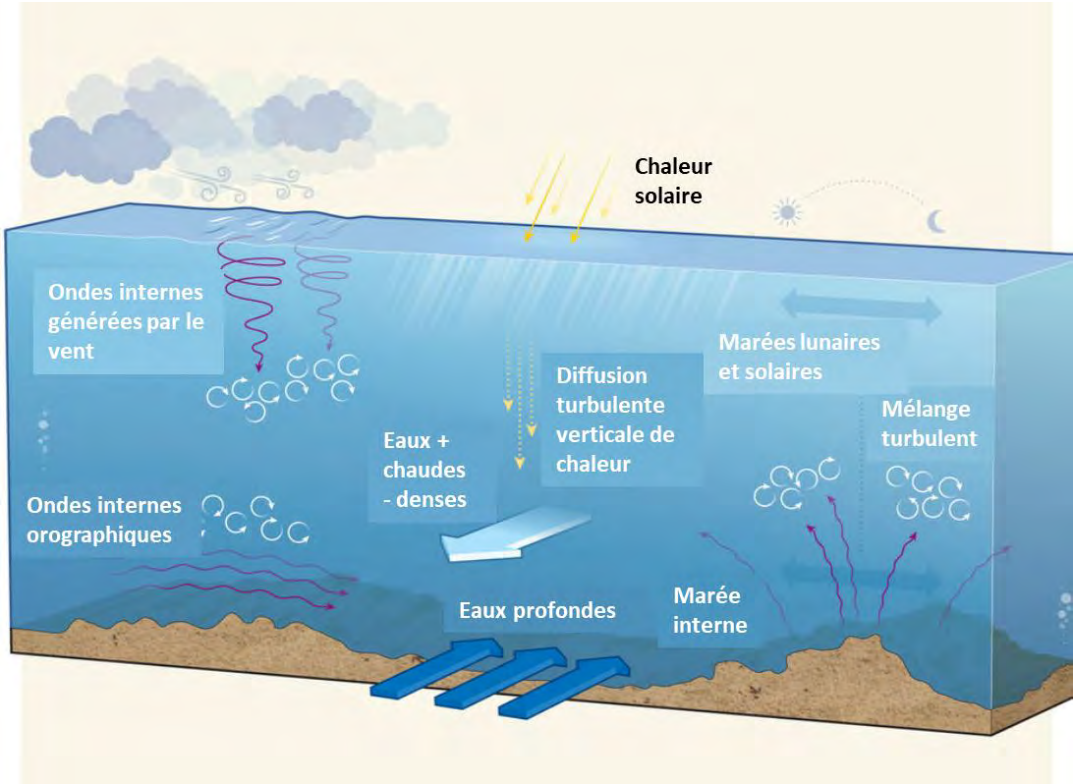


Figure 4-1 : Les différentes ondes internes générées dans l'océan, figure adaptée de MacKinnon, (2013). Les ondes internes solitaires ne sont pas représentées comme leur formation est d'origine variable et épisodique

Jusqu'ici, la littérature a principalement exploré le rôle des ondes internes solitaires (Internal solitary waves, ISW) et de marée (Internal Tides waves, IT) sur la remise en suspension de sédiments déposés. Les ondes internes solitaires sont des ondes de grande amplitude, formées de manière éparse et épisodique. Les ondes internes de marée sont une réponse baroclinique aux mouvements de la marée barotrope sur les reliefs de l'océan, comme la topographie du fond où les talus continentaux. Ces ondes ont la même fréquence fondamentale et les mêmes harmoniques que la marée dont elle découlent (Müller et Briscoe, 2000). A l'inverse des ondes solitaires, elles sont permanentes et omniprésentes car liées à la marée et au relief, et très énergétiques (0,9 TW, Munk et Wunsch, 1998). Le comportement des ondes internes au niveau des talus continentaux a été théorisé par Cacchione (2002, Figure 4-2) .

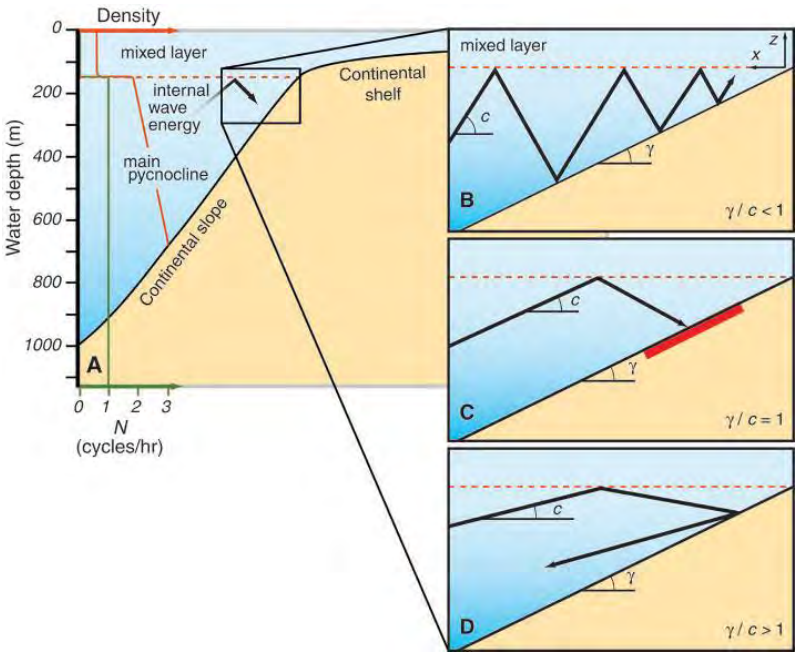


Figure 4-2 : Comportement d'une onde interne de marée (ITW) lorsqu'elle rencontre un talus continental, extrait de Cacchione (2002). « γ » est l'angle caractéristique du talus. « c » est l'angle caractéristique de l'onde selon lequel elle se propage à l'horizontal. « c » dépend de la fréquence de l'onde, de la stratification du milieu, et de la latitude. Lorsque « γ » et « c » sont égaux, l'énergie de l'ITW est dissipée par friction au niveau du talus. Dans les deux autres cas, les ITW s'amortissent (γ<c) où sont réfléchies (γ>c).

Le rôle des ISW et ITW dans la remise en suspension de sédiments déposés a été montré par des expériences en laboratoire (Cacchione, 1970), des mesures *in situ* (Huthnance, 1989; Boegman et Stastna, 2019; Jia et al., 2019) et plus récemment par la modélisation (Masunaga et al., 2020). Dans cette dernière étude, la simulation est réalisée en 2D, au niveau de la baie de Sagam, au Japon. Cette marge est particulière car rejointe par une ride (ride d'Izu-Ogasawara), et des îles sont présentes dans la zone de simulation. Les sorties de simulation ne sont pas comparées à des données *in-situ* de remise en suspension de sédiments déposés et le transport des sédiments est attribué aux IT.

Afin d'élucider le rôle des ondes internes dans la formation des couches néphéloïdes observées le long de la section GEOVIDE, une collaboration a été mise en place au sein du laboratoire avec Simon Barbot (PhD) et Florent Lyard (DR CNRS). Ces deux chercheurs disposent d'un modèle de génération de la marée, mettant en évidence les zones de génération d'ondes de marée ainsi que les zones de dissipation de leur énergie. Simon Barbot a adapté la configuration du modèle à la marge ibérique et a réalisé les simulations avec l'aide de Florent Lyard pour déterminer les zones de génération d'onde internes de marée et les zones de dissipation de leur énergie. A partir de celles-ci, j'ai réalisé une synthèse bibliographique de la nature des sédiments des zones concernées pour déterminer si l'énergie de dissipation des IT était suffisante pour les mettre en suspension. Simon Barbot a ensuite effectué une réanalyse des sorties du modèle de circulation 3D NEMO (à 1/12°) dans la zone avec l'aide de Patrick

Marsaleix (CR CNRS), et nous avons interprété les résultats ensemble pour expliquer les distributions de la fraction lithogénique de Nd au regard de la circulation et de la nature des sédiments.

4.2. Article publié : ”Internal tidal waves responsible for lithogenic inputs along the Iberian shelf”

4.2.1. Résumé en français

Cette étude s’intéresse au rôle des ondes internes de marée (ITW) dans la remise en suspension de sédiments déposés au niveau de la marge ibérique, ainsi qu’à la propagation vers l’océan ouvert de ces particules en suspension en couches néphéloïdes. Pour cela, des mesures de concentrations de traceurs lithogéniques sur des particules filtrées lors de la campagne GEOVIDE sont combinées à un modèle d’ITW et à un modèle de circulation océanique. Les particules mesurées sont dominées par une composante lithogénique entre la surface et 1000 m, des stations les plus proches de la marge jusqu’à 2000 km de celle-ci. La modélisation 3D régionale des IT a permis d’identifier 5 sites majeurs de remise en suspension de sédiments déposés au niveau de la marge ibérique. Parmi ses 5 sites, 2 libèrent des particules totalement lithogéniques, l’un des particules biogéniques, et les 2 derniers sont un mélange de particules lithogéniques et biogéniques. La propagation de ces particules vers l’océan ouvert à partir de ces études a été étudiée au moyen de la réanalyse d’un modèle de circulation IBIRYS. Cette étude de la circulation a montré que les enrichissements particulaires proviennent de différents sites de remise en suspension pour chacune des stations considérées, qui ne sont pas directement connectées entre elles par les courants.

Cette étude montre également que la simple comparaison de l’angle du talus avec l’angle caractéristique de propagation des IT n’est pas un critère suffisant pour conclure quant à une possible remise en suspension de sédiments déposés au niveau d’une marge. Un modèle numérique des IT à haute résolution est pour cela nécessaire.

4.2.2. Article publié : Internal tides responsible for lithogenic inputs along the Iberian continental slope (Journal of Geophysical Research, supplément d’information en Annexe 2)

Check for updates

AGU ADVANCING EARTH AND SPACE SCIENCE

JGR Oceans

RESEARCH ARTICLE
10.1029/2022JC018816

Internal Tides Responsible for Lithogenic Inputs Along the Iberian Continental Slope

Simon Barbot[1], Marion Lagarde[1], Florent Lyard[1], Patrick Marsaleix[1], Pascale Lherminier[2], and Catherine Jeandel[1]

[1]LEGOS, Université de Toulouse, CNES, CNRS, IRD, UPS, Toulouse, France, [2]LOPS, Ifremer, University Brest, CNRS, IRD, IUEM, Plouzané, France

Key Points:

- Sites of high bottom tidal velocity along the Iberian continental slope were identified using a semi-realistic internal tides model
- Sediment resuspension was confirmed on five sites based on earlier sediment surveys and Shields criterion threshold
- Particle trajectories were proposed based on circulation modeling to improve the interpretation of geochemical tracers measurements

Supporting Information:

Supporting Information may be found in the online version of this article.

Correspondence to:

S. Barbot,
simon.barbot@legos.obs-mip.fr

Citation:

Barbot, S., Lagarde, M., Lyard, F., Marsaleix, P., Lherminier, P., & Jeandel, C. (2022). Internal tides responsible for lithogenic inputs along the Iberian continental slope. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *127*, e2022JC018816. https://doi.org/10.1029/2022JC018816

Received 3 MAY 2022
Accepted 9 SEP 2022

Author Contributions:

Conceptualization: Simon Barbot, Marion Lagarde, Florent Lyard, Catherine Jeandel
Data curation: Marion Lagarde, Patrick Marsaleix, Pascale Lherminier, Catherine Jeandel
Formal analysis: Simon Barbot
Funding acquisition: Florent Lyard, Catherine Jeandel
Investigation: Simon Barbot, Marion Lagarde
Methodology: Simon Barbot, Marion Lagarde, Florent Lyard, Patrick Marsaleix
Project Administration: Florent Lyard, Pascale Lherminier, Catherine Jeandel
Resources: Simon Barbot, Marion Lagarde
Software: Florent Lyard, Patrick Marsaleix

© 2022. American Geophysical Union. All Rights Reserved.

Abstract This study proposes new insights for the interpretation of GEOVIDE particle measurements. Potential resuspension sites due to internal tides (ITs) have been identified along the western Iberian shelf slope using a tidal regional model. Iberian shelf is mainly a source of lithogenic material whereas Galicia Bank is a source of biogenic matter. The potential pathways for particles from the resuspension sites toward the GEOVIDE stations are identified using IBIRYS reanalysis to infer their transport by the ocean circulation. It appears that each station is influenced by a specific pathway and mixed particles from several resuspension sites. This methodology reveals that the criticality of the bathymetry slope, commonly used to track resuspension sites from internal waves, is not sufficient to investigate ITs. An explicit resolution of ITs using a numerical tidal model is required for an exhaustive identification of the resuspension sites.

Plain Language Summary Internal tides (ITs) are waves with a tidal period generated when tides cross a steep slope of the sea floor. ITs then propagate in every stratified layer of the open ocean over hundreds to thousands of kilometers. The encounter of ITs with underwater relief, either at the generation site or after propagation, results in high bottom friction that enhances sediment resuspension. Evidence of lithogenic particles was found at various depths during the GEOVIDE cruise, from the Iberian continental slope to thousands of kilometers away. The present study identifies the sites where ITs are responsible for sediment resuspension. Additionally, the oceanic circulation is investigated to establish the trajectories of the resuspended sediment that could explain the GEOVIDE measurements.

1. Introduction

The GEOVIDE cruise took place in May/June 2014 onboard the R/V "Pourquoi Pas ?" between Lisbon, Greenland, and Newfoundland. This cruise was part of the GEOTRACES program, an international cooperation that aims to study trace elements and their isotopes distributions and cycles in the global ocean. Suspended particles were sampled between the surface and 1,000 m at several stations by in situ sea water filtration. They were found to have higher Rare Earth Elements (REEs) and iron concentrations closer to the Iberian margin and to contain 40%–100% of lithogenic material (Gourain et al., 2019; Lagarde et al., 2020). Additionally, a continuous propagation of intermediate nepheloid layers was observed as far as 2,000 km away, following isopycnal layers at the following depths: 180, 220, 500, and 800 m (corresponding to potential density anomalies $\sigma = 27.00$, 27.05, 27.18, and 27.39 kg.m^{-3} respectively, Figure 1b, Lagarde et al., 2020). These results suggest intense resuspension along the Iberian continental slope, followed by a transport mechanism allowing the sediment to reach the middle of the Atlantic Ocean as hypothesized by Lagarde et al. (2020). Furthermore, the significant resuspension of particles of strict lithogenic origin leads to the formation of intermediate nepheloid layers when the sediment propagates off-shelf (McCave & Hall, 2002). The presence of nepheloid layers is effectively observed at all depths along the GEOVIDE section, except at 700 m at station 1 (nearest station to the shelf).

The Iberian Peninsula has benefited from a wide coverage of sediment sampling, starting with the surveys of the Dias and Nittrouer (1984), then the OMEX I project and finally the OMEX II-II program. Thanks to the numerous publications of these projects and its database, it is possible to have a complete description of the sediment: grain size spectrum, density, and nature. These three properties are necessary to study the resuspension of sediments because a heavier sediment will require a faster current for its resuspension. The nature of the sediment defines whether the sediment was created from submerged organisms (biogenic) or from erosion of the continental crust

Supervision: Simon Barbot, Marion Lagarde, Florent Lyard
Validation: Simon Barbot, Florent Lyard, Patrick Marsaleix, Pascale Lherminier
Visualization: Simon Barbot
Writing – original draft: Simon Barbot
Writing – review & editing: Simon Barbot, Marion Lagarde, Florent Lyard, Patrick Marsaleix, Pascale Lherminier, Catherine Jeandel

(lithogenic). Knowledge of the nature of the resuspended sediment is then mandatory to link the resuspension sites to the GEOVIDE measurements (Figure 1) and better interpret them.

The contribution of internal tides (ITs) and internal solitary waves (ISWs) to sediment resuspension at the margins was demonstrated by lab experiments (Cacchione, 1970), in situ measurements (Huthnance, 1989; Jia et al., 2019), and more recently by numerical modeling (Masunaga et al., 2020). Boegman and Stastna (2019) illustrated all the observations of sediment resuspension and transport due to ISWs measurements until then and explained the mechanisms of sediment resuspension by internal waves. Contrasting with the oceanic circulation that transports particles along isopycnals, the turbulence associated with the shoaling of internal waves over the topography enables particles to be transported across isopycnals (Masunaga et al., 2017). ITs and ISWs are generated by distinct forcing that develops a perturbation of the stratification of the water column. They propagate with strong vertical displacements of the isopycnals and enhanced currents.

ISWs have been proposed to explain sediment resuspension along the Iberian shelf (Dias et al., 2002; McCave & Hall, 2002; Oliveira et al., 2002; Quaresma et al., 2007; Schmidt et al., 2002; Van Weering et al., 2002). ISWs are generated by the wind over a stratified upper ocean or by the tides in a shallow stratified ocean such as a river plume. They can have a large vertical amplitude (<200 m) and enhanced currents (<2 $m.s^{-1}$) but mainly propagate in the first 300 m along the pycnocline (Marin, 2011); therefore, they cannot fully explain the GEOVIDE observations (Figure 1).

ITs have been observed along the Nazaré canyon without direct evidence of sediment resuspension (Huthnance et al., 2002). Contrary to barotropic tidal currents, which affect the entire water column with a quasi-uniform amplitude, ITs propagate across every stratified layer and the associated currents show a highly variable 3D pattern. Their internal oscillation amplitude is generally weaker than that of ISWs(<100 m and <1 $m.s^{-1}$) but they are highly energetic and constantly generated with a tidal period (de Lavergne et al., 2019). IT energy propagates from IT generation sites in a specific pathway called the wave beam. Effective bottom friction effects are expected where the IT energy flux reaches the seabed, possibly in close vicinity of the generation sites (Garrett & Kunze, 2007, their Figure 8). Ribbe and Holloway (2001) showed that IT energy is most efficiently dissipated by friction when the bathymetry slope is parallel to the IT wave beam, a situation called the critical slope which leads to sediment resuspension. The criticality of a bathymetric slope depends on stratification and the tidal period. Its temporal variability is only controlled by the temporal variability of the stratification. This simple criterion is widely used in the geochemical community to identify potential resuspension sites due to the presence of ITs or ISWs at those sites (Cacchione et al., 2002; de Madron et al., 1999; Lam et al., 2020; Puig et al., 2004). ISWs are more randomly generated than ITs, so such a criterion is still valid. However, this approach gives no information on the occurrence of ITs crossing the slope.

The full signal of ITs off-shelf is not easily observed because of their short periods, 3D propagation pattern, and wavelengths of several tens of kilometers. Considering both barotropic and baroclinic tides in circulation models is likely to raise numerical difficulties, such as stability or spurious long-term erosion of the stratification due to strong currents. To date, these processes have been simulated at shelf-scale (tens to hundreds of kilometers) focusing on shallow waters but rarely at wider scales to focus on intermediate sediment resuspension and transport. Molinas et al. (2020) used a tidal regional model to investigate the IT residual currents influencing particle transport over the Amazon shelf but applied their calculation to the shelf only and did not consider the slope and the area further offshore. Masunaga et al. (2020) used a tidal regional model with idealized bathymetry coupled with a sediment model to quantify sediment resuspension and the transport of particles associated with ITs. However, their study did not compare the transport of particles due to ITs to that due to oceanic circulation.

In this context, our purpose is to investigate how ITs trigger sediment resuspension and subsequent transport, as observed along the Iberian margin. First, the 3D hydrodynamic numerical model SYMPHONIE (https://sites.google.com/view/symphonieoceanmodel/home). Marsaleix et al. (2008, 2019), forced solely by tides, is used to numerically investigate the bottom current speed and energy budget of ITs. This model was previously deployed in the northeast Atlantic region to study IT dynamics (Pairaud et al., 2010, 2008) and the tidal influences on river plume (Toublanc et al., 2018). The present configuration is based on a high-resolution grid (1 km in the region of interest) and a density field coherent with the GEOVIDE cruise hydrographic conditions. Second, sediment resuspension is investigated using simulated bottom friction and sediment properties. Finally, the consecutive transport of the nepheloid layers is investigated using IBIRYS12 (https://doi.org/10.48670/moi-00029, Iberian-Biscay-Irish

21699291, 2022, 10, Downloaded from https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2022JC018816 by Universite De Toulouse 3, Wiley Online Library on [19/07/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

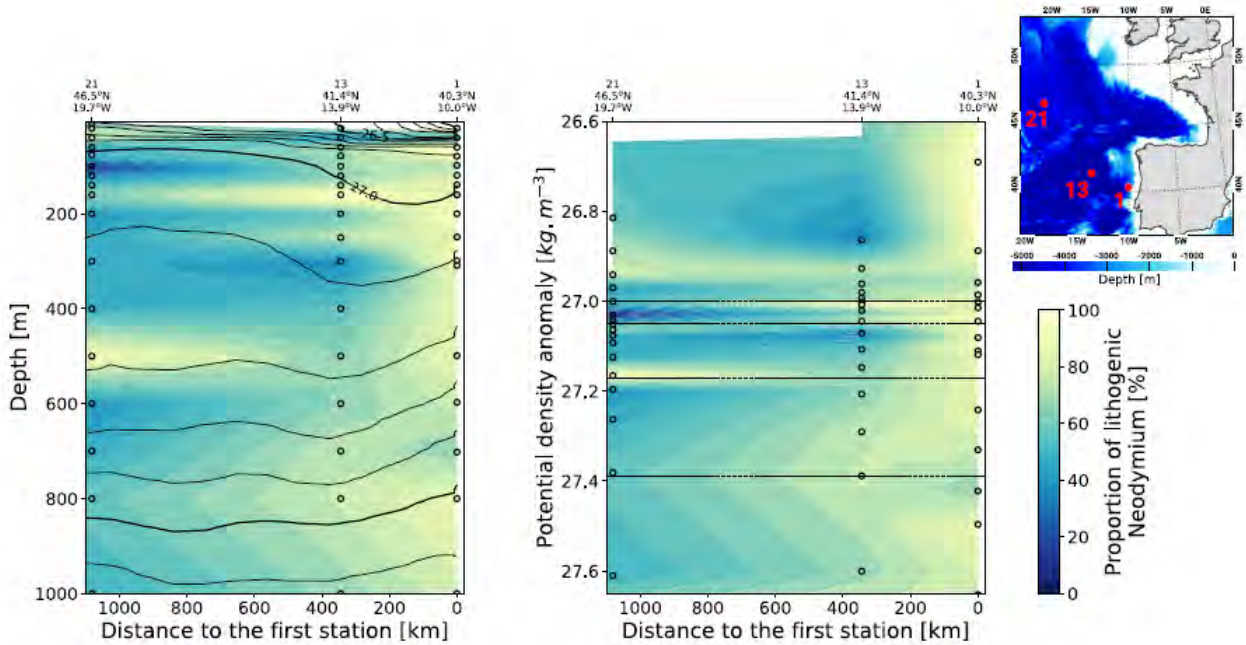


Figure 1. Proportion of lithogenic neodymium in suspended particles (in %) along the three first stations over (a) depth and (b) isopycnals. Data from GEOVIDE measurements (black circles) were linearly interpolated with depth (a) and density (b). The solid black lines represent isopycnals of potential density anomaly. The horizontal dashed lines correspond to the isopycnals of the observed nepheloid layers. Station numbers and locations are shown on top of section plots and on the map at the top-right. Data from Lagarde et al. (2020).

ocean Reanalysis, hereafter IBIRYS), an operational reanalysis: using 3D hydrodynamic model NEMO (Maraldi et al., 2013), historical simulations have been made using in situ measurements to regularly corrected the value of the state variables. This methodology gives realistic insight of the historical state of the ocean for the main physical component (temperature, salinity, and velocity). By exploring these processes, this study proposes a mechanistic link between the observed geochemical tracer distributions and the activity of ITs.

2. IT Simulation

2.1. SYMPHONIE Model Configuration

A regional configuration of the SYMPHONIE model, called BOBIBE (Bay of Biscay/Iberian shelf), was set up and 3D tidal simulations were carried out to quantify IT bottom currents and energy dissipation. The BOBIBE configuration uses a realistic bathymetry over a structured grid with a horizontal resolution near 1 km and with 61 vanishing quasi-sigma vertical levels (Estournel et al., 2021). Tides are forced as boundary conditions (with tidal velocity and tidal surface height) and using the astronomical potential. Tidal forcing is based on FES2014b atlas (Lyard et al., 2021) for the M2, S2, K1, and O1 tidal harmonics. These tidal harmonics are selected because they have the largest amplitudes in the studied area and can be separated by harmonic analysis over 15 days. A one-dimensional vertical density profile, representative of the GEOVIDE cruise section, is uniformly prescribed and maintained over the domain. The ocean atmosphere fluxes are disabled preventing any density-driven or wind-driven circulation in the simulation. Further details about the configuration can be found in Text S2 in Supporting Information S1.

This IT-dedicated configuration allows the development of a stable IT regime and thus provides a more precise harmonic analysis to extract ITs. The spectral properties (amplitude and phase lag) are extracted from the simulation using harmonic analysis over 1 month of simulation after 15 days of spinup. To separate the barotropic tides from ITs, the results are projected over the first 10 vertical modes based on the mean stratification after spinup. The diagnostics of IT generation and energy flux calculations are based on this modal separation of the results.

21699291, 2022, 10, Downloaded from https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2022JC018816 by Université De Toulouse 3, Wiley Online Library on [19/07/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

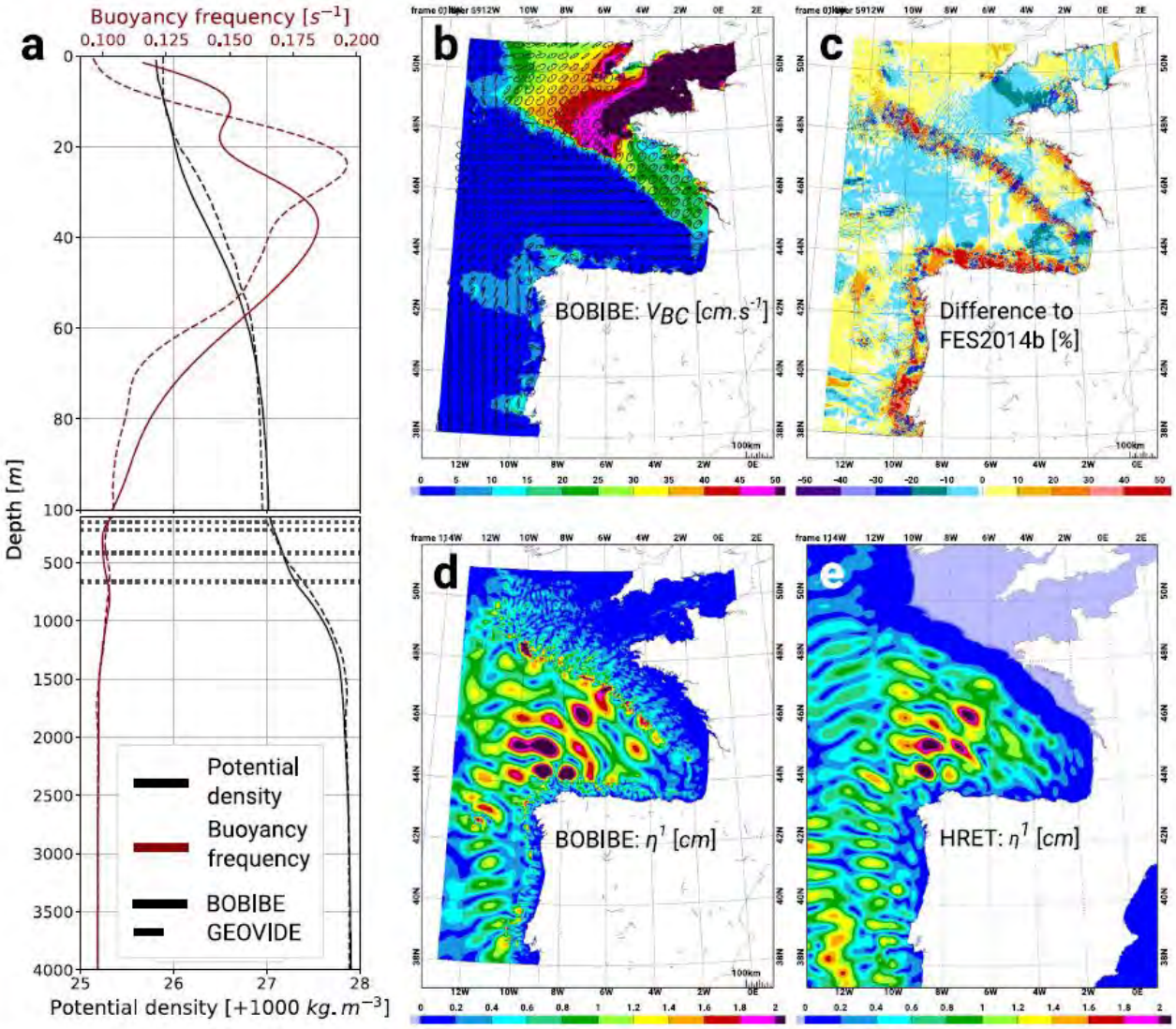


Figure 2. (a) Comparison of the stratification used in BOBIBE and that measured during GEOVIDE (average from the first 11 stations). (b) Amplitude of barotropic velocity for M2 in BOBIBE; and (c) difference to FES2014b atlas in proportion, the white color represents a difference within ±1%. (d) Elevation amplitude of the first baroclinic mode for M2 in BOBIBE; and (e) stationary signal of ITs from HRET. The horizontal dashed lines in (a) correspond to the depths of the observed nepheloid layers.

2.2. Validation of the Simulation

The validation of the BOBIBE simulation focused on the stratification, barotropic velocity, and surface elevation due to ITs. The stratification is compared to that observed during GEOVIDE over the simulation area (average from the first 11 stations). Figure 2a shows that the pycnocline is located at the same depth (~30 m) and despite slight differences at the surface, the stratifications match.

The amplitude of the barotropic velocity was compared to the FES2014b tidal atlas. The major harmonic, M2, is presented in Figures 2b and 2c (the remaining tidal harmonics can be found in Figure S2 in Supporting Information S1). The difference is presented in proportion and the white color represents a difference within ±1%. The difference between BOBIBE and FES2014b only exceeds 10% at the shelf break and over the Iberian shelf. The barotropic tide is highly sensitive to the bathymetry and energy consumption from IT generation (mostly happening at the shelf break in this area). The bathymetry is better resolved and the IT generation is better constrained

21699291, 2022, 10, Downloaded from https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2022JC018816 by Universite De Toulouse 3, Wiley Online Library on [19/07/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

in BOBIBE than in FES2014b; therefore, the differences appear reasonable and demonstrate that the overall barotropic tides are well captured.

As explained in the introduction, the measurement of ITs is difficult, making the validation delicate. HRET, one of the best global IT data set, analyzes 20 yr of altimetric surface elevation measurements in order to extract the stationary state of ITs globally over different tidal harmonics (Zaron, 2019). The spatial sampling of long-term altimetry (1 Hz data) cannot resolve the IT higher modes, so we choose to compare HRET to the first mode of the BOBIBE simulation. The comparison with M2 is presented in Figures 2d and 2e; the remaining tidal harmonics can be found in Figure S3 in Supporting Information S1). The amplitude pattern of ITs is highly similar within the center of the Bay of Biscay but stronger over the Galicia Bank and weaker at the southwest of the domain. HRET uses the hypothesis that ITs are propagating like plane waves to better constrain IT mapping. Such hypothesis appears relevant for large shelf breaks or ridges but is inappropriate for an isolated seamount like the Galicia Bank, where IT propagation is more concentric. At the southwest of the domain, HRET seems to capture the northward ITs generated at the Gorringe Bank, which are not included in the BOBIBE domain.

2.3. IT Generation and Propagation

Based on the method described in Buijsman et al. (2017), IT energetics are investigated using two quantities: the energy flux (F_{BC}) and the conversion rate (CRV). CRV corresponds to the energy of barotropic tide (BT) converted to baroclinic tide (BC) at the sea floor. Positive CVR values refer to IT generation zones, while negative values refer to a sink of IT energy. Sink zones may correspond to the shoaling of ITs over the bathymetry and could be associated with sediment resuspension. In addition, IT energy fluxes enable the tracking of IT propagation from their generation site to their sink.

F_{BC} and CRV are defined by the following equations:

$$F_{BC} = \int_b^0 \nabla_h \cdot \langle p_{BC} V_{BC} \rangle \, dz \tag{1}$$

$$CVR = \nabla_h \cdot \left\langle p_{BC}^b V_{BT}^b \right\rangle \tag{2}$$

with p is the pressure and V is the current velocity, $\langle\rangle$ indicates that the quantities are averaged along the considered tidal period, ∇_h refers to the horizontal gradient and b refers to the sea floor.

Figure 3a shows the IT energy budget and identifies several generation sites with a complex energy propagation. Along the Iberian Peninsula, the major generation sites are La Coruña shelf (43°N,9°W), the Galicia Bank (43°N,12°W), and the Estremadura Spur shelf (39°N, 10°W). In some areas, the ITs do not propagate and sink locally (shading arrows).

As explained in the introduction, the criticality of the bathymetric slope is widely used to investigate the potential of sediment resuspension from internal waves. The criticality is expressed by the ratio of bathymetric slope over IT wave beam angle (Text S1 in Supporting Information S1), whose values of ~1 indicate critical slopes (Figure 3b). We observe that most shelf breaks present critical slopes (from 400 to 2,000 m) that could trigger sediment resuspension. We will now compare this static methodology, only based on the bathymetry and density profile, to a more dynamical methodology involving the current velocity due to ITs.

3. Sediment Resuspension Triggered by ITs

3.1. IT Bottom Friction

To determine where ITs can trigger sediment resuspension, examining the conversion rate is not sufficient because we need to study the kinetic energy applied to the sea floor: the bottom shear stress (or bottom friction). This variable (τ_b) is calculated using the equation encoded in the model:

$$\tau_b = \rho V_*^2 = \rho C_D V^2 \tag{3}$$

21699291, 2022, 10, Downloaded from https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2022JC018816 by Universite De Toulouse 3, Wiley Online Library on [19/07/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

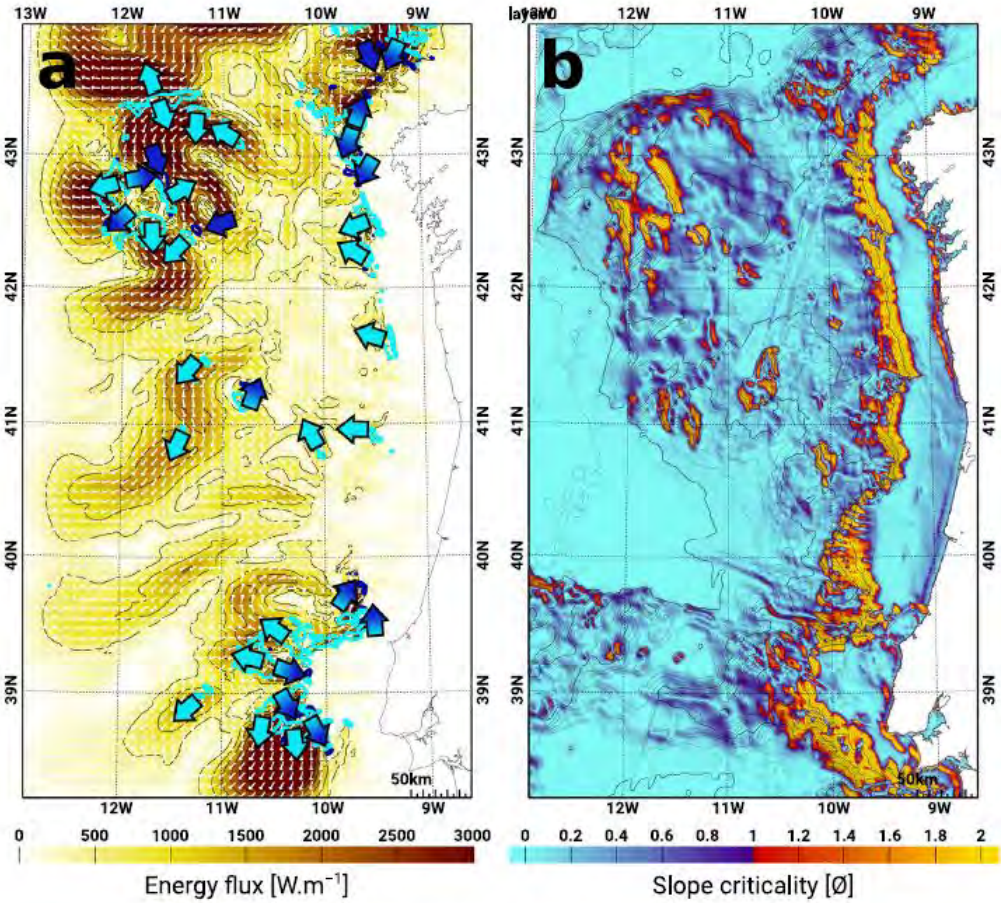


Figure 3. (a) Internal tide (IT) energy flux vertically integrated ($W.m^{-1}$) and conversion rate (cyan contours for generation and dark blue contours for sink). The cyan arrows refer to IT generation; the dark blue arrows refer to IT sinks, shading arrows refer to generated and locally dissipated ITs. (b) Ratio between the topography slope and the angle of the IT wave beam for diurnal tidal harmonics (based on M2). Values equal to 1 indicate critical slope areas; values <1 refer to transmissive slopes (subcritical); and values >1 refer to reflective slopes (supercritical).

where ρ is the sea water density, V_* is the friction velocity, C_D is the quadratic friction coefficient, and V is the velocity at the vertical mid-position of the bottom layer. C_D is calculated in BOBIBE simulation using the following equation:

$$C_D = \left(\frac{\kappa}{\ln\left(\frac{1}{z_0}\frac{h_b}{2}\right)} \right)^2 \tag{4}$$

where κ is the Von Karman constant ($\kappa = 0.4$), z_0 is the bottom roughness and h_b is the thickness of the bottom layer. Equation 4 is valid only if h_b is smaller than the height of the logarithmic velocity profile due to the bottom friction; a condition which is not met in the deep area of the domain. Thus, C_D is forced to be greater than 2.5×10^{-3} as it is commonly done in ocean modeling (Maraldi et al., 2013). The bottom roughness is the scale of unresolved topography at the sea floor, such as sand waves, ripples, or grain size. In the BOBIBE simulation, $z_0 = 1 \times 10^{-3}$ m uniformly over the domain and corresponds to the order of roughness for continental slopes and abyssal plains.

To calculate the maximum τ_b that could occur due to the tides, we calculated **V** from the harmonic solutions of the simulation. A tidal prediction of **V** from the simulated tidal harmonics (M2, S2, K1, and O1) is made over

21699291, 2022, 10, Downloaded from https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2022JC018816 by Universite De Toulouse 3, Wiley Online Library on [19/07/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

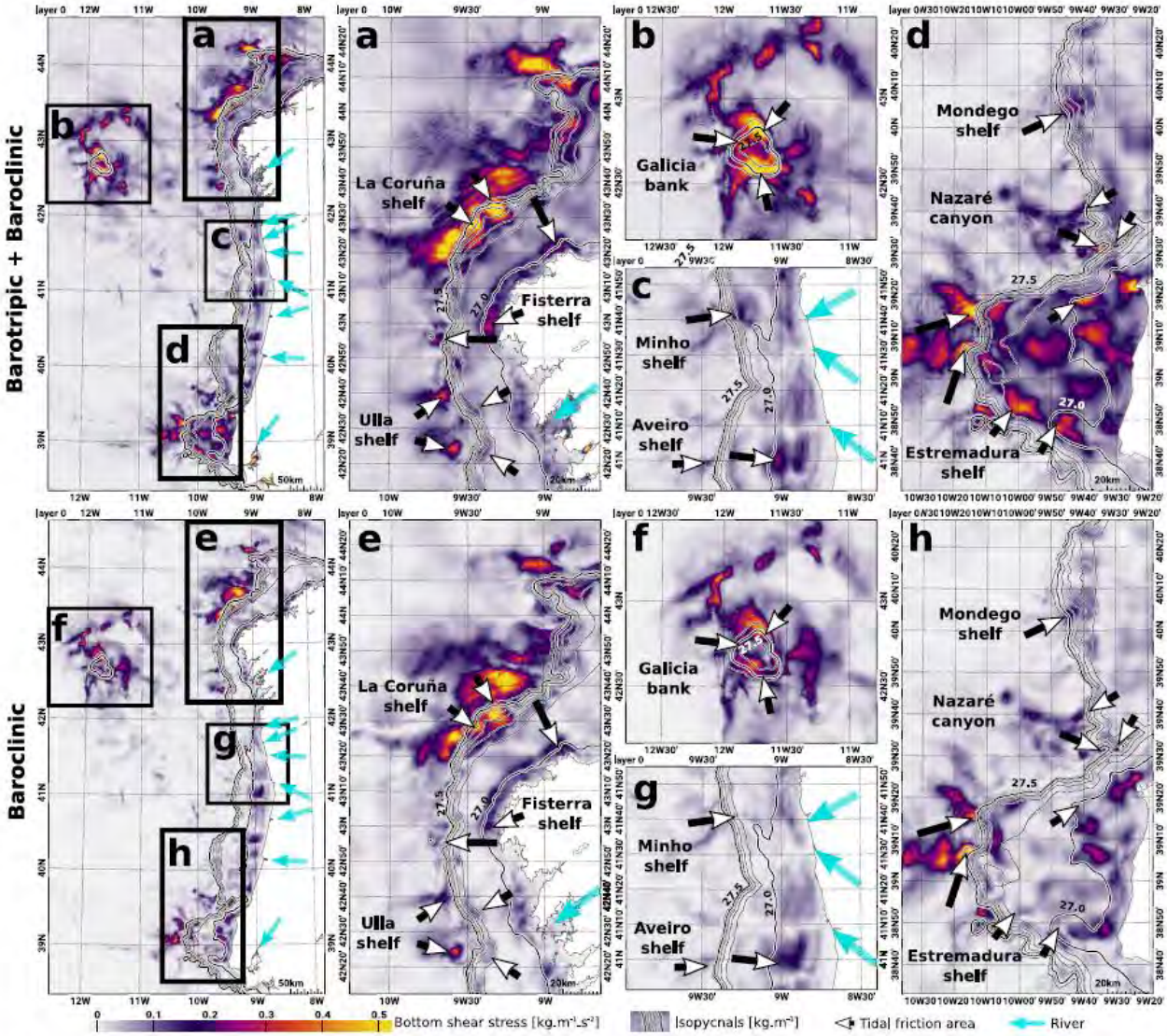


Figure 4. Total (top) and baroclinic (bottom) maximum tidal bottom shear stress from M2, S2, N2, K1, and O1 tidal harmonics over the Iberian continental shelf: (a, e) the northern shelf, (b, f) the Galicia Bank, (c, g) the central shelf and (d, h) the Southern shelf. The isopycnals reflect the potential density at the bottom and highlight the range of the GEOVIDE particle measurements (Figure 1). The black and white arrows highlight the potential areas of high bottom friction within the isopycnals range considered. The cyan arrows show the rivers bringing lithogenic particles and sediment.

2 months with a time resolution of 30 min. Then, the maximum of V is extracted from this prediction. This method was performed under two scenarios: the total tidal contribution (barotropic and baroclinic) and the baroclinic contribution only (Figure 4). Nine areas are selected where $\tau_b > 0.1$ kg.m^{-1}.s^{-1}, within the range of isopycnals observed during the GEOVIDE cruise (black and white arrows in Figure 1). All areas are detailed below.

At the northern part of the Iberian Peninsula (Figures 4a and 4e), three areas show intense bottom friction. La Coruña shelf presents a wide area of strong bottom friction over the continental slope which partially corresponds to a critical slope. ITs are mainly generated and dissipated locally (Figure 3a) but also came from the cap further north (44.1°N–9°W) and from the Bay of Biscay. The Fisterra shelf presents a small sea mount within the continental slope which is crossed by the barotropic tides inducing a very localized bottom friction area. The bottom friction closer to the coast is more likely caused by the ITs from La Coruña shelf, dissipated on a critical slope. Then, the Ulla shelf presents two sites of ITs generation over critical slopes responsible for the bottom friction.

21699291, 2022, 10, Downloaded from https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2022JC018816 by Universite De Toulouse 3, Wiley Online Library on [19/07/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

21699291, 2022, 10, Downloaded from https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2022JC018816 by Universite De Toulouse 3, Wiley Online Library on [19/07/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

The Galicia Bank (Figures 4b and 4f) is a seamount with a summit at 800 m depth with ITs generated on most of its flanks. Other ITs are coming from other sea mounts further north, from the Bay of Biscay, and from the Iberian shelves. The maximum bottom friction locations correspond to critical slopes on the flanks of the sea mount but not over its top (Figure 3b).

At the central part (Figures 4c and 4g), Minho and Aveiro shelves are very similar, with barotropic tidal currents coming across steep slopes. But Minho bottom friction is only due to barotropic tides whereas Aveiro one involves ITs generated locally (Figures 3a and 4g). The maximum bottom friction over these areas is weaker than other sites and Aveiro bottom friction only partially corresponds to a critical slope.

Finally, at the southern part (Figures 4d and 4h), three other areas are highlighted. The Mondego shelf is influenced by the ITs from southern shelves, breaking over a supercritical slope. Even with a non-matching criticality, this area shows a medium bottom friction due to ITs. The Nazaré canyon presents ITs generation over its flanks with a strong bottom friction at the bottom of the canyon and some weaker over the northern flanks. These locations partially correspond to critical slopes. The Estremadura Spur shelf is highly influenced by barotropic tides and a lot of the bottom friction is only due to them (Figure 4h). ITs are generated at the western part over a complex bathymetry with many ITs dissipated locally (Figure 3a) over critical slopes.

To summarize, the simulation of ITs reveals nine areas with strong bottom friction that could generate sediment resuspension. Among them, three are over critical slopes, four others spread over both critical and not critical slopes and one occurs over supercritical slopes; one area is only due to barotropic tides so the slope criticality is not a concern. In this study, the criterion for sediment resuspension was the maximum tidal bottom friction therefore, the resuspension could occur following the spring-neap tide cycle. The fact that these areas do not strictly correspond to critical slopes increases the number of potential resuspension locations over shelves, offering new perspectives for worldwide sediment tidal resuspension investigations. Hereafter, all these selected areas will be referred to as tidal resuspension sites (TRS).

3.2. Sediment Resuspension Threshold

After identifying the potential TRS, we investigated whether bottom friction was strong enough to generate sediment resuspension at those sites. The threshold of sediment resuspension can be estimated using the static approach of the Shields criterion. Shields (1936) was one of the first to propose an empirical threshold of sediment resuspension in an adimensional space based on a lab experiment using multiple fluids and sediment. This methodology has been validated for the study of sediment motion in continental shelves by Larsen et al. (1981). This adimensional space uses the Shields parameter (ϑ) to compare bottom friction to sediment properties, and the boundary Reynolds number (Re_*) to describe the turbulence of the flow at the scale of the sediment:

$$\vartheta = \frac{\tau_b}{gD(\rho_S - \rho)} \tag{5}$$

$$Re_* = V_* \frac{D}{\nu} = \sqrt{C_D}\frac{VD}{\nu} \tag{6}$$

where D is the grain diameter of the sediment, ρ is the density of the fluid, ρ_S is the dry bulk density of the sediment and $\nu = 1.41 \times 10^{-6}$ m^2.s^{-1} is the kinematic viscosity for sea water.

More recently, analytical Shields curves were formulated for various motion thresholds (motion, rolling, resuspension) and cohesive sediments (silts; Miedema, 2012a; 2012b, 2013). The curve for cohesive sediments has been chosen for the smallest grain size observed to be the most restrictive (7 μm), then the cohesive effect has been added to the rolling threshold. Because the parameters needed to properly generate these curves are missing, custom curves that fit the Shields curves were used.

The sediment properties at each potential TRS are found in the literature, from the closest in situ samples (Table 1). The sediment along the Iberian slope have a density from 2.3 g.cm^{-3} to 2.5 g.cm^{-3}, whereas the Galicia Bank sediment have a density of 1.7 g.cm^{-3} which greatly affect the relation between (D, $\mathbf{V}$) and (ϑ, Re_*). Thus, for clarity purposes, Galicia Bank is considered separately as well as the TRSs that present silt.

Figure 5 compares the values of ϑ and Re_* at the potential TRS (colored rectangles) to the Shields curves (in black). Cases falling below the rolling curve correspond to steady sediment. Cases falling above the rolling curve

Table 1
Characteristics of the Potential Tidal Resuspension Sites (TRS)

Area	Criticality	Isopycnals [kg.m^{-3}]	τ_b [kg.m^{-1}.s^{-2}]	ρ_S [g.cm^{-3}]	D [μm]	Nature	References	TRS
C	Yes/No	27.0–28.2	0.20–0.52	2.5	50–100	Lit.	Flach et al. (2002)	++
F	Yes	27.0–28.2	0.14–0.16	2.5	10–200	Lit.	van Weering and de Stigter (1998)	+
U	Yes	27.1–27.8	0.11–0.26	2.5	50–600	Mix.	van Weering and de Stigter (1998)	+
G	Yes/No	27.5	0.55–0.70	1.7	10–200	Bio.	Flach et al. (2002), Yenes et al. (2019)	++
Mi	Yes	27.1–27.2	0.23	2.3	150–500	Mix.	Dias and Nittrouer (1984)	0
A	Yes/No	27.1–27.8	0.28	2.3	10–300	Mix.	Dias and Nittrouer (1984)	+
M	No	27.0–27.5	0.25	2.3	60–500	Mix.	Dias and Nittrouer (1984), Duarte and Taborda (2007)	+
N	Yes/No	27.4–27.8	0.41	2.5	7–30	Lit.	de Stigter et al. (2007), Ribeiro (2008)	+
E	Yes	27.1–27.9	0.41	2.5	8–120	Mix.	Balsinha (2020)	++

Note. The flow dynamics at the bottom come from the IT simulation and the sediment properties come from the cited literature. The intensity of the sediment resuspension is symbolized by ++ when all the sediment can be resuspended, + when only the smaller fraction can and 0 when any of it can.

but below the resuspension curve correspond to lifted sediment which sink back. Cases falling above every curve are favorable to sediment resuspension, because the sediment is light enough, thin enough or the flow is strong enough (black labels in Figure 5a). Sediment with cohesive silt do not react the same as non-cohesive one so another curve is added for sediment with slits (Figures 5a and 5c).

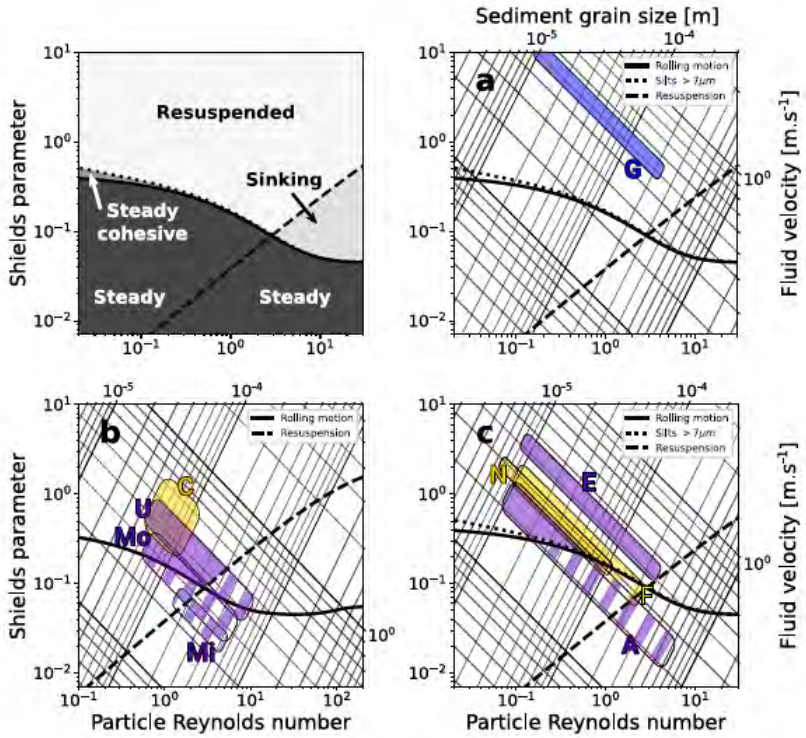


Figure 5. Sediment resuspension threshold for (a) silty light sediment tidal resuspension sites (TRSs), (b) dense sediment TRSs and (c) silty dense sediment TRSs. Above the solid line, the sediment is lifted from the sea floor, above the dotted line, the cohesive silts larger the 7 μm are lifted from the sea floor and above the dashed line the sediment stays in suspension. The colors denote the nature of the sediment: blue for biogenic, yellow for lithogenic, and purple for a mix of both. Hatched color highlights steady sediment. The grid scales of sediment grain size versus fluid velocity are computed for sea water properties ($\nu = 1.10^{-3}$ m^2.s^{-1}, $\sigma = 27$ kg.m^{-3}) for sediment density $\rho_S = 1.7$ g.cm^{-3} (e.g., chalk) for (a) and $\rho_S = 2.5$ g.cm^{-3} (e.g., quartz, calcite) for (b, c).

21699291, 2022, 10, Downloaded from https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2022JC018816 by Université De Toulouse 3, Wiley Online Library on [19/07/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

The Galicia Bank, La Coruña shelf, and Estremadura Spur shelf are well above the threshold curve, suggesting that sediment resuspension occurs during the common tidal cycle. The Nazaré canyon and Fisterra shelf are mostly above the threshold curve, suggesting that only the finer fraction of the sediment is resuspended during the common tidal cycle and the medium fraction during spring tides. The Ulla, Aveiro, and Mondego shelves are crossed by the threshold, so only the finer fraction of the sediment can be resuspended during spring tides. The Minho shelf is way below the threshold, so the sediment size is too large and the flow too slow to generate sediment resuspension.

This method gives us a first order estimation of the TRS along the Iberian Peninsula. Table 1 summarizes the isopycnals, the nature of the sediment, and the intensity of the resuspension at the investigated TRS.

4. Sediment Transport

As reported in the introduction, the suspended particles seem to be transported as far as 2,000 km offshore. However, IT transport of sediment only occurs over smaller scales (Masunaga et al., 2020; Molinas et al., 2020). In addition, ITs generated in the area do not present a significant propagation pattern that would allow connecting the stations 1, 13, or 21 (Figure 3a). Thus, we suggest that although ITs clearly trigger bottom friction and sediment resuspension, they are not responsible for the transport of suspended particles between the GEOVIDE stations; however, advection by the oceanic circulation may be. The IBIRYS operational reanalysis current field is used to investigate this transport. This product is a reanalysis from a 3D NEMO simulation at 1/12°: this simulation was assimilated with temperature and salinity profiles, sea surface height, and sea surface temperature to better represent the historical state of the ocean (further description and validation are provided by Maraldi et al., 2013). This simulation only extends to 19°W and therefore, does not include station 21 of the GEOVIDE cruise. The daily averaged currents of IBIRYS are collocated with GEOVIDE measurements for comparison. The measurements and simulation results have been found to be in agreement, asserting the use of this simulation to investigate the regional circulation (Figure S4 in Supporting Information S1).

The transport of the sediment by the circulation follow the isopycnals so IBIRYS have been interpolated at the isopycnals of the nepheloid layers observed: $\sigma = 27.0$, 27.17 and 27.39 kg.m^{-3} (Figure 1). With a velocity range of 3–10 cm.s^{-1} and a distance between the TRS and the GEOVIDE stations of ~500 km, the timescale involved ranges of 50–200 days. The monthly mean current field is averaged over three different time periods (2 yr, 6 and 3 months). For each period, the flow is considered steady and the streamlines are calculated to describe the potential pathways of the particles. When the shorter period is selected, a stronger mesoscale activity is observed with faster currents (~10 cm.s^{-1}), whereas slower currents (~3 cm.s^{-1}) are associated with the longer period. The sediment pathways from the TRS to the GEOVIDE stations slightly differ depending on the selected period; however, the general transport is clear. We choose to describe the sediment pathways using the 2 yr average (from June 2012 to June 2014) as it better shows a long-term mean state of the sediment transport (results based on the other periods are available in the Figure S5 in Supporting Information S1).

Figure 6 presents the streamlines from velocity fields at each isopycnals. Note that the current structures at 27.0 kg.m^{-3} (Figure 6a) are consistent with the surface circulation during the cruise (Zunino et al., 2017, their Figure 5, derived from altimetry sea level anomalies). Potential pathways from the TRS to the three GEOVIDE stations are inferred from the streamlines that connect them (colored arrows). The most striking feature is that no pathway directly connecting the three GEOVIDE stations is observed, at any isopycnal. A strong northward current along the shelf slope washes all the Iberian slope, and then splits up in different directions at La Coruña shelf. The potential pathways between each station are described and discussed below.

Station 1 is influenced by two eddies: in front of the Aveiro shelf, the eddy structure is found at the three isopycnals, whereas in front of the Nazaré canyon, the eddy only affects the shallower one. The TRS potentially affecting station 1 vary depending on the isopycnal: at 27.0 kg.m^{-3}, Aveiro, Mondego and Estremadura Spur TRSs (purple arrows, Figure 6a); at 27.17 kg.m^{-3}, Estremadura Spur TRS (purple arrow, Figure 6c); and at 27.39 kg.m^{-3}, Nazaré canyon and Estremadura Spur shef (yellow and purple arrows, Figure 6c). With this method the station 1 seems mostly affected by mixed sediment so it can partially explain the lithogenic signature of the GEOVIDE observations. Note that some variations in the relative composition of the resuspended sediment cannot be excluded as well as other sediment coming from further south with the current as highlighted by Hernández-Molina et al. (2016).

21699291, 2022, 10, Downloaded from https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2022JC018816 by Universite De Toulouse 3, Wiley Online Library on [19/07/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

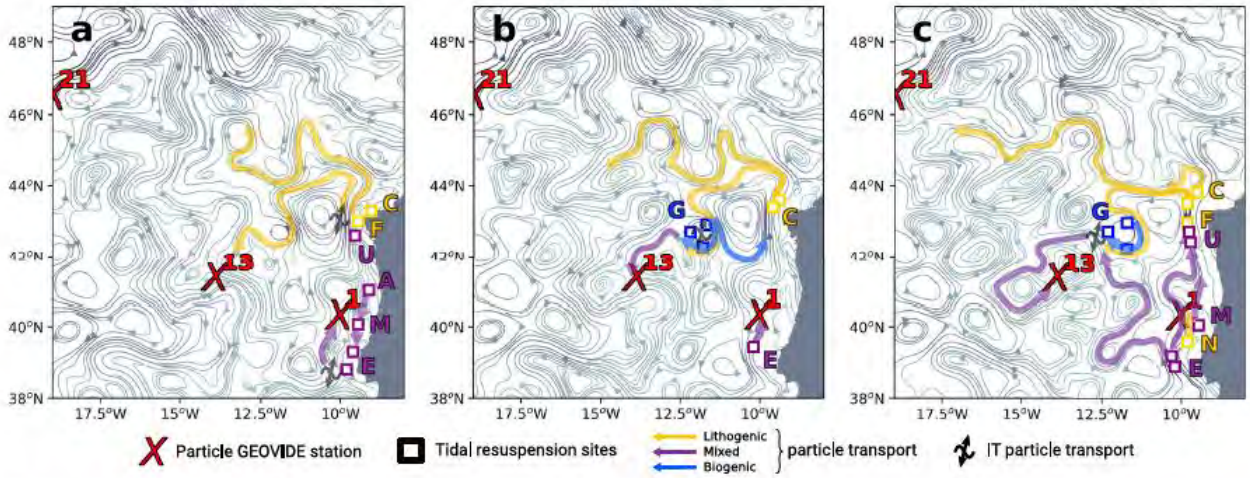


Figure 6. Streamline based on the mean velocity from June 2012 to June 2014 at (a) $\sigma = 27.0$ kg.m^{-3}, (b) $\sigma = 27.17$ kg.m^{-3} and (c) $\sigma = 27.39$ kg.m^{-3}. The arrows describe the potential pathways of the particles that may link the tidal resuspension sites and the GEOVIDE stations. The colors define the nature of the particles transported: yellow for lithogenic, blue for biogenic, and purple for both lithogenic and biogenic. The internal tide (IT) symbol refers to a situation where the particles are transported across streamlines by ITs.

Station 13 is mostly influenced by southward and northeastward currents; thus, the lithogenic particles observed at this station are transported following a circuitous pathway. This pathway is the same at every isopycnals: starting from the La Coruña TRS and circumventing the Galicia Bank (Figure 6). At 27.0 kg.m^{-3}, this pathway transports particles mainly lithogenic from the La Coruña and Fisterra TRSs but also mixed sediment from Ulla TRS. At 27.17 and 27.39 kg.m^{-3} however, the resuspension of biogenic sediment at the Galicia Bank can completely invert the ratio of lithogenic/biogenic particle within the suspended particles (blue and yellow to purple arrows, Figures 6b and 6c). In addition, a current at 27.39 kg.m^{-3} seems to directly link Estremadura Spur TRS to station 13. Thus, we suggest that station 13 is affected by lithogenic particles for shallow isopycnals and mixed particles below. This is in good agreement with the GEOVIDE observations of lithogenic REEs (Figure 1).

Some streamlines seem to hardly connect the TRSs and the GEOVIDE station, but could if ITs transport the particles across the streamline over 50–100 km (IT symbols in Figure 6). This distance is comparable to that from the simulation of Masunaga et al. (2020), where the sediment is transported over 50 km by an IT flux of ~5 kW.m^{-1} (their Figures 5 and 13f). This could happen near La Coruña/Fisterra shelf, Galicia Bank and Estremadura Spur shelf where ITs energy flux >3 kW.m^{-1} (Figure 3a). As for station 1, currents may also bring sediment from areas further south (Hernández-Molina et al., 2016).

Station 21 does not seem to connect with the TRS at any isopycnal. Long and meandering pathways could approach station 21 from La Coruña but no further than 17°W (yellow arrow, Figure 6c). Moreover, a large northeastward current highly influences station 21: from ~12 cm.s^{-1} at 27.0 kg.m^{-3} to 6 cm.s^{-1} at 27.39 kg.m^{-3}. This current is one of the southern branches of the North Atlantic Current (SNAC) highlighted by Zunino et al. (2017). The authors show that station 21 is under the influence of a large anticyclonic eddy during the cruise. This station displays very different temperatures and salinity than the nearby stations (Figure S1 in Supporting Information S1), with Subpolar Mode Water below 180 m and Subarctic Intermediate Water at 500 m (Garcia-Ibanez et al., 2018). Current velocity across the GEOVIDE transect highlights a strong shear current centered on station 21. It cannot be excluded that this complex circulation could bring water masses from other coastal/shelf margin locations than the Iberian coast. For example, the East North Atlantic Central Waters are highly represented at this depth (Garcia-Ibanez et al., 2018) and may have been influenced by ITs from the Gulf of Maine (Duda et al., 2018). The present choice of such regional model reanalysis does not enable us to reach a conclusion on the origins of the highly lithogenic particles observed at station 21. This will require further investigations based on a Lagrangian methodology (Artigue et al., 2020; Maes & Blanke, 2015) applied to a simulation of the North Atlantic basin reproducing the mixing of the various water masses in the North Atlantic and tidal dynamics. The ongoing study of neodymium isotopic composition (εNd) of the GEOVIDE samples could help to determine the exact origin of the particles (Grenier et al., 2018).

21699291, 2022, 10, Downloaded from https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2022JC018816 by Universite De Toulouse 3, Wiley Online Library on [19/07/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

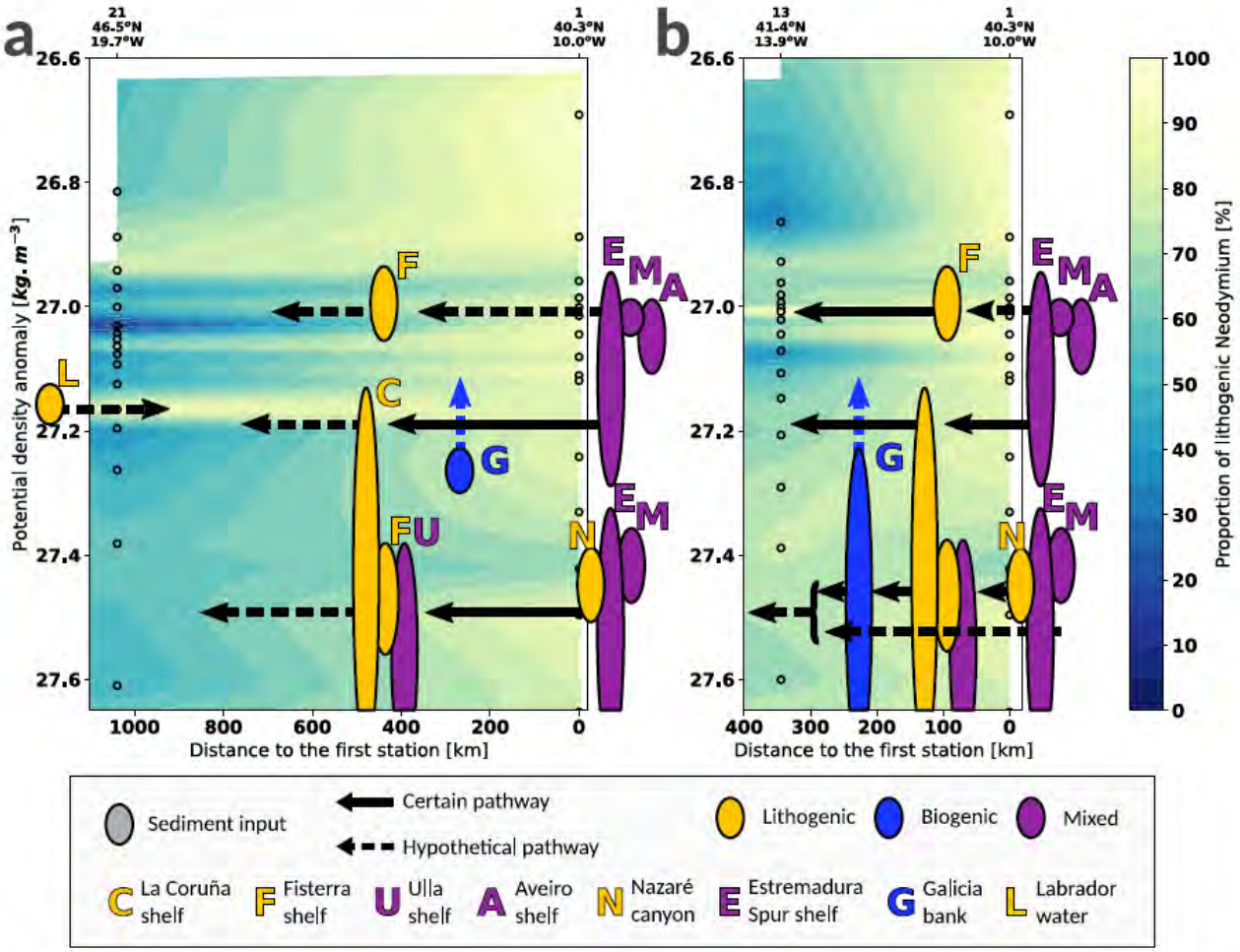


Figure 7. Proportion of lithogenic neodymium in particulate matter along isopycnals (a) between station 1 and 21 and (b) between station 1 and 13) using linear interpolation. The color inside the black rings refers to the GEOVIDE measurements. The other symbols refer to the tidal resuspension sites and the transport of the particles. On top of each station there is the station number and its localization. Data from Lagarde et al. (2020).

The simulation of the oceanic circulation provides a better understanding of the transport of the suspended particles over the area. Distinct pathways are highlighted for each station. Because stations 13 and 21 are not connected, the interpolation of the particulate lithogenic fraction between these two stations is not relevant and hampers the interpretation of the results. Distinct interpolations of the GEOVIDE measurements are proposed in Figure 7. The results shown in Table 1 and Figure 6 were added to Figure 7 in order to propose a clear summary of our study.

5. Conclusion and Perspectives

This study proposes the first interdisciplinary approach to explain the resuspension and transport of lithogenic particles from the Iberian coast to the middle of the North Atlantic basin. Based on a semi-realistic 3D tidal model and sediment properties, we establish that ITs generated in the Bay of Biscay and along the Iberian slope participate in sediment resuspension and could be the major mechanism for the resuspension occurring below 300 m. Eight TRS are identified: La Coruña shelf, Fisterra shelf and Nazaré canyon are sources of lithogenic sediment, the Ulla, Aviero, Mondego and Estremadura Spur shelves are likely providing both lithogenic and biogenic sediments, and the Galicia Bank is a source of biogenic sediment. Most of these sites are under strong IT influence, except some areas of Estremadura Spur shelf, strong bottom friction is only due to barotropic tidal currents at the top of the shelf slope. Using a regional model reanalysis, the mean state of the oceanic circulation

21699291, 2022, 10, Downloaded from https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2022JC018816 by Universite De Toulouse 3, Wiley Online Library on [19/07/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

in the area is investigated on the suspected isopycnals. Associated with the TRS, this approach explains most of the GEOVIDE observations (Lagarde et al., 2020). However, we demonstrate that stations 13 and 21 are not connected. More specifically, the significant lithogenic fraction and the water masses observed at station 21 at 500 m (27.17 $kg.m^{-3}$) could reflect transport of sediment originating from the North American margins rather than from the Iberian margin.

More broadly, questions raised by the geochemical results lead to the development of this method associating dedicated IT simulation to regional circulation one. This strategy helped to improve the first interpretations of the geochemical data (Gourain et al., 2019; Lagarde et al., 2020). Not all TRS from this study are located on critical slopes, and many critical slopes of the Iberian Peninsula are not associated with a TRS. Thus, we suggest that the slope criticality is not sufficient to properly identify TRS and should be reserved to internal solitary waves (in the upper 300 m). An explicit modeling of the ITs with a thin grid resolution (<3 km) and a good knowledge of the sediment properties (nature and size) are required to simulate and identify TRSs. Further work on sediment resuspension and large distance particle transport should consider applying Lagrangian tracking to the oceanic circulation simulations as well as performing a complete tidal-circulation model coupled with a sediment model.

Data Availability Statement

The GEOVIDE CTD data are available at SENOE (DOI: 10.17882/52153). The GEOVIDE geochemical tracer data and OMEX II-II sediment data are available at BODC (https://www.bodc.ac.uk/geotraces/data/idp2017/; https://www.bodc.ac.uk/omex/omexii-ii/). FES2014b tidal atlas is available at SEDOO (DOI: 10.6096/3001). IBIRYS12 is available at CMEMS (DOI: 10.48670/moi-00029).

Acknowledgments
The authors are grateful to the CNES, CLS, CNRS, and UPS for the funding of this study. The authors are thankful to D. Allain for the development of the POCViP visualization software, to H. de Stigter, who provided us with the sediment properties near the Nazaré canyon, and to R. Almar for his advice on sediment resuspension. The BOBIBE simulation was performed using HPC resources from GENCI/CINES (Grants 2020-A0080110098 and 2021A0100110098). The GEOVIDE geochemical tracer data, as part of GEOTRACE program, are provided by the British Oceanographic Data Centre (BODC), funded by the Scientific Committee on Oceanic Research, the US National Science Foundation, and the UK Natural Environment Research Council. The sediment properties from OMEX II-II project are provided by the BODC, funded by the European Commission through the Marine Science and Technology program.

References

Artigue, L., Lacan, F., Van Gennip, S., Lohan, M. C., Wyatt, N. J., Woodward, E. M. S., et al. (2020). Water mass analysis along 22°N in the subtropical North Atlantic for the JC150 cruise (Geotraces, GApr08). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 103230.

Balsinha, M. J. (2020). *Sedimentary dynamics in the Estremadura Spur continental shelf, (Unpublished doctoral dissertation)*. Universidade de Lisboa.

Boegman, L., & Stastna, M. (2019). Sediment resuspension and transport by internal solitary waves. *Annual Review of Fluid Mechanics, 51*, 129–154. https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-122316-045049

Buijsman, M. C., Arbic, B. K., Richman, J. G., Shriver, J. F., Wallcraft, A. J., & Zamudio, L. (2017). Semidiurnal internal tide incoherence in the equatorial Pacific. *Journal of Geophysical Research: Oceans, 122*(7), 5286–5305. https://doi.org/10.1002/2016jc012590

Cacchione, D. (1970). *Experimental study of internal gravity waves over a slope, (Unpublished doctoral dissertation)*. Massachusetts Institute of Technology and Woods Hole Oceanographic Institution.

Cacchione, D., Pratson, L. F., & Ogston, A. (2002). The shaping of continental slopes by internal tides. *Science, 296*(5568), 724–727. https://doi.org/10.1126/science.1069803

de Lavergne, C., Falahat, S., Madec, G., Roquet, F., Nycander, J., & Vic, C. (2019). Toward global maps of internal tide energy sinks. *Ocean Modeling, 137*, 52–75. https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2019.03.010

de Madron, X. D., Castaing, P., Nyffeler, F., & Courp, T. (1999). Slope transport of suspended particulate matter on the Aquitanian margin of the Bay of Biscay. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 46*(10), 2003–2027.

de Stigter, H. C., Boer, W., de Jesus Mendes, P. A., Jesus, C. C., Thomsen, L., van den Bergh, G. D., & van Weering, T. C. (2007). Recent sediment transport and deposition in the Nazaré Canyon, Portuguese continental margin. *Marine Geology, 246*(2–4), 144–164. https://doi.org/10.1016/j.margeo.2007.04.011

Dias, J., Jouanneau, J., Gonzalez, R., Araújo, M., Drago, T., Garcia, C., et al. (2002). Present day sedimentary processes on the northern Iberian shelf. *Progress in Oceanography, 52*(2–4), 249–259. https://doi.org/10.1016/s0079-6611(02)00009-5

Dias, J., & Nittrouer, C. A. (1984). Continental shelf sediments of northern Portugal. *Continental Shelf Research, 3*(2), 147–165.

Duarte, J. F., & Taborda, R. (2007). Bottom sediment signature associated with the Oporto, Aveiro, and Nazaré Submarine Canyons (NW off Portugal). *Thalassas, 23*(1), 9–18.

Duda, T. F., Lin, Y.-T., Buijsman, M., & Newhall, A. E. (2018). Internal tidal modal ray refraction and energy ducting in baroclinic Gulf Stream currents. *Journal of Physical Oceanography, 48*(9), 1969–1993. https://doi.org/10.1175/jpo-d-18-0031.1

Estournel, C., Marsaleix, P., & Ulses, C. (2021). A new assessment of the circulation of Atlantic and intermediate waters in the eastern Mediterranean. *Progress in Oceanography, 198*, 102673. https://doi.org/10.1016/j.pocean.2021.102673

Flach, E., Muthumbi, A., & Heip, C. (2002). Meiofauna and macrofauna community structure in relation to sediment composition at the Iberian margin compared to the Goban Spur (NE Atlantic). *Progress in Oceanography, 52*(2–4), 433–457. https://doi.org/10.1016/s0079-6611(02)00018-6

Garcia-Ibanez, M. I., Pérez, F. F., Lherminier, P., Zunino, P., Mercier, H., & Tréguer, P. (2018). Water mass distributions and transports for the 2014 GEOVIDE cruise in the North Atlantic. *Biogeosciences, 15*(7), 2075–2090. https://doi.org/10.5194/bg-15-2075-2018

Garrett, C., & Kunze, E. (2007). Internal tide generation in the deep ocean. *Annual Review of Fluid Mechanics, 39*, 57–87. https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.39.050905.110227

Gourain, A., Planquette, H., Cheize, M., Lemaitre, N., Menzel Barraqueta, J.-L., Shelley, R., et al. (2019). Inputs and processes affecting the distribution of particulate iron in the North Atlantic along the GEOVIDE (GEOTRACES GA01) section. *Biogeosciences, 16*(7), 1563–1582. https://doi.org/10.5194/bg-16-1563-2019

21699291, 2022, 10, Downloaded from https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2022JC018816 by Université De Toulouse 3, Wiley Online Library on [19/07/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

Grenier, M., Garcia-Solsona, E., Lemaitre, N., Trull, T. W., Bouvier, V., Nonnotte, P., et al. (2018). Differentiating lithogenic supplies, water mass transport, and biological processes on and off the Kerguelen Plateau using rare Earth element concentrations and neodymium isotopic compositions. *Frontiers in Marine Science*, *5*, 426. https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00426

Hernández-Molina, F. J., Wåhlin, A., Bruno, M., Ercilla, G., Llave, E., Serra, N., et al. (2016). Oceanographic processes and morphosedimentary products along the Iberian margins: A new multidisciplinary approach. *Marine Geology*, *378*, 127–156. https://doi.org/10.1016/j.margeo.2015.12.008

Huthnance, J. (1989). Internal tides and waves near the continental shelf edge. *Geophysical & Astrophysical Fluid Dynamics*, *48*(1–3), 81–106. https://doi.org/10.1080/03091928908219527

Huthnance, J., Van Aken, H. M., White, M., Barton, E. D., Le Cann, B., Coelho, E. F., et al. (2002). Ocean margin exchange—Water flux estimates. *Journal of Marine Systems*, *32*(1–3), 107–137. https://doi.org/10.1016/s0924-7963(02)00034-9

Jia, Y., Tian, Z., Shi, X., Liu, J. P., Chen, J., Liu, X., et al. (2019). Deep-sea sediment resuspension by internal solitary waves in the northern South China Sea. *Scientific Reports*, *9*(1), 1–8. https://doi.org/10.1038/s41598-019-47886-y

Lagarde, M., Lemaitre, N., Planquette, H., Grenier, M., Belhadj, M., Lherminier, P., & Jeandel, C. (2020). Particulate rare Earth element behavior in the North Atlantic (GEOVIDE cruise). *Biogeosciences*. https://doi.org/10.5194/bg-17-5539-2020

Lam, P. J., Heller, M. I., Lerner, P. E., Moffett, J. W., & Buck, K. N. (2020). Unexpected source and transport of iron from the deep Peru margin. *ACS Earth and Space Chemistry*, *4*(7), 977–992. https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00066

Larsen, L., Sternberg, R., Shi, N., Marsden, M., & Thomas, L. (1981). Field investigations of the threshold of grain motion by ocean waves and currents. *Marine Geology*, *42*(1–4), 105–132. https://doi.org/10.1016/s0070-4571(08)70296-6

Lyard, F. H., Allain, D. J., Cancet, M., Carrère, L., & Picot, N. (2021). FES2014 global ocean tides atlas: Design and performances. *Ocean Science Discussions*, *2021*, 1–40. https://doi.org/10.5194/os-2020-96

Maes, C., & Blanke, B. (2015). Tracking the origins of plastic debris across the Coral Sea: A case study from the Ouvéa Island, New Caledonia. *Marine Pollution Bulletin*, *97*(1), 160–168. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.06.022

Maraldi, C., Chanut, J., Levier, B., Ayoub, N., Mey, P. D., Reffray, G., et al. (2013). NEMO on the shelf: Assessment of the Iberia-Biscay-Ireland configuration. *Ocean Science*, *9*(4), 745–771. https://doi.org/10.5194/os-9-745-2013

Marin, F. (2011). Solitons: Historical and physical introduction. In R. A. Meyers (Ed.), *Mathematics of complexity and dynamical systems* (pp. 1561–1575). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1806-1_100

Marsaleix, P., Auclair, F., Floor, J. W., Herrmann, M. J., Estournel, C., Pairaud, I., & Ulses, C. (2008). Energy conservation issues in sigma-coordinate free-surface ocean models. *Ocean Modeling*, *20*(1), 61–89. https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2007.07.005

Marsaleix, P., Michaud, H., & Estournel, C. (2019). 3D phase-resolved wave modeling with a non-hydrostatic ocean circulation model. *Ocean Modeling*, *136*, 28–50. https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2019.02.002

Masunaga, E., Arthur, R. S., Fringer, O. B., & Yamazaki, H. (2017). Sediment resuspension and the generation of intermediate nepheloid layers by shoaling internal bores. *Journal of Marine Systems*, *170*, 31–41. https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2017.01.017

Masunaga, E., Arthur, R. S., & Yamazaki, H. (2020). Baroclinic residual circulation and mass transport due to internal tides. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *125*(4), e2019JC015316. https://doi.org/10.1029/2019jc015316

McCave, I., & Hall, I. R. (2002). Turbidity of waters over the northwest Iberian continental margin. *Progress in Oceanography*, *52*(2–4), 299–313. https://doi.org/10.1016/s0079-6611(02)00012-5

Miedema, S. (2012a). Constructing the shields curve. Part A: Fundamentals of the sliding, rolling, and lifting mechanisms for the entrainment of particles. *Journal of Dredging Engineering*, *12*(1), 1–49.

Miedema, S. (2012b). Constructing the shields curve. Part B: Sensitivity analysis, exposure and protrusion levels settling velocity, shear stress and friction velocity, erosion flux and laminar main flow. *Journal of Marine Science and Engineering*, *12*, 50–92.

Miedema, S. (2013). Constructing the shields curve. Part C: Cohesion by silt, Hjulstrom, Sundborg. *International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering*, *55409*, V006T10A023

Molinas, E., Carneiro, J. C., & Vinzon, S. (2020). Internal tides as a major process in Amazon continental shelf fine sediment transport. *Marine Geology*, *430*, 106360. https://doi.org/10.1016/j.margeo.2020.106360

Oliveira, A., Vitorino, J., Rodrigues, A., Jouanneau, J., Dias, J., & Weber, O. (2002). Nepheloid layer dynamics in the northern Portuguese shelf. *Progress in Oceanography*, *52*(2–4), 195–213. https://doi.org/10.1016/s0079-6611(02)00006-x

Pairaud, I. L., Auclair, F., Marsaleix, P., Lyard, F., & Pichon, A. (2010). Dynamics of the semi-diurnal and quarter-diurnal internal tides in the Bay of Biscay. Part 2: Baroclinic tides. *Continental Shelf Research*, *30*(3–4), 253–269. https://doi.org/10.1016/j.csr.2009.10.008

Pairaud, I. L., Lyard, F., Auclair, F., Letellier, T., & Marsaleix, P. (2008). Dynamics of the semi-diurnal and quarter-diurnal internal tides in the Bay of Biscay. Part 1: Barotropic tides. *Continental Shelf Research*, *28*(10–11), 1294–1315. 10.1016/j.csr.2008.03.004

Puig, P., Palanques, A., Guillén, J., & El Khatab, M. (2004). Role of internal waves in the generation of nepheloid layers on the northwestern Alboran slope: Implications for continental margin shaping. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *109*(C9). https://doi.org/10.1029/2004jc002394

Quaresma, L. S., Vitorino, J., Oliveira, A., & da Silva, J. (2007). Evidence of sediment resuspension by nonlinear internal waves on the western Portuguese mid-shelf. *Marine Geology*, *246*(2–4), 123–143. https://doi.org/10.1016/j.margeo.2007.04.019

Ribbe, J., & Holloway, P. E. (2001). A model of suspended sediment transport by internal tides. *Continental Shelf Research*, *21*(4), 395–422. https://doi.org/10.1016/s0278-4343(00)00081-9

Ribeiro, M. (2008). *Dinâmica sedimentar da cabeceira do canhão submarino da nazaré* (p. 14). Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Schmidt, S., Chou, L., & Hall, I. R. (2002). Particle residence times in surface waters over the north-western Iberian margin: Comparison of pre-upwelling and winter periods. *Journal of Marine Systems*, *32*(1–3), 3–11. https://doi.org/10.1016/s0924-7963(02)00027-1

Shields, A. (1936). *Anwendung der aehnlichkeitsmechanik und der turbulenzforschung auf die geschiebebewegung, (Ph.D. thesis)*. Technical University.

Toublanc, F., Ayoub, N., Lyard, F., Marsaleix, P., & Allain, D. (2018). Tidal downscaling from the open ocean to the coast: A new approach applied to the Bay of Biscay. *Ocean Modeling*, *124*, 16–32. https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2018.02.001

van Weering, T. C., & de Stigter, H. C. (1998). *Benthic boundary layer forcing on Iberian margin particle fluxes and accumulation (Tech. Rep.)*. OMEX II-II Second Annual Science Report. Retrieved from https://www.bodc.ac.uk/omex/omexii-ii/report/05a_sr.pdf

Van Weering, T. C., De Stigter, H., Boer, W., & De Haas, H. (2002). Recent sediment transport and accumulation on the NW Iberian margin. *Progress in Oceanography*, *52*(2–4), 349–371. https://doi.org/10.1016/s0079-6611(02)00015-0

Yenes, M., Casas, D., Nespereira, J., Monterrubio, S., Ercilla, G., & López-González, N. (2019). Galicia bank sediment transport activity in response to continuous sedimentary instability dynamics: A geotechnical perspective. *International Journal of Earth Sciences*, *108*(8), 2545–2560. https://doi.org/10.1007/s00531-019-01776-w

21699291, 2022, 10, Downloaded from https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2022JC018816 by Universite De Toulouse 3, Wiley Online Library on [19/07/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

Zaron, E. D. (2019). Baroclinic tidal sea level from exact-repeat mission altimetry. *Journal of Physical Oceanography*, *49*(1), 193–210. https://doi.org/10.1175/JPO-D-18-0127.1

Zunino, P., Lherminier, P., Mercier, H., Daniault, N., García-Ibáñez, M. I., & Pérez, F. F. (2017). The GEOVIDE cruise in May–June 2014 reveals an intense meridional overturning circulation over a cold and fresh subpolar North Atlantic. *Biogeosciences*, *14*(23), 5323–5342. https://doi.org/10.5194/bg-14-5323-2017

References From the Supporting Information

Arakawa, A., & Lamb, V. R. (1981). A potential enstrophy and energy conserving scheme for the shallow water equations. *Monthly Weather Review*, *109*(1), 18–36. https://doi.org/10.1175/1520-0493(1981)109<0018:apeaec>2.0.co;2

Costa, A., Doglioli, A. M., Marsaleix, P., & Petrenko, A. A. (2017). Comparison of in situ microstructure measurements to different turbulence closure schemes in a 3D numerical ocean circulation model. *Ocean Modeling*, *120*, 1–17. https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2017.10.002

Damien, P., Bosse, A., Testor, P., Marsaleix, P., & Estournel, C. (2017). Modeling postconvective submesoscale coherent vortices in the northwestern Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *122*(12), 9937–9961. https://doi.org/10.1002/2016jc012114

Grebenkov, D. S., & Serror, J. (2014). Following a trend with an exponential moving average: Analytical results for a Gaussian model. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, *394*, 288–303. https://doi.org/10.1016/j.physa.2013.10.007

Griffies, S. M., & Hallberg, R. W. (2000). Biharmonic friction with a Smagorinsky-like viscosity for use in large-scale eddy-permitting ocean models. *Monthly Weather Review*, *128*(8), 2935–2946. https://doi.org/10.1175/1520-0493(2000)128<2935:bfwasl>2.0.co;2

Jackett, D. R., McDougall, T. J., Feistel, R., Wright, D. G., & Griffies, S. M. (2006). Algorithms for density, potential temperature, conservative temperature, and the freezing temperature of sea water. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, *23*(12), 1709–1728. https://doi.org/10.1175/jtech1946.1

Kundu, P., Cohen, M. I., & Hu, H. H. (2004). *Fluid mechanics*. Elsevier Academic Press.

Leonard, B. P. (1979). A stable and accurate convective modeling procedure based on quadratic upstream interpolation. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, *19*(1), 59–98. https://doi.org/10.1016/0045-7825(79)90034-3

Marsaleix, P., Auclair, F., & Estournel, C. (2006). Considerations on open boundary conditions for regional and coastal ocean models. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, *23*(11), 1604–1613. https://doi.org/10.1175/jtech1930.1

Marsaleix, P., Auclair, F., & Estournel, C. (2009). Low-order pressure gradient schemes in sigma coordinate models: The seamount test revisited. *Ocean Modeling*, *30*(2–3), 169–177. https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2009.06.011

Siddorn, J., & Furner, R. (2013). An analytical stretching function that combines the best attributes of geopotential and terrain-following vertical coordinates. *Ocean Modeling*, *66*, 1–13. https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2013.02.001

21699291, 2022, 10, Downloaded from https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2022JC018816 by Universite De Toulouse 3, Wiley Online Library on [19/07/2023]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

4.3. Conclusions et perspectives

En conclusion ce travail de modélisation a permis de montrer que la dissipation de l'énergie des ondes internes de marée au niveau de la marge ibérique est responsable de la remise en suspension des sédiments. Ces sédiments sont ensuite transportés vers l'océan ouvert par les courants.

Les ondes internes de marées sont permanentes et omniprésentes dans l'océan, et les apports lithogéniques ont un impact significatif sur les distributions de concentrations particulaires de REE, Fe, Mn et Al. La marge ibérique est donc une source non négligeable de ces éléments sous forme solide pour l'océan ouvert. Cela soulève deux questions :

- Cet apport particulaire impacte-t-il significativement les concentrations dissoutes ?
- Est-ce un phénomène très localisé dans l'océan mondial dû aux particularités de cette marge ?

L'analyse des concentrations en REE dissoutes (DREE), objet du prochain chapitre, apporte une réponse à la première question. Pour répondre à la question de la globalité du phénomène, une synthèse des zones d'enrichissements en éléments traces dans les zones de forte activité des IT est proposée au chapitre suivant.

Chapitre 5 : Concentrations en REE dissoutes : apports des marges, échange particules-dissous et coefficients de partition

5.1. Pourquoi étudier les DREE dissoutes ?

Cette troisième partie de mon travail de thèse porte sur les concentrations en REE dissoutes (DREE). Les résultats obtenus précédemment posent les questions suivantes :

- Les apports de particules se traduisent-ils par un enrichissement dans le dissous résultant de leur dissolution ?
- Est-ce que les échanges entre particules et dissous influencent différemment les concentrations de REE dissoutes selon les régions biogéochimiques traversées ?

A ces interrogations viennent s'ajouter celles posées par les résultats des autres études publiées sur les DREE dans la même zone. Si la section GEOVIDE est la première grande section des concentrations en DREE dans l'Atlantique Nord subpolaire, d'autres études plus locales ont été menées dans cette zone (Crocket et al., 2018, entre l'Ecosse et l'Islande; Filippova et al., 2017, mer du Labrador; Lacan et Jeandel, 2004a, 2004b, 2005, dans le bassin islandais et les mers d'Irminger et du Labrador; Lambelet et al., 2016, mer d'Irminger et mer du Labrador), dont les principaux résultats sont les suivants :

- Les distributions en REE sont principalement contrôlées par l'advection (Crocket et al., 2018) à distance des marges, et cet aspect semi-conservatif des REE permet d'identifier les masses d'eau caractéristiques comme la LSW

- Les spectres de DREE portent une empreinte lithogénique à proximité des marges (Crocket et al., 2018; Lacan et Jeandel, 2004b)

- Les concentrations en Nd (Lambelet et al., 2016) et en REE (Lambelet et al., 2016) augmentent avec la profondeur sous l'effet du scavenging réversible

- Des concentrations en DREE élevées par endroits sont attribuées à de la remise en suspension de sédiments déposés (Crocket et al., 2018, bassin islandais; Lacan et Jeandel, 2004a, 2004b, dans l'ISOW)

- Filippova et al. (2017) observent qu'en mer du Labrador, les distributions de concentrations varient peu avec la profondeur.

En plus de la question de l'influence des apports lithogéniques, ces résultats posent celle de l'influence relative du mélange des masses d'eau et du scavenging réversible sur les concentrations en DREE. En effet, toute concentration d'élément observée en un point de la

colonne d'eau a une composante conservative, qui dépend des masses d'eau apportées en ce point par l'advection, et une composante non-conservative qui dépend des processus *in-situ*. Ces derniers vont soustraire des REE de la phase dissoute vers les particules par adsorption ou absorption, ou en apporter par désorption, reminéralisation ou dissolution.

L'enjeu est de réussir à séparer et quantifier les processus conservatifs (mélange des masses d'eau) et non-conservatifs (processus *in-situ*). Déconvoluer ces mécanismes permet d'identifier l'origine des variations des concentrations en DREE, et ainsi de quantifier les différents sources et puits.

Cette déconvolution peut se faire en utilisant les résultats d'une analyse multi-paramétrique optimisée des masses d'eau (eOMPA, extended Optimum Multiparameter Analysis). L'analyse repose sur des eaux sources types (SWT) prédéfinies, caractérisées par leur température potentielle, leur salinité, leur teneur en oxygène, en nitrates, en phosphates et en silicates. Pour chaque point de la section où ces données sont disponibles, la contribution relative de chacune des eaux sources définies est déterminée. Il n'existe pas de solution unique permettant d'obtenir exactement la solution au système d'équation à partir des eaux-sources définies, c'est-à-dire de retrouver les données mesurées de température, salinité, oxygène, nitrates, phosphates et silicates au niveau de tous les points de la section. Parmi les solutions approchant la résolution du système, celle qui présente les écarts les plus faibles entre données calculées et données observées est retenue. Pour GEOVIDE, ce travail a été effectué par García-Ibáñez et al. (2018), me permettant d'extraire la composante conservative des concentrations en DREE mesurées. Pour cela, les concentrations en DREE sont fixées dans les SWT en croisant les contraintes paramétriques de l'eOMPA avec les données disponibles dans la littérature. Une concentration en DREE théorique qui résulterait uniquement du mélange est alors calculée. L'écart entre cette concentration théorique et la concentration mesurée illustre les processus non-conservatifs ayant eu lieu sur le parcours de la masse d'eau depuis sa zone de formation. Un écart positif indiquera qu'un enrichissement s'est produit, quand un écart négatif pointera vers un processus de soustraction des DREE par les particules.

Pour les DREE, ce calcul n'a été réalisé qu'une seule fois auparavant, dans l'Atlantique sud tropical (12°S, Zheng et al., 2016). Ces auteurs montrent qu'en dessous de 1000 m les distributions des concentrations en DREE sont contrôlées à 75% par le mélange conservatif. Les résultats de leur OMPA montrent des enrichissements dans le bassin angolais et au niveau de la marge africaine sous forme de deux langues distinctes, l'une centrée autour de 1500 m et l'autre de 4000 m, ainsi qu'au niveau du bassin brésilien en profondeur (>4000 m). Ces auteurs attribuent les enrichissements observés du côté africain à une dissolution de la calcite à 4000 m mais à une dissolution d'oxydes et hydroxydes ferromagnésiens à 1500 m. A l'ouest, à 4000 m, les enrichissements sont attribués à une dissolution de « particules » moins caractérisées.

L'obtention des concentrations dissoutes a également permis d'établir les coefficients de partition entre phase dissoute et phase particulaire, les Kd. Ce calcul tient compte de la masse des particules en suspension, SPM, afin de s'affranchir de l'effet de la concentration en particules sur l'affinité des REE pour les particules. Comme il est difficile d'avoir toutes ces données sur une même campagne aux mêmes profondeurs, les données de Kd sont aujourd'hui inexistantes dans la littérature (Stichel et al., 2020). Cependant, Kd est un paramètre incontournable des modèles de cycles des éléments traces, dans lequel il conditionne la répartition de l'élément modélisé entre phase dissoute et phase particulaire, et par conséquent la dynamique de sa réactivité. En l'absence de données, Kd est fixé dans les modèles à une valeur constante qui permet d'obtenir les distributions dissoutes les plus proches des observations, la rareté des données particulaires ne permettant pas la comparaison à grande échelle. Cette faiblesse des modèles a été soulignée (Siddall et al., 2008; Arsouze, 2009; Ayache et al., 2023), et des Kd mieux contraints pourraient permettre de mieux modéliser le Nd dans les différents compartiments océaniques, l'utilisation d'un terme constant se traduisant par une écart marqué entre simulations et observations soit en surface soit en profondeur. Le calcul des Kd présente donc un intérêt majeur pour mieux contraindre les modèles cycle du Nd, et donc mieux quantifier ses sources, puits et son temps de résidence à l'échelle globale.

Cette étude présente les concentrations dissoutes des 14 Terres Rares (DREE) mesurées dans l'eau de mer collectée au cours de la campagne GEOVIDE (Mai-Juin 2014, R/V Pourquoi Pas ?, GEOTRACES GA01). Ces concentrations en DREE ont été déterminées en utilisant pour la première fois un système de préconcentration offline élaboré au laboratoire, le SeaSLOW. Ce système combine huit colonnes contenant la résine Nobias chelate PA-1® (Hitachi High-Technologies). A partir de ces concentrations, une OMPA a été utilisée pour évaluer la contribution relative du mélange des masses d'eau aux distributions de concentrations a été calculée en utilisant une OMPA réalisée pour la campagne. Les coefficients de partition ont ensuite été établis en utilisant les concentrations en REE particulaires déjà déterminés. Les principaux résultats obtenus en utilisant ces deux approches pour mieux comprendre le cycle des REE dans la zone sont présentés dans la section suivante.

5.2. Résumé des résultats obtenus

5.2.1. Distribution surprenante des DREE le long de la section GEOVIDE

Contrairement à ce qui est classiquement observé pour les DREE dans la colonne d'eau, les concentrations mesurées en DREE le long de la section GEOVIDE diffèrent du profil « nutrient-like », en présentant des concentrations **constantes** voire qui **diminuent en-dessous de 500 m**. Pour mieux comprendre ces distributions, j'ai tout d'abord déconvolué la contribution des processus non conservatifs de celle du mélange conservatif sur les distributions

de concentrations en DREE en appliquant le modèle OMPA sur les données de DREE dans l'Atlantique Nord. Les résultats montrent i) **d'importants apports dissous au niveau de la marge ibérique,** qui peuvent être attribués à la dissolution des particules remises en suspension au niveau du talus par les **ondes internes**, en cohérence avec les questions soulevées par le travail conduit avec Simon Barbot ii) que la diminution des concentrations avec la profondeur dans l'océan profond s'explique par un **important scavenging dans les masses d'eau profondes**, en particulier dans la NEADWL et l'ISOW iii) dans les mer d'Irminger et du Labrador, la soustraction opérée par le phytoplancton **est compensée par des apports externes**. Au contraire des conclusions de Zheng et al (2016), nous n'avons pas eu à invoquer des dissolutions différentielles de particules en fonction de la profondeur et de la nature des sédiments déposés.

La combinaison des apports lithogéniques sous formes de particules qui se dissolvent en partie lors de leur transport océanique avec le scavenging prenant place dans l'océan profond apportent des éléments de réponse quant aux mécanismes à l'origine du « *boundary exchange* », donc du paradoxe du Nd.

5.2.2 Comparaison entre DREE et PREE : les coefficients de distribution

L'acquisition des concentrations dissoutes permet d'effectuer une comparaison avec les concentrations particulaires, et ainsi d'évaluer la répartition des différentes REE entre phase dissoute et phase particulaire. Cette répartition est quantifiée par le coefficient de partition Kd, exprimé selon l'équation (4-1). La concentration particulaire est généralement corrigée de la contribution lithogénique (Tachikawa et al., 1999), étant considéré que cette phase n'échange pas avec la phase dissoute.

$$\mathrm{Kd} = \frac{\mathrm{PREE}}{\mathrm{DREE} * \mathrm{SPM}} \qquad (4-1)$$

En plus des concentrations particulaires et dissoutes, le calcul de Kd requiert la masse de particules en suspension (SPM). Comme elle ne peut pas être déterminée avec précision par pesée en raison du sel de l'eau de mer qui se dépose sur les filtres en quantité variable, elle est calculée d'après une formule proposée par Lam et al. (2015b), qui prend en compte les cinq phases majeures constituant les particules. Parmi elle, la plus importante dans l'océan de surface est la matière organique particulaire (POM), dont la concentration est calculée à partir de celle en carbone organique particulaire (POC). Les tests phytoplanctoniques sont également pris en compte, leur forte densité pouvant avoir un « effet ballast » sur les particules. Les deux plus abondants sont l'opale des diatomées et le carbonate de calcium, dont la contribution à la masse totale est calculée à partir des concentrations en silice biogénique et en calcium particulaire respectivement. Au niveau inorganique, la phase lithogénique est constituée des produits de

l'érosion de la croûte continentale, sa contribution est calculée à partir des concentrations particulaires de traceurs lithogéniques tels que l'Al ou le Ti. La seconde phase inorganique est composée d'oxydes de Mn et d'hydroxydes de Fe, calculés à partir des concentrations particulaires de ces éléments.

L'échantillonnage coordonné lors de la campagne GEOVIDE a permis d'avoir les données nécessaires au calcul des Kd des différentes REE de la surface à 1500 m, pour obtenir les **premiers profils de Kd à l'échelle d'un bassin océanique**. Ces coefficients ont été calculés avec et sans correction authigénique : les concentrations dissoutes montrant une empreinte lithogénique en certains points de la section, elle ne peut pas être considérée comme non réactive.

Ces profils de **Kd varient avec la profondeur**, au contraire de ceux fixés dans les modèles de cycle du Nd qui sont constants avec la profondeur (Siddall et al., 2008). Les profils sont similaires avec et sans correction authigénique. Cette dernière diminue les valeurs de Kd d'un facteur environ égal à 2,5. Les valeurs de Kd sont **minimales sur les premiers 400 m**, où elles présentent les plus fortes variations. En-dessous de 400 m, elles **augmentent** de façon exponentielle **avec la profondeur** jusqu'à 1500 m. Les seules autres données de Kd avec lesquelles la comparaison est possible sont celles publiées par Stichel et al. (2020). Cette étude présente des valeurs de Kd établies à 5 stations dans l'Atlantique Nord, en-dessous de 500 m, le long du transect GEOTRACES GA02. La méthode de calcul de la SPM utilisée dans cet article est la même que celle présentée ici. La comparaison des résultats (Figure 5-1) montre que les Kd obtenus par Stichel et al. (2020) sont globalement supérieurs à ceux présentés ici, et que cette différence peut s'expliquer par des concentrations particulaires plus élevées le long de la section GEOVIDE. A deux stations proches, la station 44 de GEOVIDE et la station 6 de GA02, les valeurs de SPM et de Kd obtenus sont très similaires (représentés par des carrés sur les profils de la Figure 5-1), ce qui montre que i) les données obtenues sont vraisemblables ii) il existe une très forte variabilité des SPM et des Kd dans l'océan.

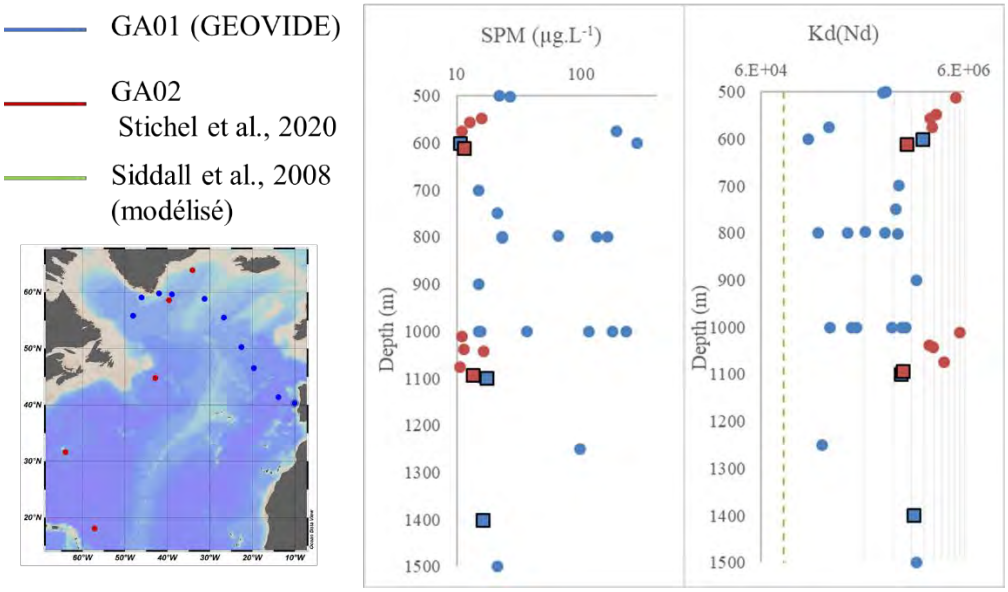


Figure 5-1 : Comparaison des SPM et Kd présentés dans cette étude (en bleu) avec ceux publiés par Stichel et al. (2020, en rouge) et au Kd modélisé par Siddall et al. (2008, en vert).

Les futures modélisations du cycle du Nd et des REE pourraient ainsi être améliorés par l'utilisation de Kd établis à partir de données plutôt qu'ajustés à une valeur fixe. D'autres études seront nécessaires pour rendre compte de leur variabilité spatio-temporelle, notamment en zone épipélagique.

5.2.3. Articles compagnons : "Rare Earth elements in the North Atlantic, part I: their non-conservative behavior reveals margin inputs and deep waters scavenging" et "Rare Earth elements in the North Atlantic, part II: partition coefficients "

Rare Earth elements in the North Atlantic, part I: their non-conservative behavior reveals margin inputs and deep waters scavenging

Lagarde Marion[a,1], Pham Viet Quoc[b], Lherminier Pascale[c], Belhadj Moustafa[a,2] and Jeandel Catherine[a,3]

a LEGOS, University of Toulouse, CNRS, CNES, IRD, UPS, 14 avenue Edouard Belin, Toulouse, 31400, France.

1 marion.lagarde@legos.obs-mip.fr (corresponding author)

2 moustafa.belhadj@legos.obs-mip.fr

3 catherine.jeandel@legos.obs-mip.fr

b Institute of Environmental Technology, 18 Hoàng Quốc Việt street, Cầu Giấy, Hanoi, Vietnam. viet.pham@legos.obs-mip.fr

c LOPS, Ifremer, CNRS, IRD, UBO, Ifremer, rue Dumont Durville,Plouzané, 29280, France. pascale.lherminier@ifremer.fr

keywords : DREE; non-conservative behavior; margin inputs; iberian margin; nepheloid layers; boundary exchange; GEOTRACES; GEOVIDE

Abstract

Dissolved concentrations of 14 Rare Earth Elements (DREE) were measured in seawater collected during the GEOVIDE cruise (GEOTRACES GA01, May-June 2014) in the North Atlantic. This is the first DREE dataset produced using the homemade offline preconcentration system, made of eight columns of Nobias chelate PA-1® resin (Hitachi High-Technologies) in parallel. Unexpected concentration profiles were observed, which differed from the typical "nutrient-like" DREE vertical distributions. Instead, we observe surface enrichment, especially close to the Iberian margin, and constant or decreasing concentrations below 500 m. An extended Optimum Multiparameter Analysis applied to the GEOVIDE section allowed disentangling the conservative signal brought by water masses from the non-conservative signal produced by inputs or subtractions along the water pathways. Results show i) strong dissolved inputs from the Iberian margin from resuspended particle dissolution, ii) that scavenging in deep water masses is responsible for the decreasing concentrations at depth, especially in the lower North East Atlantic Deep Water and the Iceland Scotland Overflow Water, and iii) that in the Irminger and Labrador Seas, biological uptake is compensated by external inputs. The

combination of lithogenic inputs from the Iberian margin, due to partial dissolution, with scavenging in deep water masses supports that mechanisms occurring at the land-ocean interface could explain part of the boundary exchange process.

1. Introduction

Trace elements and their isotopes (TEI) play a major role in the ocean biogeochemical cycle (Broecker et al., 1982; Bruland and Lohan, 2006; Henderson et al., 2007). Bioactive trace elements, such as iron, manganese, zinc or cobalt, can limit oceanic primary production, and thus the biological pump, the main mechanism for transferring atmospheric carbon to the deep ocean (Martin et al., 1991; Morel and Price, 2003; Boyd et al., 2007). Because eroded crustal materials are significantly more concentrated in bioactive species compared to the ocean, it is essential to quantify and trace this lithogenic source. It is also essential to quantify processes that occur along the water column and cannot be observed directly, such as organic matter remineralization and rates of export, or exchanges between dissolved and particulate phases. These processes regulate the intensity of carbon export to the deep ocean (Broecker et al., 1982; Henderson et al., 2007). In other words, quantifying TEI sources, transformation and sink is a major task for marine biogeochemists. To this extent, some trace elements are used as tracers of processes, in which case they are also named proxies. Among these trace elements, the Rare Earth Elements (REE), or lanthanides, are a family of chemical elements ranging in atomic number from 57 (lanthanum) to 71 (lutetium). Products of the continental erosion, REE are tracers of lithogenic inputs (Sholkovitz et al., 1999; Tachikawa et al., 1999a; van de Flierdt et al., 2016; Grenier et al., 2018). REE sources to the ocean include rivers, atmospheric inputs (Sholkovitz, 1992; Greaves et al., 1994; Sholkovitz et al., 1999; Tachikawa et al., 1999; Rousseau et al., 2015) and inputs from margin and bottom sediment (Haley et al., 2004; Lacan and Jeandel, 2005b; Jeandel et al., 2007; Arsouze, 2009; Abbott et al., 2015). However, these sources are still insufficiently constrained (Jeandel et al., 1998; Lacan and Jeandel, 2001): as

an example, the REE oceanic budget require at least an additional source to be balanced (Tachikawa et al., 2003; Jones et al., 2008; Arsouze et al., 2009).

REE are also informative tracers of dissolved-particle exchange along the water column. Firstly, their atomic mass increases with their atomic number (i.e., along the REE family) while their ionic radius decreases, both resulting from the progressive filling of their 4f orbital. This leads to slightly varying reactivity during geochemical processes from one REE to another. In the ocean, this progressive variation leads to an increase of the proportion of REE complexed with carbonate, phosphate and sulfide ions along the series (Byrne et Kim, 1990; Schijf et al., 2015; Cantrell et Byrne, 1987; Quinn et al., 2006). A higher proportion of light REE (LREE, from lanthanum (La) to gadolinium (Gd); atomic numbers 57−64) is in the form of free cations, making LREE more prone to be exchanged with particles compared to heavy REE (HREE, from terbium (Tb) to lutetium (Lu); atomic numbers 65−71). In other words, the abundance of marine particles as well as their potential adsorption sites, mainly manganese oxides and iron hydroxides (Bau et al., 1996; Bau et Koschinsky, 2009; Ohta et Kawabe, 2001), creates a fractionation between LREE and HREE (Sholkovitz et al., 1994; Elderfield, 1988; Elderfield et Greaves, 1982; Tachikawa et al., 1999b). Among the LREE, cerium (Ce) is even less soluble than its neighbors. In addition to the M^{3+} oxidation state common to all REE, Ce also exists in the M^{4+} oxidation state after adsorption on particles, by biotic or abiotic catalysis (Bau et Dulski, 1996; Elderfield, 1988; Moffett, 1994, 1990; Byrne et Kim, 1990). This insoluble M^{4+} (CeO_2) is not desorbed like other REE during particle remineralization or dissolution, which lead to a Ce anomaly: a depletion compared to other REE in the dissolved phase, and an enrichment in the particulate phase. Secondly, the REE reactivity to particles leads to reversible scavenging type profiles in the ocean (Nozaki and Alibo, 2003; Siddall et al., 2008; Garcia-Solsona et al., 2014). A subtraction is observed at the surface where particles are the most abundant, because of REE scavenging by iron hydroxides and manganese oxides (Elderfield, 1988; Byrne and

Kim, 1990; Bau and Dulski, 1996). Concentrations then increase with depth, as the particles are dissolved and remineralized, with a concentration gradient more important for LREE than for HREE. Last but not least, REE distributions can also be influenced by biological activity. On the one hand, LREE (mostly lanthanum) can be used by methanotrophs instead of calcium to catalyze methane transformation (Keltjens et al., 2014), leading to their depletion in surface waters (Shiller et al., 2017; Bayon et al., 2020; Meyer et al., 2021). On the other hand, Akagi (2013) suggested that a REE complexation by orthosilicic acid could lead to preferential HREE uptake by the diatoms. To sum up, although LREE and HREE are characterized by similar reactivities in the ocean, they do not display the exact same responses to biogeochemical processes (Oka et al., 2009). For this reason, REE are suitable tracers for describing, understanding and quantifying dissolved-particulate dynamics in the ocean (Sholkovitz et al., 1994; Jeandel et al., 1995; Tachikawa et al., 1999; Kuss et al., 2001).

This study focuses on the behavior of DREE in a key area of the ocean, the subpolar North Atlantic (SPNA, Figure 1), along the GEOVIDE transect. The GEOVIDE cruise (May–June 2014, R/V Pourquoi Pas ?) aimed to provide a basin-scale documentation of trace elements and their isotopes in this area, as part of the GEOTRACES program (Sarthou et al., 2018). The cruise started from Lisbon (Portugal), crossed the western Atlantic basin and the Irminger Sea to reach Cape Farewell, the southern tip of Greenland. The cruise ended in Newfoundland after crossing the Labrador Sea (Figure 1). The SPNA is a key area both in the thermohaline circulation, with deep water formation by convection in the Irminger and Labrador Seas (Daniault et al., 2016; Zunino et al., 2017; Mercier et al., 2015), and in terms of primary production with a particularly important spring bloom (Longhurst, 2010; Lemaitre et al., 2018; Fonseca-Batista et al., 2019). The SPNA represents thus a major anthropogenic carbon sink (Khatiwala et al., 2013). Regarding trace elements sources, the studied section is also under the influence of oceanic margins as well as possible atmospheric and hydrothermal inputs.

Particulate REE analysis along the GEOVIDE section revealed that strong lithogenic nepheloids were released from the Iberian margin under the forcing of internal waves and transported offshore by the circulation (Lagarde et al., 2020; Barbot et al., 2022). Estimating the influence of such lithogenic inputs on the composition of the waters flowing along this margin is here of specific interest. In this context, the present study was conducted to answer the following questions: i) to what extent are DREE distributions controlled by water mass mixing? ii) do particulate lithogenic inputs impact DREE concentrations off the margins, and more specifically off the Iberian margin? iii) does the impact of dissolved-particulate exchanges on DREE concentrations vary between biogeochemical provinces?

To do so, seventeen DREE concentration profiles were established along the GEOVIDE section. The relative contribution of water mass mixing to these concentrations was also calculated using an extended Optimum Multiparameter Analysis (eOMPA). The non-conservative DREE fractions deduced from this calculation were then used to discuss particulate-dissolved exchanges and lithogenic inputs within the different biogeochemical regions crossed during the cruise.

2. Material and methods

2.1. Study area: the subpolar North Atlantic

Here, we briefly describe the main water masses along the GEOVIDE transect, as identified by García-Ibáñez et al. (2015, 2018), their circulation and their potential influence on DREE distributions. The study area, the main currents, and the GEOVIDE transect are presented in Figure 1. The 13 identified water masses are shown on the potential temperature and salinity sections (Figure 2.A and Figure 2.B, respectively).

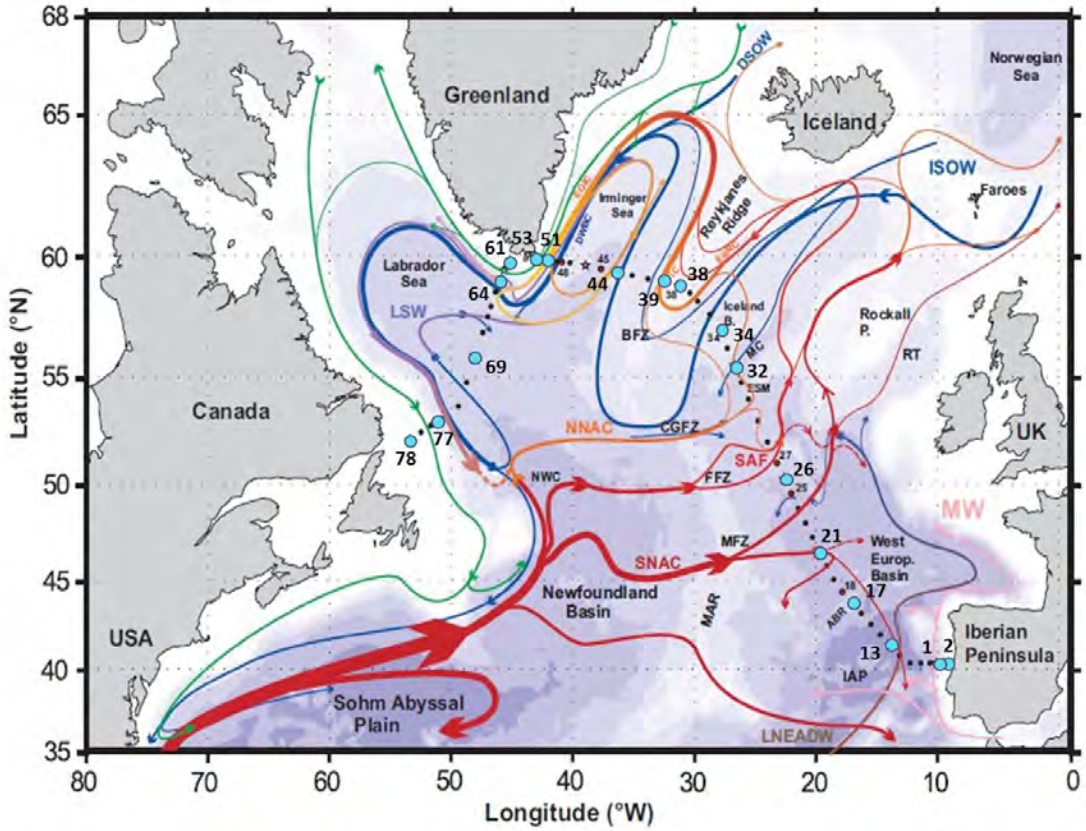


Figure 1: Map of the studied area (Subpolar North Atlantic, SPNA), including schematized circulation features, adapted from Zunino et al. (2017). Bathymetry color change at 100 m, 1000 m, and every 1000 m below. Fracture zones along the mid-Atlantic Ridge (MAR) are reported: the Bight Fracture Zone, BFZ; the Charles Gibbs Fracture Zone, CGFZ; the Faraday Fracture Zone, FFZ; the Maxwell Fracture Zone, MFZ. Red and green arrows represent the main surface currents; pink and orange arrows represent the currents at intermediate depths; blue and purple arrows represent the deep currents ((N)SNAC: (North) South North Atlantic Current; ERRC: East Reykjanes Ridge Current; IC: Irminger Current; EGIC: East Greenland Irminger Current; DWBC: Deep Western Boundary Current). The main water masses transported by the currents are written with a corresponding color (MW: Mediterranean Water; ISOW: Iceland Scotland Overflow Water; DSOW: Denmark Strait Overflow Water; LSW: Labrador Sea Water; LNEADW: Lower North East Atlantic Deep Water). The small black and large blue dots represent the GEOVIDE section. The blue dots correspond to DREE sampling stations.

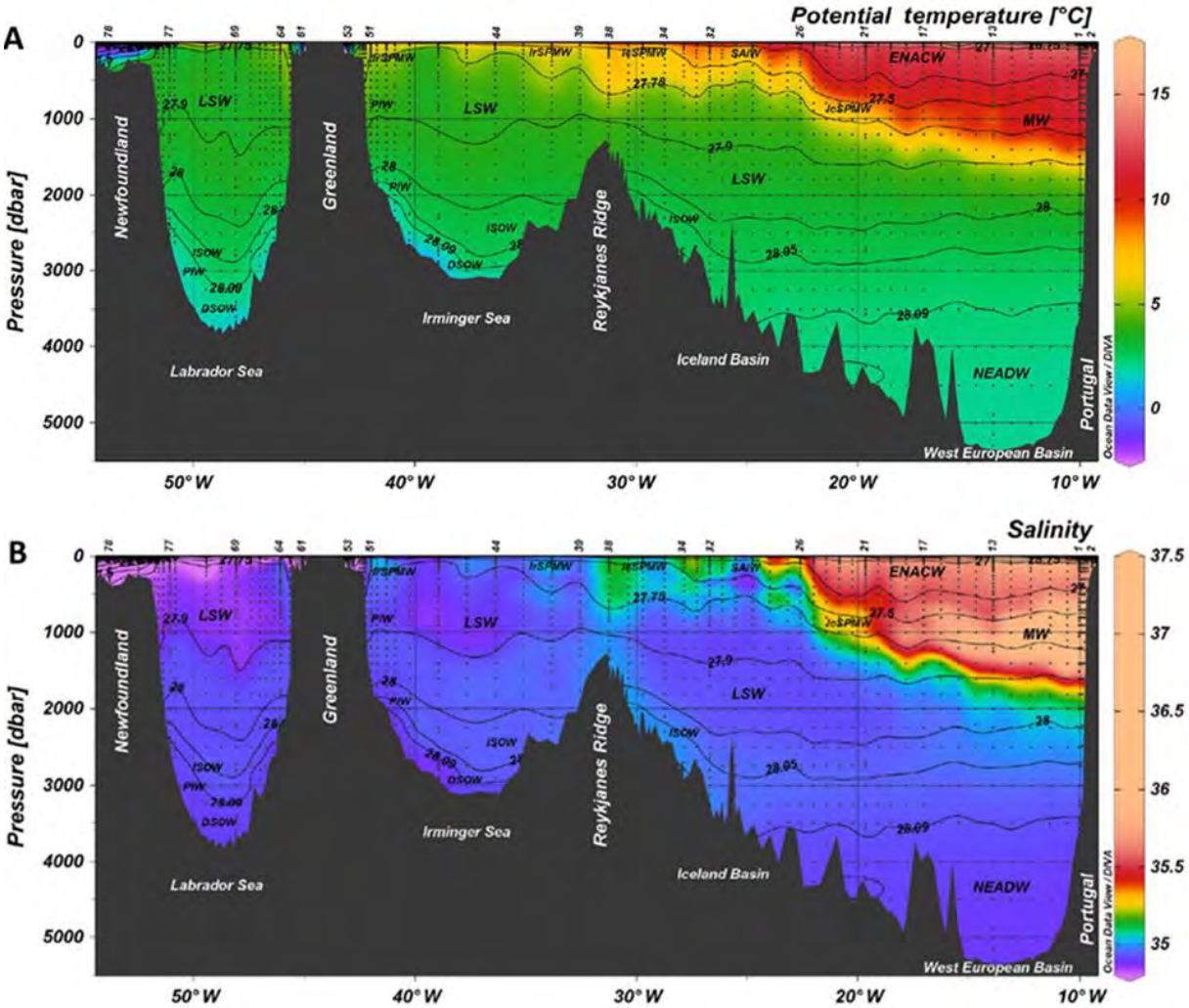


Figure 2: Adapted from Sarthou et al. (2018). Section plots of A. Potential temperature and B. Salinity along the GEOVIDE transect. Black dots correspond to the data with the numbers on top of each section representing the DREE sampling stations. Water masses are indicated in black: ENACW: East North Atlantic Central Water; MW: Mediterranean Water; NEADW: North East Atlantic Deep Water; SAIW: Subarctic Intermediate Water; IrSPMW: Irminger Subpolar Mode Water; LSW: Labrador Sea Water; ISOW: Iceland Scotland Overflow Water; DSOW: Denmark Strait Overflow Water. Interpolated and plotted with Ocean Data View (Schlitzer, 2015).

The GEOVIDE section is divided in three areas, characterized by distinct water masses and biogeochemistry: the Iberian margin, the Iceland basin and the Irminger and Labrador Seas (García-Ibáñez et al., 2015,2018; Lemaitre et al., 2018).

2.1.a. The Iberian margin

This area encompasses stations 1, 2, 13 and 17 (Figure 1). Here, the North Atlantic current (NAC, in red in Figure 1) transports the East North Atlantic Central Waters (ENACW, 11.7°C≤θ≤16.6°C, 35.60≤S≤36.26, Figure 2) from the subtropics. Below the ENACW, the Mediterranean Water (MW, 1000m–2000 m, θ=11.7±0.2°C, S=36.50±0.07) is identifiable between 800 m and 1200 m by a maximum of salinity (Figure 2.B; García-Ibáñez et al., 2015). This area is under the influence of the margin, at the origin of significant inputs of particulate Mn, Fe (Gourain et al., 2019), REE (Lagarde et al., 2020), and in a lesser extend DFe (Tonnard et al., 2018) and DAl (Menzel Barraqueta et al., 2018).

2.1.b. The West European and Iceland basins

This area includes stations 21 and 26 (West European basin), and 32 and 34 (Iceland basin) of the GEOVIDE transect (Figure 1). It is connected to the Iberian margin by the NAC. The ENACW mixes with the Subpolar Mode Waters (SPMW, 4.4°C ≤θ≤8.6°C, 34.5≤S≤35.29) and the Subarctic Intermediate Water (SAIW, 4.0°C ≤θ≤6.5°C, 34.67≤S≤34.87; García-Ibáñez et al., 2018, 2015; Thierry et al., 2008; at 25°W on Figure 1). This area was the most productive of the transect during the cruise (Fonseca-Batista et al., 2019). The study of particulate REE (PREE, Lagarde et al., 2020) revealed intense exchanges of REE between the dissolved and particulate phases, using PCe anomalies and P(Y/Ho) ratios. Previous studies have shown that both SAIW and SPMW are slightly more concentrated in DREE than the ENACW (Lacan and Jeandel, 2004; Lacan and Jeandel, 2005; Crocket et al., 2018; Shiller, 2021).

2.1.c. The Irminger and Labrador Seas

The Irminger Sea includes stations 38, 44, 51 and 53. The Labrador Sea includes stations 61, 64, 69 and 77 (Figure 1).

Northwest of the Iceland basin, half of the surface waters flows through the main bights in Reykjanes Ridge and circulates into the Irminger Sea (Daniault et al., 2016). Here, at surface

and intermediate depths, we find the Irminger Subpolar Mode Water (IrSPMW, 5.02°C ≤θ≤5.04°C, 35.011≤S≤35.027, García-Ibáñez et al., 2015, Figure 2). Along the Greenland east coast, the IrSPMW is transported by a strong current, the East Greenland Irminger current (EGIC, yellow arrows on Figure 1). In this area, the IrSPMW mixes with the waters formed along the Greenland slope, the Polar Intermediate Water (θ=0.0±0.2°C, S=34.65±0.03; García-Ibáñez et al., 2015). Filippova et al. (2017) reported DREE enrichment in this water mass resulting from contact with the slope, although particulate distributions did not highlight significant inputs, unlike off the Iberian margin (Lagarde et al., 2020a). After Cape Farewell, in the south of Greenland, waters enter the Labrador Sea. This area is mainly occupied by the Labrador Sea Water (LSW, θ=3.40±0.4°C, S=34.86±0.01, García-Ibáñez et al., 2015, Figure 2), formed by deep convection triggered by air-sea exchanges. This water mass is also found in the Irminger Sea and the Iceland basin (Figure 2) at intermediate and deep depths. Filippova et al. (2017) reported relatively constant DREE concentrations in the LSW. The PREE concentrations show lower dissolved-particulate exchanges than the eastern part of the section (Lagarde et al., 2020a). As for the Greenland margin, little influence of the Newfoundland margin was observed by Filippova et al., (2017) and Lagarde et al. (2020). At depth, the bottom of the Irminger and Labrador Seas is occupied by the Denmark Strait Overflow Water (DSOW, θ=1.30±0.2°C, S=34.905±0.01) and the Iceland Scotland Overflow Water (ISOW, θ=2.7±0.1°C, S=35.00±0.02; García-Ibáñez et al., 2018), formed by convection in the Nordic Seas (Daniault et al., 2016; García-Ibáñez et al., 2018, 2015; Zunino et al., 2017). These waters are transported by the Deep Western Boundary Current (DWBC, blue arrow on Figure 1) along the eastern coast of Greenland, before joining the newly-formed LSW. The water is then exported southward by the DWBC, along the Newfoundland margin (dark blue arrow on Figure 1). Previous studies have shown that ISOW and DSOW do not present significant DREE enrichment, although their isotopic compositions highlight exchanges with the basalts of the

ocean floor with which they are in contact to (Lacan and Jeandel, 2004, 2005; Filippova et al., 2017).

2.2. Dissolved REE sampling and analysis

2.2.1. Sampling at sea

Samples were collected using a standard CTD rosette equipped with 24 Niskin bottles. About 10 L of seawater were collected from the Niskin bottles and transferred into 10 L high density polypropylene containers that were rinsed three times with a small amount of sample before being filled. These containers were acid cleaned twice before the cruise, and rinsed three times with Milli-Q water between each sampling. Afterwards, the collected seawater was poured in 30 L Perspex, with a 0.45 µm Supor filter mounted at the exit. Clean pressurized air was injected at the top of the Perspex to push seawater through the filters. The Perspex and the filters were rinsed with ~0.5 L of seawater before the remainder of the sample was poured into the Perspex. The first 500 mL of the filtered seawater were collected at the exit of the filter into polytétrafluoroéthylène bottles. Samples were acidified to pH~2 by addition of HCl, sealed with parafilm and stored into two plastic bags. The remaining volume was dedicated to the analysis of the neodymium isotopic composition. The Perspex were rinsed with ~1 L of Milli-Q water between each filtration, and acid cleaned halfway through the cruise.

2.2.2. Preconcentration with an offline homemade system

On land, samples were prepared in the LEGOS clean laboratory (Toulouse), by preconcentration and solid phase extraction. Extraction was performed using Nobias-chelate PA-1® resin (Hitachi High-Technology) contained in columns mounted on an offline preconcentration system (Hatje et al., 2014; Pham, 2020, Figure S1). Briefly, this manifold is composed of 8 handcrafted columns, each column being stacked with two PEEK® valves. The valve at the top of the column is connected to the reagents used during preconcentration and extraction on one side (Milli-Q water, 0.05M ammonium acetate buffer, 1M HNO_3, 0.1M HCl), and to the sample bottles on the other side. The valve at the exit of the column either lead to the

232 beaker to collect REE or to the waste bottle (Figure S1, Appendix A). A first peristaltic pump
233 pulls the reagents onto the column, while two other peristaltic pumps each pull four samples
234 onto their respective columns.

235 The preparation of the samples to be run on the manifold is conducted as follows:
236 Approximately 120 mL of an acidified sample are transferred into a 125 mL low density
237 polyethylene bottle, to which a trispike solution enriched in ^{150}Nd, ^{151}Eu and ^{172}Yb is added.
238 The bottles are then shaken for about 15 hours to allow isotopic equilibration. Afterwards, the
239 pH of the samples is adjusted to pH=4.5±0.2, which after tests is the pH that gives the best REE
240 recoveries after their passage through the Nobias resin. The pH adjustment is performed by
241 adding 930 µL of ammonium acetate buffer (NH_4Ac, 7.0 M; pH=8.0±0.1) and small volumes
242 of 6M HCl or concentrated NH_4OH, resulting in NH_4Ac concentrations of ~0.05M in the
243 samples.

244 The first step of the preconcentration and extraction processes consists in conditioning the
245 columns with ammonium acetate buffer (NH_4Ac, 0.05M; pH=4.5±0.2) for 10 min (0.5 $mL.min^{-}$
246 ^{1}). This step allows the removal of any acid left, thus ensuring a suitable column pH before
247 loading the sample, and charging the exchange resin sites from H^+ form to NH_4^+ form (Biller
248 and Bruland, 2012). The samples are then loaded onto the columns at a flow rate of 1 $mL.min^{-}$
249 ^{1}. Later, columns are rinsed with 2 mL of buffer to remove the major cations (e.g. Na^+, K^+,
250 Mg^{2+} and Ca^{2+}). Rare Earth elements are then eluted using 4 ml of 1M HNO_3, collected in
251 Savillex® vials and evaporated until near-dryness. For each batch, seven samples and one blank
252 were passed through the columns.

253 2.2.3. DREE concentration measurement

254 The measurements were conducted at the Observatoire Midi-Pyrénéees, Toulouse, France,
255 using a sector field-inductively plasma coupled mass spectrometer (SF-ICPMS Element XR;

ThermoFisher Scientific®) coupled to an Aridus II^{Tm} (Cetac®) to minimize oxide interferences and increase sensitivity. All REE were measured in low resolution mode and by external calibration. A five-point calibration curve was established at the beginning and the end of each session of analysis to check the linear relationship between measured counts and concentrations. The 50.10^{-12} standard (50 ppt) was measured every six to eight samples. The average between two 50 ppt standards was used to calculate the concentrations of samples ran between these two standards. The calculated concentrations were corrected from oxide and hydroxide interferences. Oxide and hydroxide rates were determined with a mono elemental solution of Ce, by measurement of Ce (isotopes 140 and 142) and the interfered mass (156 and 158 for CeO, and 157 and 159 for CeOH). Other REE and Ba oxide rates were calculated using the constant ratios between REE oxide productions. These ratios were previously determined by measuring REE oxide production rates on the same SF-ICPMS coupled to the Aridus. The ratios between oxide production rates are constant with time (Aries et al., 2000). Oxide contribution was always <0.01% of the signal, thanks to Ba elimination during preconcentration and the use of the Aridus II^{Tm}.

Concentrations of Nd, Eu and Yb were also determined by isotope dilution (ID). Comparison of the ID results to the concentrations calculated using external calibration allowed us to estimate the recovery of the preconcentration procedure. This recovery was then applied to the other REE, following a linear interpolation (Lacan, 2001; Pahnke et al., 2012; Grenier et al., 2013; Garcia-Solosona et al., 2014).

Once corrected from the blank (<0.1 $pg.g^{-1}$, Figure S2A, Appendix A), oxide, hydroxide and recovery contributions, the validity of the SF-ICPMS measurement was assessed using the certified reference material (CRM) SLRS-6, run twice at each measurement session. The measured concentrations were within the error bars of the consensual values of Yeghicheyan et al. (2019) obtained by intercalibration between nine laboratories (Figure S2B, Appendix A).

Fifteen GEOVIDE sample concentrations were measured twice during various sessions, and measurement replicates presented a 0%–3% difference.

Because this is the first dataset produced with the aforementioned homemade preconcentration system, its validity was assessed using the CRM SLRS-6, the GEOTRACES SAFe standard and replicates of some of our samples collected for this purpose. SLRS-6, a river water, was passed through each column every few days, while samples ran on the other columns.

The SLRS-6 measured concentrations present a 0.2%–10% difference with the average of the consensual values published by Yeghicheyan et al. (2019, Figure S3A, Appendix A). The SAFe standard, seawater sampled in the Subtropical Northwest Atlantic at 3000 m and widely used in the GEOTRACES program for intercalibrations of trace elements concentrations, was passed through two columns. The measured concentrations lie within the range of valid values published by Behrens et al. (2016) after intercalibration between four laboratories (Figure S3B, Appendix A, 0.2%-8% of difference depending on the REE). For the GEOVIDE samples, the percentage difference between procedural replicates varies between 0.3% and 20% (Figure S3C, Appendix A). For La, some values were abnormally low compared to others (at least 50% lower). Recovery problems are suspected, yet SLRS-6 and SAFe values obtained at the same time and recoveries of the standard used for external calibration were consistent. As the La values did not match quality criteria, they were removed from the dataset.

Finally, the DREE concentrations established during this study have been submitted to the GEOTRACES data base.

2.3. Determination of the DREE non-conservative fraction

The concentration at a given point of any element present in the ocean results from the combination of a component brought by the circulation of water masses and a component resulting from local biogeochemical processes. The biogeochemical component, or non-conservative fraction, depends on particle formation and remineralization that create a

depletion/addition of dissolved element relative to the pre-formed (or conservative) value. External inputs can also contribute to this in-situ component, such as river discharges, hydrothermal sources, dust deposition or sediment resuspension. Thus, the observed concentrations are the result of interactions between the external sources of elements and the dissolved-particulate exchanges encountered by a water body along its journey from its place of formation to its place of abstraction.

Only the conservative fraction can be calculated. This is done using the relative abundance of the water masses identified along the section, and their concentration in DREE in their area of formation. The conservative fraction is then used to deduce the non-conservative fraction, which is the difference between the measured concentration and the conservative fraction. A positive difference highlights inputs along the water mass pathway, while a negative difference highlights subtractions.

2.3.1. The extended Optimum Multiparameter analysis (eOMPA)

Along GEOVIDE, the relative abundance of water masses was estimated by García-Ibáñez et al. (2015, 2018). These authors used GEOVIDE hydrographic and nutrient data from the cruise to perform an eOMPA, following the method of Tomczak and Large (1989). Briefly, source water types (SWTs) are defined by the following parameters: temperature, salinity, oxygen, nitrate, phosphate and silicate concentrations (García-Ibáñez et al., 2015, 2018). Each SWT is characterized by a unique set of values for these parameters. Any point of the section can be considered as a linear combination of these SWTs; thus, the proportion of each SWT at any point of the section where the parameters are measured can be calculated. The linear combination of the SWT for each parameter, plus the mass conservation equation, results in an overdetermined set of mixing equations, that is resolved using the method of least square residuals (Tomczak and Large, 1989). The weight of each equation (relative to one parameter) is optimized to minimize residuals.

For GEOVIDE, García-Ibáñez et al. (2015, 2018) identified 13 SWTs, reported on the θ-S diagram in Figure 3. The ENACW, SPMW and SAIW were decomposed into two source waters each with differing temperatures in the eOMPA: $ENACW_{12}$, $ENACW_{16}$, $SPMW_8$, $SPMW_7$, $SAIW_6$, $SAIW_4$ (the subscript corresponds to the temperature of the SWT). Their areas of formation are reported in Figure S5 (Appendix A) and their hydrographic features in Figure S6 (Appendix A). The θ-S diagrams of each station sampled for DREE are shown in Figure 3.

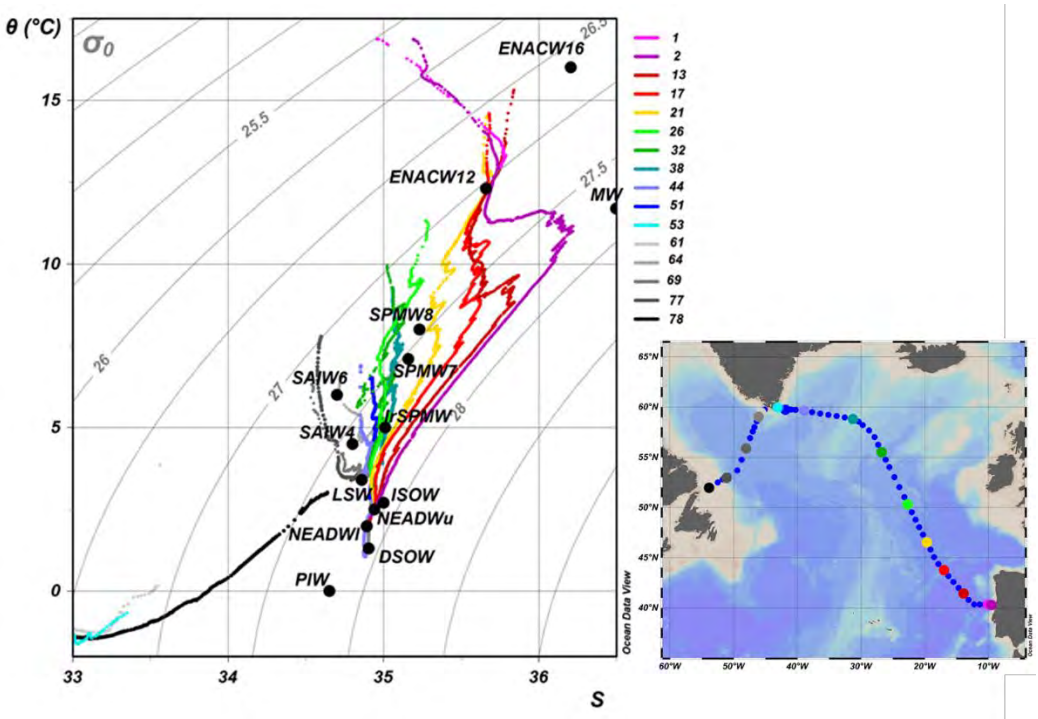


Figure 3: Potential temperature (θ, °C)-salinity (S) diagrams at the stations sampled for DREE; data from Lherminier and Sarthou (2017). Black dots represent SWTs as defined in the extended optimum multiparameter analysis (García-Ibáñez et al., 2018). Isopycnals are plotted with a potential density referenced to 0 db.

2.3.2. DREE concentrations in source water-types

The application of OMPA is entirely dependent on the choice of source water concentrations (Peters et al., 2018; Lawrence et al., 2022). The calculated non-conservative fraction reflects all the processes occurring during the transport of a defined water mass from the source water location to the section. Thus, depending on the choice of source water location, the interpretation of OMPA results may vary. To illustrate local inputs of an element to the ocean, for example from a margin or the ocean floor, it is preferable to choose end-members on the

section. The more distant the end-members are from the section, the more the non-conservative fraction will derive from a set of processes that are difficult to isolate from each other. However, by choosing end-members on the section only, it can be difficult to highlight significant differences with water mass mixing alone. The application of OMPA is therefore a compromise in the choice of end-members between data from the section and those available in the literature around the section, with regard to possible processes in the study area. The DREE concentrations in SWTs were established from the literature. Concentration data for the SWTs were defined in agreement with the hydrographic parameters as defined in the eOMPA. For some water masses, the limited availability of DREE data or the absence of nutrient data led to the selection of points that most closely matched the OMPA constraints. When several DREE data matched the OMPA constraints, an average of the values was chosen as the DREE concentration in the SWT. Table S2 (Appendix A) presents the DREE values chosen for the eOMPA. The comparison between SWTs hydrographic parameters and nutrient contents set in the eOMPA (García-Ibáñez et al., 2018) with DREE SWT ones is presented in Figure S6 (Appendix A). In some cases (LSW, NEADWL, $ENACW_{12}$, $SPMW_7$), the DREE concentrations measured along the GEOVIDE section were considered, as these water masses were not mixed with others at some points of the section (pure end-members).

The preformed REE fraction along the section was then calculated applying the eOMPA to the SWT selected DREE concentrations.

2.3.2. Error on the non-conservative DREE fraction

The sources of error that might affect the application of the eOMPA to the DREE concentrations are the uncertainties on the relative contributions of the various SWTs at a given location, on the DREE concentrations estimated in the SWTs, and on the measured DREE concentrations. The error on the relative contribution of the individual SWTs was estimated by García-Ibáñez et al. (2015). The error on the DREE concentrations in SWTs is reported in Table S1 (Appendix A) although more challenging to estimate for different reasons. First, published data are not

always associated with measurement errors. Then, the scarcity of data prevents the calculation of DREE concentration averages for each SWT. Finally, the nutrient data, as well as DREE concentrations, are subject to seasonal and interannual variations to an extent that cannot be estimated yet. The error associated with DREE concentrations in SWTs is therefore not quantifiable, and certainly varies greatly from one SWT to another. We decided to apply an arbitrary 10% error on the DREE concentrations in the SWTs.

A rough quantification of the error associated with the eOMPA calculation was performed by propagating the errors previously listed. The calculated errors do not invalidate the above general description. The main profiles of non-conservative DREE, or DREE in excess ($DREE_{XS}$) discussed thereafter are presented with the associated error bars in Figure S8 (Appendix A).

3. Results

3.1. DREE concentration distributions

The concentrations of all dissolved REE are compiled in Table S1. The concentration sections of three of them, dissolved Ce (DCe), Nd (DNd) and Yb (DYb), are shown in Figure 4. Figure 5 presents selected concentrations profiles representative of the regions crossed during the cruise (Iberian margin and Greenland shelf, West European and Iceland basins, Labrador and Irminger Seas). Dissolved Nd and DYb were selected as representative of the DLREE and DHREE respectively, and because they were also measured by isotopic dilution. Dissolved Ce was selected because of its more particle reactive behavior, described in the introduction section (De Baar et al., 1983; Moffett, 1990, 1994; Sholkovitz et al., 1994).

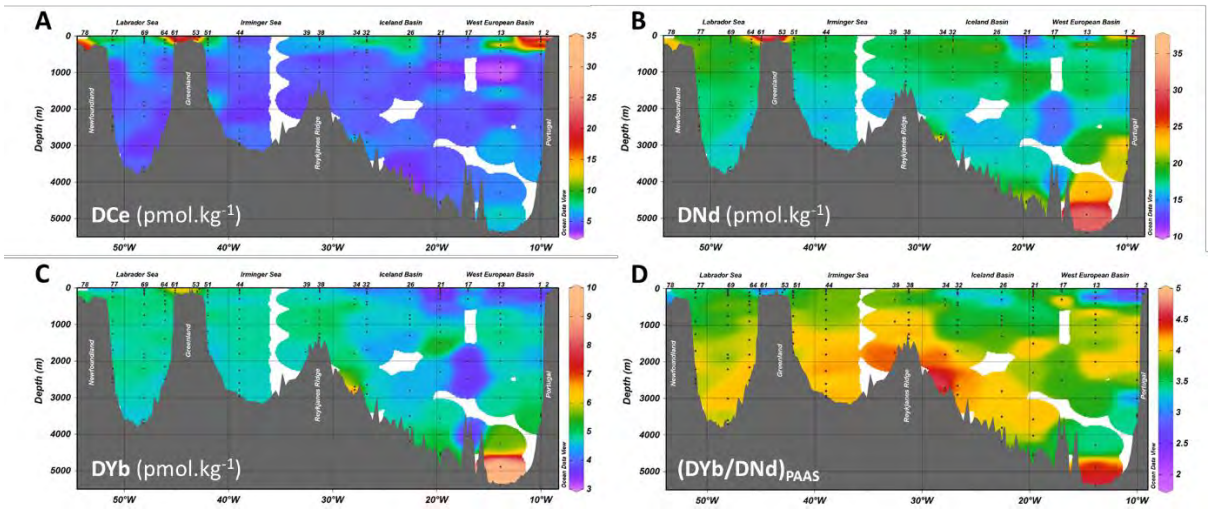


Figure 4: Concentrations in dissolved A. Ce B. Nd C. Yb and D. (Yb/Nd) ratio normalized to Post-Archean Australian Shale (PAAS) along the GEOVIDE section. Interpolated and plotted with Ocean Data View (Schlitzer, 2015).

Most of the GEOVIDE profiles (Figure 5) do not follow the typical "nutrient-like" profiles observed for DREE (except DCe), which generally display low surface concentrations increasing with depth (Garcia-Solosona et al., 2014; Zheng et al., 2016; Zhang et al., 2008; Lambelet et al., 2016; Stichel et al., 2012; Pham et al., 2019; Osborne et al., 2015). Instead, they can be classified in three types of profiles:

a) Profiles with high concentrations are observed in the vicinity of the Iberian margin at stations 1, 2 and 13, and on the Greenland shelf at stations 53, 54 and 61 (Fig 4. A, B, C and Figure 5 A). For the Iberian margin, the high concentrations are only observed for LREE. The highest concentrations are found at the surface, DCe and DNd concentrations reaching 33.4 pmol.L^{-1} and 35.2 pmol.L^{-1} respectively at station 2 at 70 m. Stations 1 and 13 present a peak at 250 m. They also present high concentrations for all DREE, except DCe, below 3000 m for station 1 and below 4000 m for station 13.

On the Greenland shelf, all DREE concentrations are high, with concentrations up to 28 pmol.L^{-1}, 37 pmol.L^{-1} and 7 pmol.L^{-1} for DCe, DNd and DYb respectively. DCe profiles follow the other DREE variations.

b) The second type of profiles show a subsurface maximum, and is observed at most of the stations of the West European Basin, Iceland basin and Irminger Sea and Labrador Sea (stations 26, 32, 38, 51, 44, 69 and 77; Figures 4 and 5). The depth of the maximum varies between 60 m and 300 m. Below this maximum, DREE concentrations decrease or remain relatively constant with depth. The eastern part of the section (West European Basin and Iceland basin) differs from the Irminger Sea in three ways: maxima are more prominent (about +2 pmol.L^{-1} in the eastern basins and +0.8 pmol.L^{-1} in the western basins), concentrations are lower, and concentrations increase closer to the bottom (Figure 5). Lambelet et al. (2016) do not observe these subsurface maxima in the Irminger Sea, but in the Labrador Sea (their station 9). Their concentration range for Nd (15.7-18.4 pmol.L^{-1}) is similar to the one in this study, including the subsurface maxima (16.0-18.8 pmol.L^{-1}).

c) The last type of profile is found at station 17 and in the Labrador Sea (stations 64, 69 and 77, Figures 4 and 5.C), with DREE concentrations that tend to decrease with depth (from 2 pmol.L^{-1} to 3.5 pmol.L^{-1}). At these stations, DCe profiles also decrease with depth. Subsurface minima are observed at station 17 at 80 m, and at station 64 at 200 m (Figures 4 and 5.C). the Labrador Sea profiles are in agreement with the rather constant Nd profiles reported by Filippova et al. (2017), and in the same range of concentrations (15.2-19.7 pmol.L^{-1} vs 16.0-20.5 in this study). Apart from these three types of profiles, a few, at least in part, display the typical "nutrient-like" DREE distribution. Station 77 presents a "nutrient-like" profile between the surface and 1000 m (Figure 5.C), but a decrease in the concentrations is observed below. This is also observed at stations 26 and 32 for HREE only (Figure 5.B). The only DREE profiles showing the typical surface minimum and enrichment with depth along the whole water column are found at station 21 (in the southern North Atlantic Current), DCe excluded.

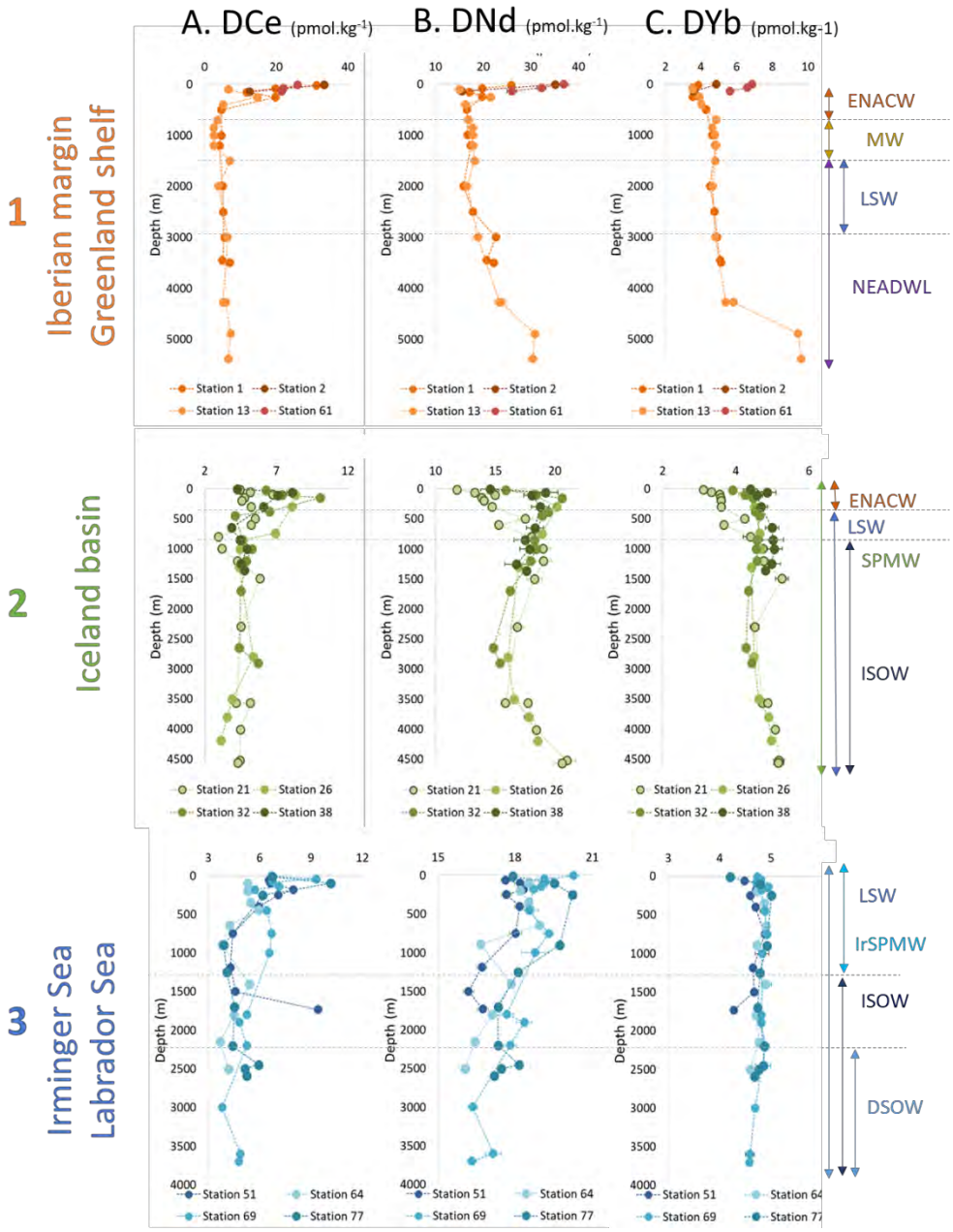


Figure 5: Dissolved A. Ce, B. Nd, C. Yb concentration profiles at 1. stations 1, 2, 13 and 61 (margin stations, orange and red profiles), 2. at stations 21, 26, 32 and 38 (West European and Iceland Basins, green profiles) and 3. at stations 51, 64, 69 and 77 (Irminger and Labrador Seas, blue profiles). Grey horizontal dotted lines define the main water masses, indicated on the right. Errors bars, representing the 2σ error, are within the point for most of the profiles.

3.2. DREE normalization and patterns

The natural abundance of REE follows a zigzag distribution, with even-numbered elements being more abundant than odd-numbered ones (Oddo-Harkins effect, Harkins, 1917). Therefore, in order to allow identifying and quantifying the fractionation between REE during

geochemical processes, their concentrations are normalized to a reference. The reference used in this study is the Post-Australian Archean Shale (PAAS), commonly used for normalizing REE distributions in Earth surface envelopes (critical zone, atmosphere, oceans; Elderfield, 1988). The DREE patterns obtained after normalization to PAAS (Rudnick and Gao, 2014) are presented in Figure 6. For the sake of clarity, only four stations are represented, the remaining stations displaying similar patterns to one of those four. In addition, concentrations normalized to PAAS were averaged by layers characterized by similar concentrations. Error bars represent the standard deviation associated with these averages. Along the GEOVIDE section, the DREE normalized concentrations show the expected seawater pattern, with enrichment in HREE relative to LREE and depletion in Ce (Figure 6).

The fractionation between DLREE and DHREE is illustrated by the DYb/DNd ratio normalized to PAAS ($(DYb/DNd)_{PAAS}$, Figure 6). The DCe depletion relative to other REE was calculated from normalized concentrations, using equation (1) (Bau and Dulski, 1996; Bolhar et al., 2004):

$$\frac{Ce}{Ce^*} = \frac{[Ce]_{PAAS}}{2*[Pr]_{PAAS}-[Nd]_{PAAS}} \qquad (1)$$

The Ce anomaly, Ce/Ce*, is represented by the ratio of the measured Ce concentration and a theoretical concentration calculated following a linear relationship between Nd and Pr concentrations. A ratio Ce/Ce* > 1 means that Ce enrichment is observed in the considered phase compared to other REE. On the opposite, a ratio < 1 indicates a depletion in Ce.

The flattest patterns characterized by the lowest $(DYb/DNd)_{PAAS}$ and Ce/Ce* ratios are observed on the Iberian shelf at station 2 and at the surface of station 1 (Iberian slope) for the 20 m–79 m layer (Figure 6.A, $(DYb/DNd)_{PAAS} \sim 2$, $0.6<Ce/Ce^*<0.9$). The negative DCe anomaly increases with depth, where concentrations are low, while the $(DYb/DNd)_{PAAS}$ ratio stays relatively constant. Flattened patterns are also observed at stations 53, 54 and 61 (Figure S3, Appendix A, $(DYb/DNd)_{PAAS} <3$, $0.36\leq Ce/Ce^*\leq 0.43$). At other stations, we observe a

decrease in the Ce anomaly with depth, together with an increase in the $(DYb/DNd)_{PAAS}$ ratio (Figure 6.C). Those variations are more or less pronounced depending on stations. The progressive depletion in Ce compared to the other REE is marked at stations 26, 34 and 77 (Figure 6.B and 5.C). It tends to be constant below a specific depth at stations 17, 32, 38 and 69 (Figure 6). The patterns at stations 21, 51, 44 and 64 display very few variations (Figure 6). The lowest $(DYb/DNd)_{PAAS}$ ratios are observed where DYb concentrations are low, i.e at the surface of stations 26 and 32 ($(DYb/DNd)_{PAAS}$ <3.5) and 1, 2 , 53, 54, 61 and 78 ($(DYb/DNd)_{PAAS}$ <3; Figure 6).

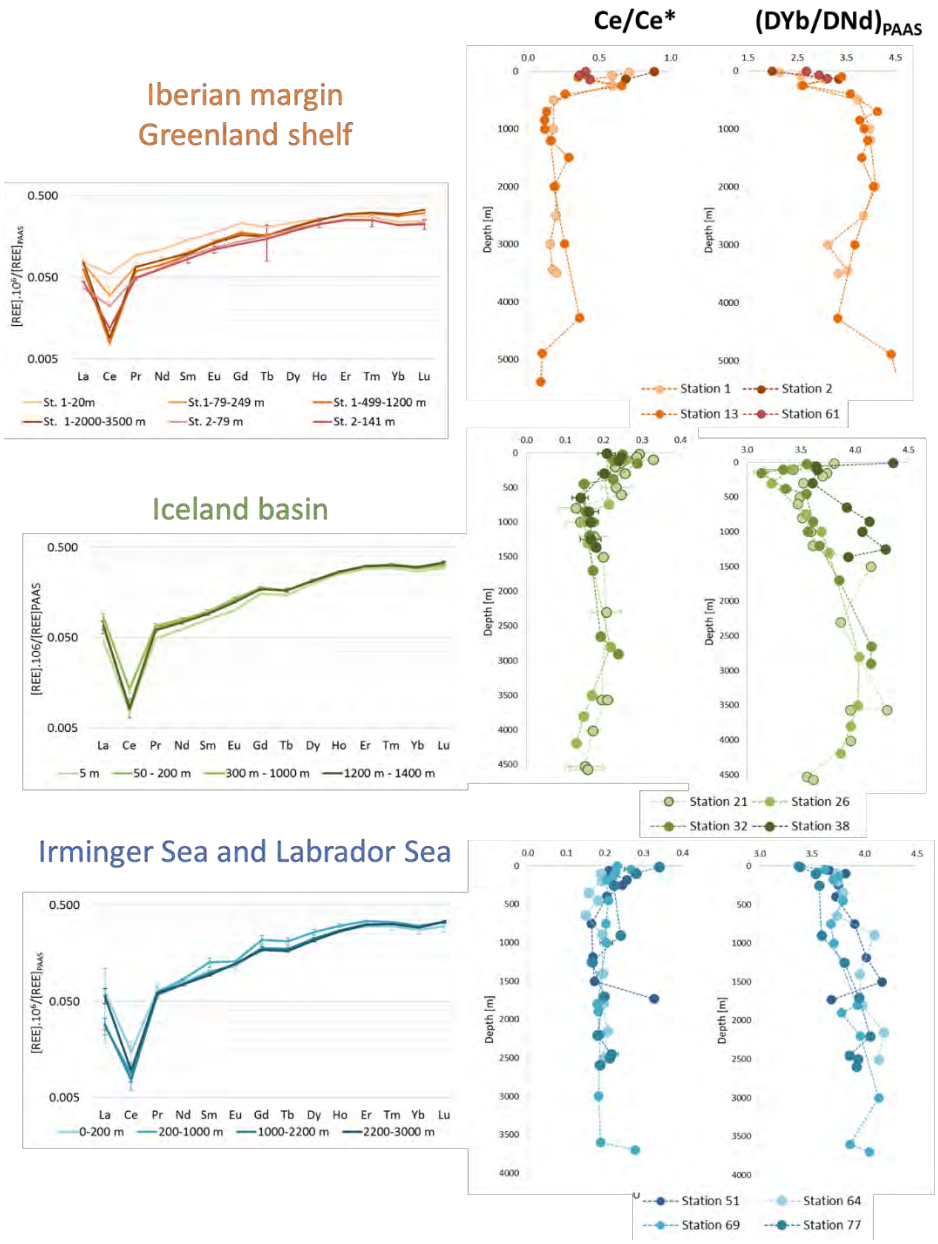


Figure 6: Left panels: DREE concentrations normalized to PAAS at stations 1 and 2 representative of the Iberian Margin and Greenland shelf (A), station 38 representative of the Iceland basin (B) and station 77 representative of the Irminger and Labrador Seas (C). Concentrations are averaged within layers specified in the legends. Error bars represent the standard deviation associated with the averages. Middle and right panels: Ce/Ce* profiles and DYb/DNd profiles normalized to PAAS at stations 1, 2, 13 and 61 (A; margin stations), at stations 21, 26, 32 and 38 (B; West European and Iceland Basins), and at stations 52, 64, 69 and 77 (C; Irminger and Labrador Seas).

3.3. Non-conservative fractions of DCe, DNd and DYb

The non-conservative fractions of REE (REE_{XS}) were deduced by subtracting the calculated preformed component from the measured concentrations. A $REE_{XS}>0$ indicates a local input of

DREE, whereas a $REE_{XS}<0$ indicates a DREE subtraction by scavenging. The results are presented for DCe_{XS}, DNd_{XS} and DYb_{XS} as sections in Figure 7 and as profiles in Figure S7 (Appendix A).

A $REE_{XS}\geq0$ is generally observed from the surface to ~500 m-1200 m, while $REE_{XS}<0$ is observed below. The two points at the bottom of stations 13 and 21 deviate from this trend, presenting a strong DREE enrichment. The highest non-conservative contributions are found from the Iberian margin to the middle of the west European Basin, on the Greenland shelf (station 53 and surface of 51), and close to the Newfoundland margin (station 77 between the surface and 1000 m). In the west European basin, enrichment is observed between the surface and 1200 m from station 1 to 26. After station 26, where the subpolar front is located, the enrichment is less pronounced and limited to the upper 800 m. In the Irminger and Labrador Seas, REE_{XS} is either slightly negative (DPr, DNd, DEr) or positive (other DREE), and indicates a strong predominance of water mass mixing over biogeochemical processes.

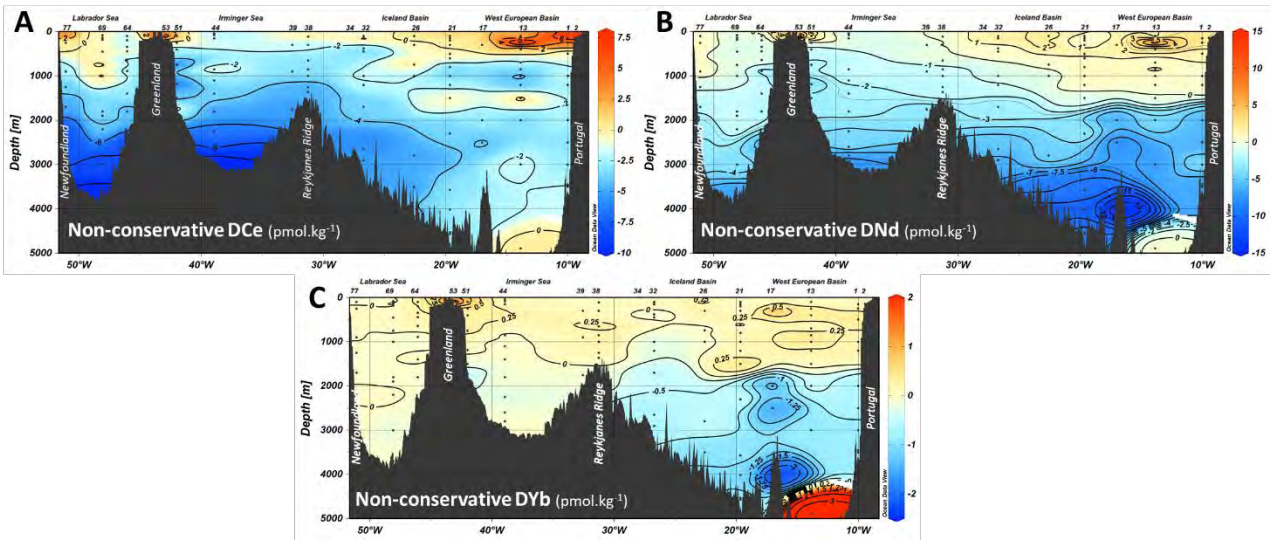


Figure 7: Section of the non-conservative fractions of dissolved Ce (A), Nd (B) Yb (C) determined using the results of the eOMPA from García-Ibáñez et al. (2018) along the GEOVIDE section. Black dots represent samples to which the eOMPA was applied. The numbers on top of each section are the

sampling stations. White color delimited by the "0" contour indicates where concentrations only result from source water types (SWT) mixing and are not influenced by any other source or sink of DREE. Warm orange and blue colors indicate inputs and subtractions of DREE, respectively. Interpolated and plotted with Ocean Data View (Schlitzer, 2015).

4. Discussion

The main results developed in the following discussion are the influence of the primary producers on DREE distribution and fractionation, the intense deep-water scavenging and the influence of the surrounding margins.

4.1. Influence of the primary production at open ocean stations

The West European and Iceland basins were the most productive area encountered during the cruise (Fonseca Batista et al., 2018; Lemaitre et al., 2018). In this area, high $(Yb/Nd)_{PAAS}$ ratios are observed at the surface of stations 21 ($(Yb/Nd)_{PAAS}$ = 3.81 at 15 m) and 38 ($(Yb/Nd)_{PAAS}$ = 4.36 at 5 m, figure 6). The high ratios at the surface of these basins point to a preferential removal of LREE by coccolithophorids, in agreement with the observations of Sutorius et al. (2022). Note that coccolithophorids represented between 45% and 80% of the total chlorophyll-a in surface waters of these basins during the GEOVIDE cruise (Tonnard, 2018). Conversely, all the profiles from stations 21 to 38 display minimum ratios between 60 m and 300 m, with a gradient $-0.4 \leq \Delta(Yb/Nd)_{PAAS} \leq -0.7$. Regardless of zones under strong lithogenic influence that are characterized by even lower $(Yb/Nd)_{PAAS}$ ratio (i.e., stations 1, 2, 53, 61 and 64, see Figure 6), minima $(Yb/Nd)_{PAAS}$ ratios are found at stations 26 and 32, at 300 m and 150 m respectively. The origin of these minima is likely not lithogenic, as there is no Ce/Ce* increase and the lithogenic fraction in particles is among the lowest of the section at these stations (<40%, Lagarde et al., 2020). Instead, diatoms could play a role. Akagi et al. (2011) and Akagi (2013) suggested a preferential removal of HREE by this specific phytoplankton community. As a matter of fact, Tonnard et al. (2018) showed that in the West European and Iceland basins, a shift in phytoplankton taxa is observed in the upper layers, with a dominance of the haptophytes

in the first 100 m, and a dominance of diatoms below. From 40 m, diatoms represent 30% of the phytoplanktonic abundance. This proportion increase with depth, and they become the dominant taxon from 100 m.

In the Irminger and Labrador Seas, $(Yb/Nd)_{PAAS}$ ratios are rather homogenously low in the first 500 m and then slightly increase with depth (Figure 6). In this area, diatoms dominate the phytoplankton communities (Tonnard et al., 2018) and, interestingly, our results support again the preferential scavenging of HREE in the presence of diatoms (Akagi et al., 2011; Akagi, 2013; Lagarde et al., 2020). Nevertheless, our observations differ from those of Sutorius et al. (2022) who observed a preferential LREE scavenging during a diatom bloom generated in a mesocosm experiment.

Correlation coefficients between DREE and nutrients ($Si(OH)_4$ and NO_3 concentrations data from Sarthou et al., 2018) are presented in Figure 8. The lighter REE (La to Sm) and the heaviest REE (Er to Lu) are significantly correlated to $Si(OH)_4$ concentrations (p-value<0.05), although the correlation coefficients are higher for HREE. In the upper 1500 m, the correlation coefficient increases along the REE series. Below 1500 m to the bottom, correlation coefficients are higher for LREE than HREE, and are significant for La, Pr, Nd, Sm and from Er to Lu. The correlation coefficients with NO_3 are generally lower, but still significant for La, Ce and the heaviest REE (Yb and Lu) considering all the data.

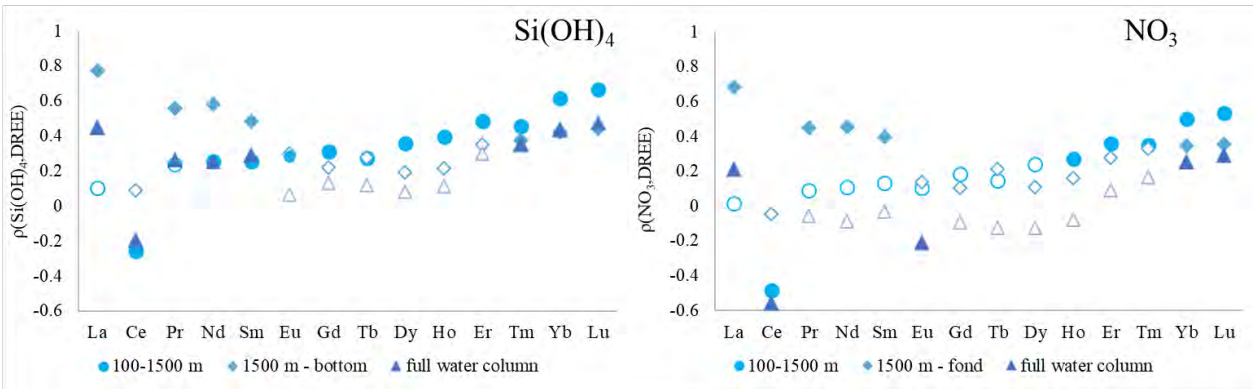


Figure 8: DREE correlation coefficients with silicates (left panel) and nitrates (right panel) for the whole data set (triangles), from 100 to 1500 m (dots) and from 1500 m to the bottom (diamonds). Solid points

correspond to significant correlation coefficients (p-value<0.05), contours to non-significant coefficients (p-value >0.05).

Overall, REE distributions are possibly influenced by biological activity, as suggested by Sutorius et al. (2022) and Haley et al. (2004) who observed REE release in pore water associated to POC degradations, or by Lagarde et al. (2020) who observed sea-water like REE patterns in particles at the surface of the GEOVIDE transect. REE fractionation would tend to be influenced differently depending on the dominant phytoplankton groups. Recent studies have established a biological role for methanotrophs (Bayon et al., 2020; Keltjens et al., 2014; Meyer et al., 2021; Shiller et al., 2017), but determining if biological uptake occur is beyond the scope of this study. Regarding all data, HREE tend to display better correlation with nutrients than LREE, supporting Oka et al. (2009) conclusions about HREE being more influenced by biological processes, when LREE distributions are dominated by sorption processes. However, REE correlation with nutrients is highly variable depending on the depth in the water column. Our results show that correlation coefficients can be similar between LREE and HREE, which may illustrate that the correlation between nutrients and REE results from different processes leading to similar effect on their distributions, e.g., biological uptake and remineralization in one hand, and reversible scavenging in the other hand as proposed by de Baar et al. (2018). This highlights the need for further studies on the influence of different phytoplankton groups on REE distributions, in the dissolved and different particulate phases.

4.2. Intense scavenging in deep water masses

Remarkably, Lambelet et al. (2016) reported similar DREE profiles in the Irminger Sea (their Figure 4.A), although with a less pronounced DNd concentration decrease with depth, in agreement with Lacan and Jeandel (2005a). Filippova et al. (2017) also reported rather homogenous DREE profiles in the Labrador Sea. This area is known for intense convection events that homogenize the upper 2000 m of the water column, but these authors explain the

homogenous profiles by similar REE sources in the area (brought through the Denmark Strait by the ISOW and the DSOW).

Figures 7 and S8 (Appendix A) show that in deep waters (> 1000 m) DREE are subject to intense scavenging, resulting in unusual vertical profiles contrasting with the typical "nutrient-like" distribution of DREE. The observed subtraction occurs along the entire section for the LREE, and in the west European and Iceland Basins for the HREE. This subtraction increases with depth and is significant below 1500 m (Figure S10, Appendix A) when error estimates are considered. Depletion is more pronounced for Ce and LREE and weakens along the REE series (Figure 7), according to their solubility. This scavenging is more intense in the east of the section, in the NEADW (stations 13, 21, 26), than in the Irminger and Labrador Seas (Figure 7). In the eastern part of the section, the area is also characterized by high concentrations in particulate Mn and particles presenting a significant lithogenic fraction, which can be responsible for the observed depletion (Gourain et al., 2019). Subtraction can occur locally or remotely, at the margin, as part of boundary exchange processes (Lacan and Jeandel, 2005a; Jeandel and Oelkers, 2015; Jeandel, 2016).

In the western part of the section, in the Irminger and Labrador Seas, the concentrations of manganese oxides and iron hydroxides are higher than in the eastern part of the section (Figure S11, Appendix A), and it is likely that they contribute to the LREE depletion observed in the LSW, ISOW and DSOW. Deng et al. (2018) observed scavenging for Pa and Th in the area, and Chen et al. (2021) associated Pa and Th scavenging to bottom nepheloid layers.

While scavenging is the main process influencing DREE profiles in the ISOW and DSOW (from 2500 m to the bottom), data show concomitant inputs in the first 1000 m to 1500 m. Theses inputs display a lithogenic signature, characterized by high Ce/Ce* and $(Yb/Nd)_{PAAS}$ ratios (Figure 6). This is consistent with the results of Lacan and Jeandel (2004) and Lambelet et al. (2016), who observed a distinct Nd isotope signature in the ISOW in the area, explained

by basaltic lithogenic inputs. These results were later confirmed by Le Roy et al. (2018) who applied García-Ibáñez et al. (2018) eOMPA to ^{226}Ra concentrations and who showed positive anomalies in the ISOW of stations 38, 51, 64 and 77. Thus, DREE inputs may find their origin in sediment resuspension followed by particle dissolution, and in their release from pore waters. The latter have been shown to be a major source of REE to the water column (Haley et al., 2005; Abbott et al., 2015, 2019). REE fractionation during this process varies with location in the ocean (Abbott et al., 2015) and it is therefore difficult to conclude about inputs from pore waters in this study without neodymium isotope data. What is clear with our data is that the released REE are then scavenged by the abundant particles of the bottom nepheloid layers.

4.3. Influence of the margins

The $REE_{XS}>0$ is observed over the entire section for HREE, and at the Iberian margin, in the Iceland basin, on the Greenland shelf and close to the Newfoundland margin for LREE. These enrichments are more pronounced close to the margins (Figure 7). However, the three margins of the section show differing behaviors: the Iberian margin has a much greater impact on the open ocean than the Greenland and Newfoundland margins.

At the Greenland margin, the signature of the large lithogenic inputs observed on the Greenland shelf (stations 53, 54 and 61; Figure 4) is not found at the stations on the slope (stations 51 and 64, seawater-type DREE patterns, Figure 6). These lithogenic inputs remain constrained to the plateau by the East Greenland Irminger Current, as shown by Nd isotopic compositions from Lacan and Jeandel (2004) .

Along the Newfoundland margin, slight lithogenic inputs are observed between 2000 m and 3000 m, shown by high Ce/Ce* and $(Yb/Nd)_{PAAS}$ ratios (Figure 6.C). They are consistent with high particulate Fe and Mn concentrations (Gourain et al., 2019) and ^{226}Ra inputs below 1500 m (Le Roy et al., 2018) at stations 77 and 78. These inputs, together with enriched waters from the Baffin Bay and the Hudson Strait, remain constrained to the Labrador current, along the

coast, as shown with Nd isotopic composition (Lacan and Jeandel, 2005a; Filippova et al., 2017).

The Iberian margin is characterized by elevated $DREE_{XS}$ over the first 1000 m, more pronounced in the first 500 m (Figure 7; Figure S9, Appendix A). At stations 1 and 13, above 1200 m, $DREE_{XS}$ varies: between 0.1 $pmol.kg^{-1}$ and 7.8 $pmol.kg^{-1}$ for DNd_{XS}, and between 0.14 $pmol.kg^{-1}$ and 0.55 $pmol.kg^{-1}$ for DYb_{XS}. These inputs present a lithogenic imprint, shown by i) flat REE patterns at station 2 and in the upper 250 m layer at station 1, ii) high Ce/Ce* ratios (Ce/Ce*$\geq$ 0.4), showing that the DCe depletion is minor compared to other REE, and iii) low $(Yb/Nd)_{PAAS}$ ratios (Figure 6.A). These characteristics suggest that the inputs are recent, and that Ce oxidation has not fully occurred yet: DLREE have not been preferentially scavenged compared to DHREE. The lithogenic imprint is fading at stations 13 and 17, where the Ce/Ce* ratio decreases, while the $(Yb/Nd)_{PAAS}$ ratio increases. Still, the non-conservative fraction remains significant, reflecting this lithogenic imprint (Figure 7). The lithogenic source is also supported by the significant lithogenic signature found in the particles at stations 1 and 13 over the first 1000 m (Gourain et al., 2019; Lagarde et al., 2020a). The origin of this significant lithogenic input likely comes from the strong activity of internal waves at the Iberian margin, whose energy allows sediment resuspension at various sites (Barbot et al. 2022). Lithogenic particles could then be transported by currents to the GEOVIDE stations (Barbot et al., 2022, Figure 9). Thus, the origin of the DREE input is the dissolution of particles transported from the margin by currents. This reveals that the lithogenic fraction of particles, often considered as refractory, can exchange with the dissolved phase.

The quantification of the dissolved Nd input allows the calculation of the Nd flux from the margin (Equation 2). This calculation requires particle dissolution rates to convert the particulate inputs into dissolved inputs. It also requires flow rates to establish a Nd flux from the Nd particulate inputs.

$$F_{Nd}[mol.y^{-1}] = \frac{Qv * DNd_{XS}}{D_x} \qquad (2)$$

where F_{Nd} is the dissolved Nd flux from the margin at a given depth, established for a year (in mol.y^{-1}); Qv represents the flow rate (calculated in Sv, converted to L.y^{-1}); DNd_{XS} is the non-conservative Nd fraction calculated from the eOMPA (in mol.L^{-1}). and D_x is the particulate Nd dissolution rate, expressed as a percentage. Qv is calculated using current velocities from Barbot et al. (2022), which range from 1 cm.s^{-1} to 5 cm.s^{-1} between the three resuspension sites at the Iberian margin and the GEOVIDE stations (Barbot et al., 2022, their Figure 4). The section chosen to calculate the flow is a square of 100 m by 100 m centered on the depth of the observed REE_{XS} positive signal, following Fabre et al. (2019). Arraes-Mescoff et al. (2001) reported dissolution rates ranging from 4% to 14%, for incubation times corresponding to the estimated transport time of the particles. Particle loss by sedimentation was not considered. At the Iberian margin, F_{Nd} varies between 14 and 75 mol.y^{-1} (Figure 9).

F_{Nd} can be converted into a sediment supply F_{sed} (tons per year), which corresponds to the mass of sediment required to be brought in per year from the margin to reach the DNd_{XS} calculated with the eOMPA (Equation 3). This conversion requires the Nd atomic mass (M, 144.2 g.mol^{-1}) and the Nd concentration in sediment (Nd_{sed}, in µg.g^{-1}). Nd_{sed} is set to 40 µg.g^{-1}, which is the Nd concentration in the European Shale, representative of the area (Cascalho and Fradique, 2007; Haskin and Haskin, 1966).

$$F_{sed}[t.y^{-1}] = \frac{F_{Nd} * M}{Nd_{sed}} \qquad (3)$$

F_{sed} is calculated at station 1 at 200 m and 500 m, and at station 13 at 250 m, in the cores of the nepheloid layers where DNd_{XS} concentrations are available. Figure 9 summarizes the average margin inputs from the various sites of sediment resuspension.

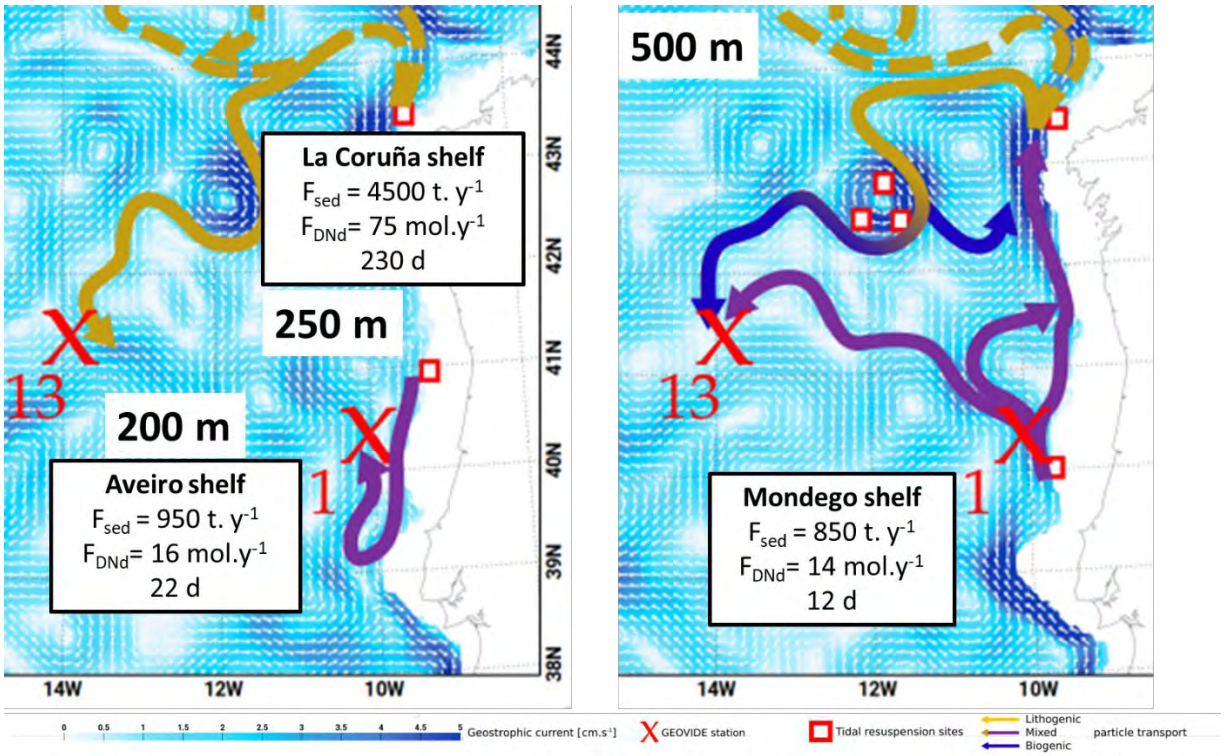


Figure 9: Sediment fluxes and DNd fluxes from the Iberian margin to station 1 and 13, at 200 m, 250 m and 500 m, with transport duration in days. The blue color indicates the geostrophic current speeds in cm.s^{-1}. Adapted from Barbot et al., 2022

Figure 10 presents the F_{sed} variability as a function of the particle dissolution rate for the lower, medium and higher current velocities. The lower F_{sed} corresponds to high dissolution rates (14%) and low current velocity (1 cm.s^{-1}), and the higher F_{sed} to low dissolution rates (2%) and high current velocities (5 cm.s^{-1}). The average F_{Nd} and F_{sed} correspond to a dissolution rate of 6% (Figure 10). This dissolution rate lies between those established by Arraes-Mescoff et al. (2001) and those obtained from dust incubation by Greaves et al. (1994) and Roy-Barman et al. (2021). The average current velocities were 2 cm.s^{-1} for station 1 at 200 m; 4.5 cm.s^{-1} for station 1 at 500 m, and 3 cm.s^{-1} for station 13 at 250 m (Barbot et al., 2022).

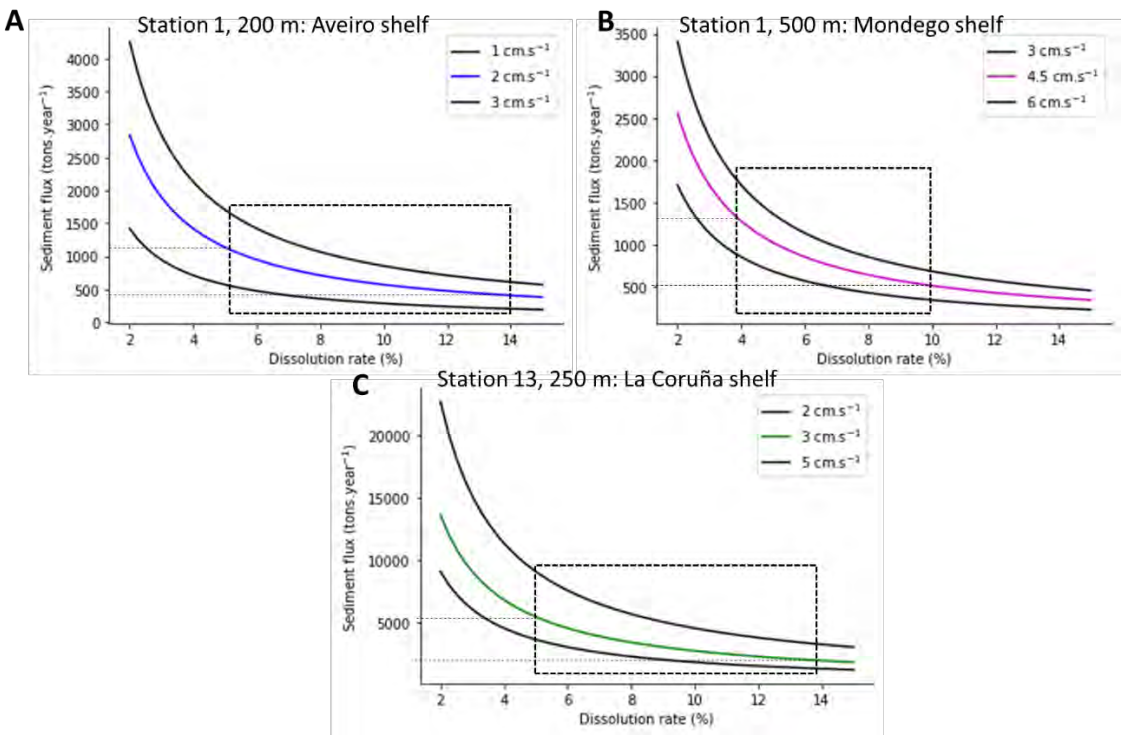


Figure 10: Sediment flux (in $t.y^{-1}$) at station 1 at 200 m (A) and 500 m (B), and at station 13 at 250 m (C), as a function of the particulate Nd dissolution rates. The black squares define the interval of dissolution rates observed by Arraes-Mescoff et al. (2001) for the predominant current velocities along the pathway, linked to the corresponding sediment fluxes by the black dotted lines.

At station 1, F_{sed} is similar at 200 m and 500 m for the two neighbor sites (the Mondego shelf and Aveiro shelf, only 100 km apart, Figure 9), with a value of ~900 $t.y^{-1}$ of sediment remobilized at the margin. This consistency supports the computational assumptions, as the current velocities and nepheloid pathways are very different between these two layers (Figure 9). At Station 13, the flux of sediment stripped from the margin at la Coruña, a more northerly site (Figure 9; Barbot et al., 2022), is an order of magnitude greater than those at station 1 (Figure 10).

Although the estimation of the amount of sediment removed from the margin per year is subject to large uncertainties, it is interesting to compare it to the erosion rates available for the Iberian margin in the literature. According to Dias et al. (2002), 96% of the sediment discharged by the Douro river is available for resuspension. This means that $1.2.10^{7}$ $t.y^{1}$ of sediment is not retained

between 65 m and 130 m (Dias et al., 2002) and can be transported at greater depth or to the open ocean. This amount is 10 000 greater than the calculated sediment flux required here, which makes it compatible as a source for the observed lithogenic inputs, even considering particle loss, dilution or lower dissolution rates.

Overall, our study highlights the importance of margins undergoing significant internal tidal wave energy dissipation as significant sources of DREE in addition to PREE, as well as likely other elements of lithogenic nature such as Fe. This has been observed at other margins by Pham et al. (2019, Solomon Sea), Gourain et al. (2019, Iberian margin), Zheng et al. (2016, Angola margin), Lam et al. (2020, Peru margin). Such conjunction between internal dynamic, sediment resuspension and partial dissolution are probably part of the processes contributing to boundary exchange. Indeed, boundary exchange refers to processes occurring at margins that impact the Nd isotopic composition (ε_{Nd}) without significantly modifying Nd concentrations (Lacan and Jeandel, 2001; Tachikawa et al., 2003). Boundary exchange is well documented for various margins (Lacan and Jeandel, 2001, 2005a; Tachikawa et al., 2003; Carter et al., 2012; Wilson et al., 2012; Grenier et al., 2013; Garcia-Solsona et al., 2014; Basak et al., 2015; Lambelet et al., 2016), and could be partly explained by a combination of particle dissolution and concomitant scavenging, as observed here for the Iberian margin and as suggested by Arsouze et al. (2007), Tachikawa et al. (2003), Lacan and Jeandel (2004) and Jeandel et al. (2013).

5. Conclusion

This study proposes the first DREE dataset acquired with a house-made offline method using the Nobias-chelate PA-1® resin (Hitachi High-Technology). This system allows the preconcentration of eight seawater samples simultaneously. This procedure is faster than preconcentration by coprecipitation with iron, produces lower blanks, and is inexpensive.

Using an eOMPA (García-Ibáñez et al., 2018), DREE distributions were separated between a conservative signal, due to water mass mixing, and a non-conservative one, due to local biogeochemical processes. Our results evidence that:

- all along the section, the unusual DREE profiles characterized by a concentration decrease with depth, result from intense scavenging in deep waters by Mn-rich particles, Mn oxides being known REE scavengers
- the eastern basin is strongly impacted by lithogenic inputs from the Iberian margin, while in the western basin the signal is more homogenous due to the presence of the LSW.
- lithogenic inputs from the Iberian margin lead to significant DREE enrichment by particle dissolution. This highlights the importance of the sedimentary source in the REE (but also other elements such as Fe) cycle. The Iberian margin inputs result from sediment resuspension, triggered by internal tides energy dissipation along the slope. As internal tides are permanent and ubiquitous in the ocean, they are likely at the origin of underestimated sediment inputs to the global ocean, and may thus be at the origin of significant lithogenic trace metals inputs to the ocean. Such process could partly explain the Boundary Exchange mechanism.
- in the western basin, the presence of diatoms raises HREE affinity for particles. HREE are then likely released at depth when opal dissolves, although, the dominant signal observed here is due to scavenging along the whole water column. Mn oxides and Fe hydroxides are likely involved in the scavenging process. The role of these (hydr)oxides is investigated in the part II of this study (Lagarde et al., submitted), which focuses on REE partition coefficients along the GEOVIDE section.

Acknowledgements

We are thankful to the captain, Gilles Ferrand, and crew of the R/V Pourquoi Pas? for their help during the GEOVIDE mission. Geraldine Sarthou, PI of GEOVIDE with Pascale Lherminier (co-author), is acknowledged for her serene management of this long cruise. We would like to

give special thanks to Pierre Branellec, Floriane Desprez de Gésincourt, Michel Hamon, Catherine Kermabon, Philippe Le Bot, Stéphane Leizour, Olivier Ménage, Fabien Pérault, and Emmanuel de Saint Léger for their technical expertise and to Catherine Schmechtig for the GEOVIDE database management. We also thank the trace metal clean sampling team.

We thank Aurelie Marquet, Camille Duquenoy, and Jerome Chmeleff for making the (sometimes capricious) HR-ICP-MS operational. We thank Nolwenn Lemaitre for her very careful proofreading of the manuscript.

Financial support.

This research has been supported by the French National Research Agency (grant ANR-13-BS06-0014, ANR-12-PDOC-0025-01), the French National Centre for Scientific Research (grant CNRS-LEFE-CYBER), the LabexMER (grant ANR-10-LABX-19), and Ifremer. It was supported in the logistics by DT-INSU and GENAVIR. The International GEOTRACES Programme is possible in part thanks to the support from the U.S. National Science Foundation (Grant OCE-2140395) to the Scientific Committee on Oceanic Research (SCOR).

Data availability

All the produced data are included in the manuscript and in a separate file.

Appendix A. Supplementary material

The supplementary material is composed of four parts:

1. A presentation of the home-made offline preconcentration system, the manifold
2. The DREE concentrations along the GEOVIDE section
3. Details on the eOMPA application, with source water type characteristics, DREE concentrations in these source water types, and selected DREE non-conservative profiles with associated errors
4. Manganese oxide and iron hydroxide concentrations.

References

Abbott A. N., Haley B. A., McManus J. and Reimers C. E. (2015) The sedimentary flux of dissolved rare earth elements to the ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **154**, 186–200.

Abbott A. N., Löhr S. and Trethewy M. (2019) Are Clay Minerals the Primary Control on the Oceanic Rare Earth Element Budget? *Front. Mar. Sci.* **6**, 504.

Akagi T. (2013) Rare earth element (REE)–silicic acid complexes in seawater to explain the incorporation of REEs in opal and the "leftover" REEs in surface water: New interpretation of dissolved REE distribution profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **113**, 174–192.

Akagi T., Fu F., Hongo Y. and Takahashi K. (2011) Composition of rare earth elements in settling particles collected in the highly productive North Pacific Ocean and Bering Sea: Implications for siliceous-matter dissolution kinetics and formation of two REE-enriched phases. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 4857–4876.

Arraes-Mescoff R., Roy-Barman M., Coppola L., Souhaut M., Tachikawa K., Jeandel C., Sempéré R. and Yoro C. (2001) The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE and Th isotopes during in vitro degradation of large marine particles. *Mar. Chem.* **73**, 1–19.

Arsouze T., Dutay J.-C., Lacan F. and Jeandel C. (2007) Modeling the neodymium isotopic composition with a global ocean circulation model. *Chem. Geol.* **239**, 165–177.

Arsouze T., Dutay J.-C., Lacan F. and Jeandel C. (2009) Reconstructing the Nd oceanic cycle using a coupled dynamical – biogeochemical model. *Biogeosciences* **6**, 2829–2846.

de Baar H. J. W., Bruland K. W., Schijf J., van Heuven S. M. A. C. and Behrens M. K. (2018) Low cerium among the dissolved rare earth elements in the central North Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **236**, 5–40.

Barbot S., Lagarde M., Lyard F., Marsaleix P., Lherminier P. and Jeandel C. (2022) Internal Tides Responsible for Lithogenic Inputs Along the Iberian Continental Slope. *J. Geophys. Res. Oceans* **127**, e2022JC018816.

Basak C., Pahnke K., Frank M., Lamy F. and Gersonde R. (2015) Neodymium isotopic characterization of Ross Sea Bottom Water and its advection through the southern South Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.* **419**, 211–221.

Bau M. and Dulski P. (1996) Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Res.* **79**, 37–55.

Bayon G., Lemaitre N., Barrat J.-A., Wang X., Feng D. and Duperron S. (2020) Microbial utilization of rare earth elements at cold seeps related to aerobic methane oxidation. *Chem. Geol.* **555**, 119832.

Bolhar R., Kamber B. S., Moorbath S., Fedo C. M. and Whitehouse M. J. (2004) Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* **222**, 43–60.

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

Broecker W. S., Peng T., and Lamont-Doherty Geological Observatory (1982) *Tracers in the sea*., Eldigio Press Palisades, N.Y., Palisades, N.Y.

Bruland K. W. and Lohan M. C. (2006) 6.02 Controls of Trace Metals in Seawater. , 25.

Byrne R. H. and Kim K.-H. (1990) Rare earth element scavenging in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2645–2656.

Carter P., Vance D., Hillenbrand C. D., Smith J. A. and Shoosmith D. R. (2012) The neodymium isotopic composition of waters masses in the eastern Pacific sector of the Southern Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **79**, 41–59.

Cascalho J. and Fradique C. (2007) Chapter 3 The Sources and Hydraulic Sorting of Heavy Minerals on the Northern Portuguese Continental Margin. In *Developments in Sedimentology* Elsevier. pp. 75–110.

Chen S.-Y. S., Marchal O., Lerner P. E., McCorkle D. C. and Rutgers van der Loeff M. M. (2021) On the cycling of 231Pa and 230Th in benthic nepheloid layers. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* **177**, 103627.

Crocket K. C., Hill E., Abell R. E., Johnson C., Gary S. F., Brand T. and Hathorne E. C. (2018) Rare Earth Element Distribution in the NE Atlantic: Evidence for Benthic Sources, Longevity of the Seawater Signal, and Biogeochemical Cycling. *Front. Mar. Sci.* **5**, 147.

De Baar H. J. W., Bacon M. P. and Brewer P. G. (1983) Rare-earth distributions with a positive Ce anomaly in the Western North Atlantic Ocean. *Nature* **301**, 324–327.

Deng F., Henderson G. M., Castrillejo M. and Perez F. F. (2018) Evolution of 231Pa and 230Th in overflow waters of the North Atlantic. *Biogeosciences Discuss.*, 1–24.

Elderfield H. (1988) The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **A**, 105–126.

Fabre S., Jeandel C., Zambardi T., Roustan M. and Almar R. (2019) An Overlooked Silica Source of the Modern Oceans: Are Sandy Beaches the Key? *Front. Earth Sci.* **7**, 231.

Filippova A., Frank M., Kienast M., Rickli J., Hathorne E., Yashayaev I. M. and Pahnke K. (2017) Water mass circulation and weathering inputs in the Labrador Sea based on coupled Hf–Nd isotope compositions and rare earth element distributions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **199**, 164–184.

Fonseca-Batista D., Li X., Riou V., Michotey V., Deman F., Fripiat F., Guasco S., Brion N., Lemaitre N., Tonnard M., Gallinari M., Planquette H., Planchon F., Sarthou G., Elskens M., LaRoche J., Chou L. and Dehairs F. (2019) Evidence of high N2 fixation rates in the temperate northeast Atlantic. *Biogeosciences* **16**, 999–1017.

García-Ibáñez M. I., Pardo P. C., Carracedo L. I., Mercier H., Lherminier P., Ríos A. F. and Pérez F. F. (2015) Structure, transports and transformations of the water masses in the Atlantic Subpolar Gyre. *Prog. Oceanogr.* **135**, 18–36.

García-Ibáñez M. I., Pérez F. F., Lherminier P., Zunino P., Mercier H. and Tréguer P. (2018) Water mass distributions and transports for the 2014 GEOVIDE cruise in the North Atlantic. *Biogeosciences* **15**, 2075–2090.

Garcia-Solsona E., Jeandel, Catherine, Labatut, Marie, Lacan, François, Vance, Derek, Chavagnac, Valérie, and Pradoux, Catherine (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.

Gourain A., Planquette H., Cheize M., Lemaitre N., Menzel Barraqueta J.-L., Shelley R., Lherminier P. and Sarthou G. (2019) Inputs and processes affecting the distribution of particulate iron in the North Atlantic along the GEOVIDE (GEOTRACES GA01) section. *Biogeosciences* **16**, 1563–1582.

Greaves M. J., Statham P. J. and Elderfield H. (1994) Rare earth element mobilization from marine atmospheric dust into seawater. *Mar. Chem.* **46**, 255–260.

Grenier M., Jeandel C., Lacan F., Vance D., Venchiarutti C., Cros A. and Cravatte S. (2013) From the subtropics to the central equatorial Pacific Ocean: Neodymium isotopic composition and rare earth element concentration variations: nd isotopic composition and REE variations. *J. Geophys. Res. Oceans* **118**, 592–618.

Haley B. A., Klinkhammer G. P. and McManus J. (2004) Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 1265–1279.

Haley B. A., Klinkhammer G. P. and Mix A. C. (2005) Revisiting the rare earth elements in foraminiferal tests. *Earth Planet. Sci. Lett.* **239**, 79–97.

Harkins W. D. (1917) The evolution of the elements and the stability of complex atoms. I. A new periodic system which shows a relation between the abundance of the elements and the structure of the nuclei of atoms. *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 856–879.

Haskin M. A. and Haskin L. A. (1966) Rare Earths in European Shales: A Redetermination. *Science* **154**, 507–509.

Henderson G. M., Anderson R. F., Adkins J., Andersson P., Boyle E. A., Cutter G., de Baar H., Eisenhauer A., Frank M., Francois R., Orians K., Gamo T., German C., Jenkins W., Moffett J., Jeandel C., Jickells T., Krishnaswami S., Mackey D., Measures C. I., Moore J. K., Oschlies A., Pollard R., van der Loeff M. R., Schlitzer R., Sharma M., von Damm K., Zhang J., Masque P. and Grp S. W. (2007) GEOTRACES - An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Chem. ERDE-Geochem.* **67**, 85–131.

Jeandel C. (2016) Overview of the mechanisms that could explain the 'Boundary Exchange' at the land–ocean contact. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **374**, 20150287.

Jeandel C., Arsouze T., Lacan F., Téchiné P. and 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.

Jeandel C., Bishop J. K. and Zindler A. (1995) Exchange of neodymium and its isotopes between seawater and small and large particles in the Sargasso Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 535–547.

Jeandel C., Delattre H., Grenier M., Pradoux C. and Lacan F. (2013) Rare earth element concentrations and Nd isotopes in the Southeast Pacific Ocean. *Geochem. Geophys. Geosystems* **14**, 328–341.

Jeandel C. and Oelkers E. H. (2015) The influence of terrigenous particulate material dissolution on ocean chemistry and global element cycles. *Chem. Geol.* **395**, 50–66.

Jeandel C., Thouron D. and Fieux M. (1998) Concentrations and isotopic compositions of neodymium in the eastern Indian Ocean and Indonesian straits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2597–2607.

Jones K. M., Khatiwala S. P., Goldstein S. L., Hemming S. R. and Flierdt T. van de (2008) Modeling the distribution of Nd isotopes in the oceans using an ocean general circulation model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **272**, 610–619.

Keltjens J. T., Pol A., Reimann J. and Op den Camp H. J. M. (2014) PQQ-dependent methanol dehydrogenases: rare-earth elements make a difference. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **98**, 6163–6183.

Khatiwala S., Tanhua T., Mikaloff Fletcher S., Gerber M., Doney S. C., Graven H. D., Gruber N., McKinley G. A., Murata A., Ríos A. F. and Sabine C. L. (2013) Global ocean storage of anthropogenic carbon. *Biogeosciences* **10**, 2169–2191.

Kuss J., Garbe-Schönberg C.-D. and Kremling K. (2001) Rare earth elements in suspended particulate material of North Atlantic surface waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 187–199.

Lacan F. and Jeandel C. (2005a) Acquisition of the neodymium isotopic composition of the North Atlantic Deep Water: NEODYMIUM ISOTOPIC COMPOSITION. *Geochem. Geophys. Geosystems* **6**, Q12008.

Lacan F. and Jeandel C. (2005b) Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continent–ocean interface. *Earth Planet. Sci. Lett.* **232**, 245–257.

Lacan F. and Jeandel C. (2004) Neodymium isotopic composition and rare earth element concentrations in the deep and intermediate Nordic Seas: Constraints on the Iceland Scotland Overflow Water signature. *Geochem. Geophys. Geosystems* **5**.

Lacan F. and Jeandel C. (2001) Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Paci¢c Ocean using neodymium isotopic compositions and Rare Earth Element patterns. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 497–512.

Lacan, François and Jeandel C. (2004) Subpolar Mode Water formation traced by neodymium isotopic composition. *Geophys. Res. Lett.* **31**.

Lagarde M., Lemaitre N., Planquette H., Grenier M., Belhadj M., Lherminier P. and Jeandel C. (2020a) Particulate rare earth element behavior in the North Atlantic (GEOVIDE cruise). *Biogeosciences* **17**, 5539–5561.

Lagarde M., Lemaitre N., Planquette H., Grenier M., Belhadj M., Lherminier P. and Jeandel C. (2020b) Particulate rare earth element behavior in the North Atlantic (GEOVIDE cruise). *Biogeosciences* **17**, 5539–5561.

Lam P. J., Heller M. I., Lerner P. E., Moffett J. W. and Buck K. N. (2020) Unexpected Source and Transport of Iron from the Deep Peru Margin. *ACS Earth Space Chem.* **4**, 977–992.

Lambelet M., van de Flierdt T., Crocket K., Rehkämper M., Kreissig K., Coles B., Rijkenberg M. J. A., Gerringa L. J. A., de Baar H. J. W. and Steinfeldt R. (2016) Neodymium isotopic composition and concentration in the western North Atlantic Ocean: Results from the GEOTRACES GA02 section. *Geochim. Cosmochim. Acta* **177**, 1–29.

Lawrence R. M., Shrikumar A., Le Roy E., Swift J. H., Lam P. J., Cutter G. and Casciotti K. L. (2022) *Water mass analysis of the 2018 US GEOTRACES Pacific Meridional Transect (GP15)*., Oceanography.

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. and Sarthou G. (2018) The 226Ra–Ba relationship in the North Atlantic during GEOTRACES-GA01. *Biogeosciences* **15**, 3027–3048.

Lemaitre N., Planquette H., Sarthou G., Jacquet S., García-Ibáñez M. I., Gourain A., Cheize M., Monin L., André L., Laha P., Terryn H. and Dehairs F. (2018) Particulate barium tracing of significant mesopelagic carbon remineralisation in the North Atlantic. *Biogeosciences* **15**, 2289–2307.

Longhurst A. R. (2010) *Ecological geography of the sea*. 2nd ed., Academic Press, San Diego.

Martin J. H., Gordon M. and Fitzwater S. E. (1991) The case for iron. *Limnol. Oceanogr.* **36**, 1793–1802.

Menzel Barraqueta J.-L., Schlosser C., Planquette H., Gourain A., Cheize M., Boutorh J., Shelley R., Contreira Pereira L., Gledhill M., Hopwood M. J., Lacan F., Lherminier P., Sarthou G. and Achterberg E. P. (2018) Aluminium in the North Atlantic Ocean and the Labrador Sea (GEOTRACES GA01 section): roles of continental inputs and biogenic particle removal. *Biogeosciences* **15**, 5271–5286.

Meyer A. C. S., Grundle D. and Cullen J. T. (2021) Selective uptake of rare earth elements in marine systems as an indicator of and control on aerobic bacterial methanotrophy. *Earth Planet. Sci. Lett.* **558**, 116756.

Moffett J. W. (1990) Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature* **345**, 421–423.

Moffett J. W. (1994) The relationship between cerium and manganese oxidation in the marine environment. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 1309–1318.

Morel F. M. M. and Price N. M. (2003) The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans. *Science* **300**, 944–947.

Nozaki Y. and Alibo D. S. (2003) Importance of vertical geochemical processes in controlling the oceanic profiles of dissolved rare earth elements in the northeastern Indian Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **205**, 155–172.

Oka A., Hasumi H., Obata H., Gamo T. and Yamanaka Y. (2009) Study on vertical profiles of rare earth elements by using an ocean general circulation model: SIMULATION OF REES BY OGCM. *Glob. Biogeochem. Cycles* **23**, n/a-n/a.

Peters B. D., Jenkins W. J., Swift J. H., German C. R., Moffett J. W., Cutter G. A., Brzezinski M. A. and Casciotti K. L. (2018) Water mass analysis of the 2013 US GEOTRACES eastern Pacific zonal transect (GP16). *Mar. Chem.* **201**, 6–19.

Pham V. Q., Grenier M., Cravatte S., Michael S., Jacquet S., Belhadj M., Nachez Y., Germineaud C. and Jeandel C. (2019) Dissolved rare earth elements distribution in the Solomon Sea. *Chem. Geol.* **524**, 11–36.

Rousseau T. C. C., Sonke J. E., Chmeleff J., van Beek P., Souhaut M., Boaventura G., Seyler P. and Jeandel C. (2015) Rapid neodymium release to marine waters from lithogenic sediments in the Amazon estuary. *Nat. Commun.* **6**, 7592.

Roy-Barman M., Foliot L., Douville E., Leblond N., Gazeau F., Bressac M., Wagener T., Ridame C., Desboeufs K. and 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.

Rudnick R. L. and Gao S. (2014) Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry* Elsevier. pp. 1–51.

Sarthou G., Lherminier P., Achterberg E. P., Alonso-Pérez F., Bucciarelli E., Boutorh J., Bouvier V., Boyle E. A., Branellec P., Carracedo L. I., Casacuberta N., Castrillejo M., Cheize M., Contreira Pereira L., Cossa D., Daniault N., De Saint-Léger E., Dehairs F., Deng F., Desprez de Gésincourt F., Devesa J., Foliot L., Fonseca-Batista D., Gallinari M., García-Ibáñez M. I., Gourain A., Grossteffan E., Hamon M., Heimbürger L. E., Henderson G. M., Jeandel C., Kermabon C., Lacan F., Le Bot P., Le Goff M., Le Roy E., Lefèbvre A., Leizour S., Lemaitre N., Masqué P., Ménage O., Menzel Barraqueta J.-L., Mercier H., Perault F., Pérez F. F., Planquette H. F., Planchon F., Roukaerts A., Sanial V., Sauzède R., Schmechtig C., Shelley R. U., Stewart G., Sutton J. N., Tang Y., Tisnérat-Laborde N., Tonnard M., Tréguer P., van Beek P., Zurbrick C. M. and Zunino P. (2018) Introduction to the French GEOTRACES North Atlantic Transect (GA01): GEOVIDE cruise. *Biogeosciences* **15**, 7097–7109.

Shiller A. M. (2021) Dissolved rare earth element (REE) concentrations from the GEOTRACES North Atlantic Transect (Section GA03) collected on the R/V Knorr cruises KN199-04, KN199-05, and KN204-01 during 2010 and 2011. (Version 2) Version Date 2021-07-28.

Shiller A. M., Chan E. W., Joung D. J., Redmond M. C. and Kessler J. D. (2017) Light rare earth element depletion during Deepwater Horizon blowout methanotrophy. *Sci. Rep.* **7**, 10389.

Sholkovitz E. R. (1992) Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planet. Sci. Lett.* **114**, 77–84.

Sholkovitz E. R., Elderfield H., Szymczak R. and Casey K. (1999) Island weathering: river sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Mar. Chem.* **68**, 39–57.

Sholkovitz E. R., Landing W. M. and Lewis B. L. (1994) Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1567–1579.

Siddall M., Khatiwala S., van de Flierdt T., Jones K., Goldstein S. L., Hemming S. and Anderson R. F. (2008) Towards explaining the Nd paradox using reversible scavenging in an ocean general circulation model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **274**, 448–461.

Sutorius M., Mori C., Greskowiak J., Boettcher L., Bunse C., Dittmar T., Dlugosch L., Hintz N. H., Simon M., Striebel M. and Pahnke K. (2022) Rare earth element behaviour in seawater under the influence of organic matter cycling during a phytoplankton spring bloom – A mesocosm study. *Front. Mar. Sci.* **9**, 895723.

Tachikawa K., Athias V. and Jeandel C. (2003) Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications. *J. Geophys. Res. Oceans* **108**.

Tachikawa K., Jeandel C. and Roy-Barman M. (1999) A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs. *Earth Planet. Sci. Lett.* **170**, 433–446.

Tomczak M. and Large D. G. B. (1989) Optimum multiparameter analysis of mixing in the thermocline of the eastern Indian Ocean. *J. Geophys. Res.* **94**, 16141.

Tonnard M. (2018) Etude du cycle biogéochimique du fer: distribution et spéciation dans l'Océan Atlantique Nord (GA01) et l'Océan Austral (GIpr05) (GEOTRACES). , 412.

Tonnard M., Planquette H., Bowie A. R., van der Merwe P., Gallinari M., Desprez de Gésincourt F., Germain Y., Gourain A., Benetti M., Reverdin G., Tréguer P., Boutorh J., Cheize M., Menzel Barraqueta J.-L., Pereira-Contreira L., Shelley R., Lherminier P. and Sarthou G. (2018) Dissolved iron in the North Atlantic Ocean and Labrador Sea along the GEOVIDE section (GEOTRACES section GA01). *Biogeosciences Discuss.*, 1–53.

Wilson D. J., Piotrowski A. M., Galy A. and McCave I. N. (2012) A boundary exchange influence on deglacial neodymium isotope records from the deep western Indian Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **341–344**, 35–47.

Zheng X.-Y., Plancherel Y., Saito M. A., Scott P. M. and Henderson G. M. (2016) Rare earth elements (REEs) in the tropical South Atlantic and quantitative deconvolution of their non-conservative behavior. *Geochim. Cosmochim. Acta* **177**, 217–237.

Rare Earth elements in the North Atlantic, part I: their non-conservative behavior reveals margin inputs and deep waters scavenging

Lagarde Marion[a,1], Pham Viet Quoc[b], Lherminier Pascale[c], Belhadj Moustafa[a,2] and Jeandel Catherine[a,3]

a LEGOS, University of Toulouse, CNRS, CNES, IRD, UPS, 14 avenue Edouard Belin, Toulouse, 31400, France.

1 marion.lagarde@legos.obs-mip.fr (corresponding author)

2 moustafa.belhadj@legos.obs-mip.fr

3 catherine.jeandel@legos.obs-mip.fr

b Institute of Environmental Technology, 18 Hoàng Quốc Việt street, Cầu Giấy, Hanoi, Vietnam. viet.pham@legos.obs-mip.fr

c LOPS, Ifremer, CNRS, IRD, UBO, Ifremer, rue Dumont Durville,Plouzané, 29280, France. pascale.lherminier@ifremer.fr

keywords : DREE; non-conservative behavior; margin inputs; iberian margin; nepheloid layers; boundary exchange; GEOTRACES; GEOVIDE

APPENDIX A: Supplementary material

1. The manifold for DREE preconcentration from seawater

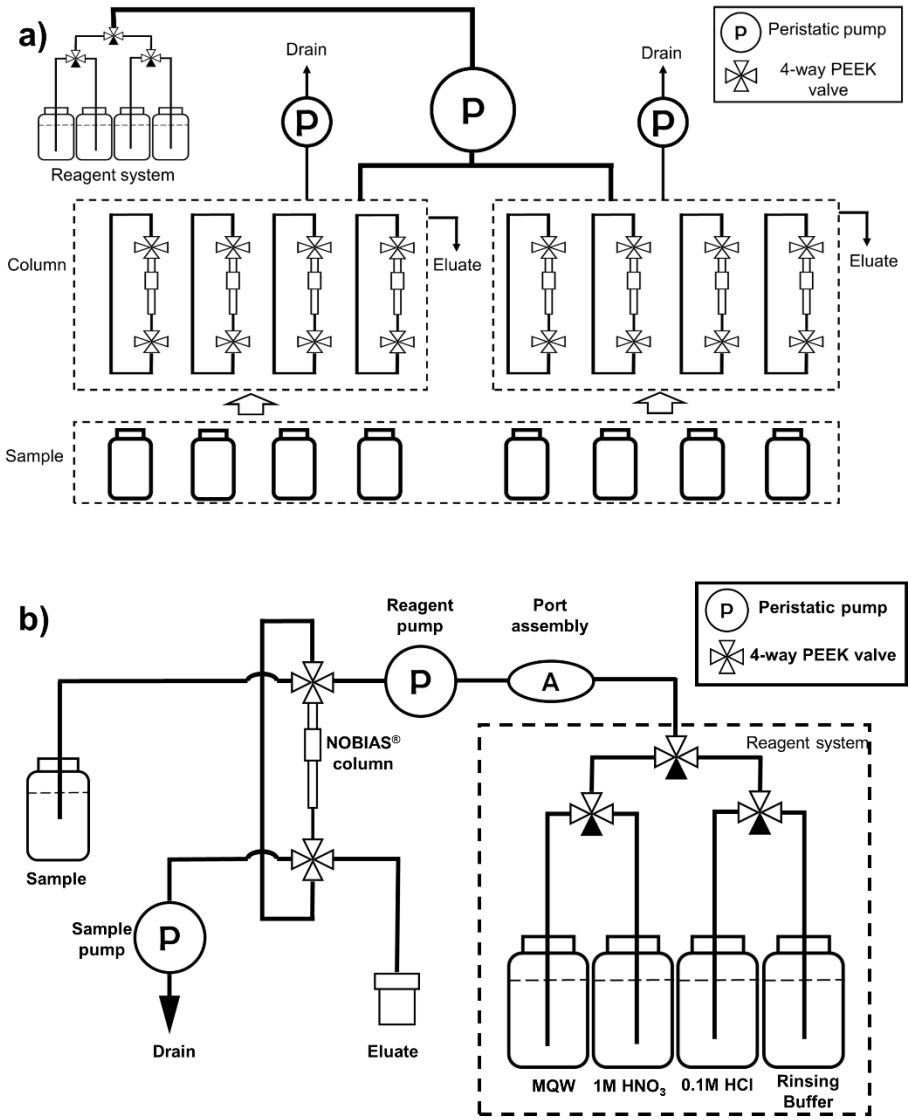


Figure S1 : Schematic of the manifold. It is composed of eight handcrafted columns, made of 3 cm long PFA tubing (outter diameter OD=3.175 mm, inner diameter ID=1.587 mm) sealed by 2 porous polyethylene sintered (20µm pore size). The columns are filled with roughly 80µL of Nobias-chelate PA-1® resin (Hitachi High-Technology). Columns are connected to the 4 reagents (Milli-Q water, ammonium acetate buffer 0.05 mol.L^{-1}, HNO_3 1 mol.L^{-1}, HCl 0.1 mol.L^{-1}) by a peristaltic pump. Each column is connected to one sample, dragged on the column by a pump at the exit. Two 4-ways valves to switch between reagent/sample at the entrance and trash/elution at the exit of the column.

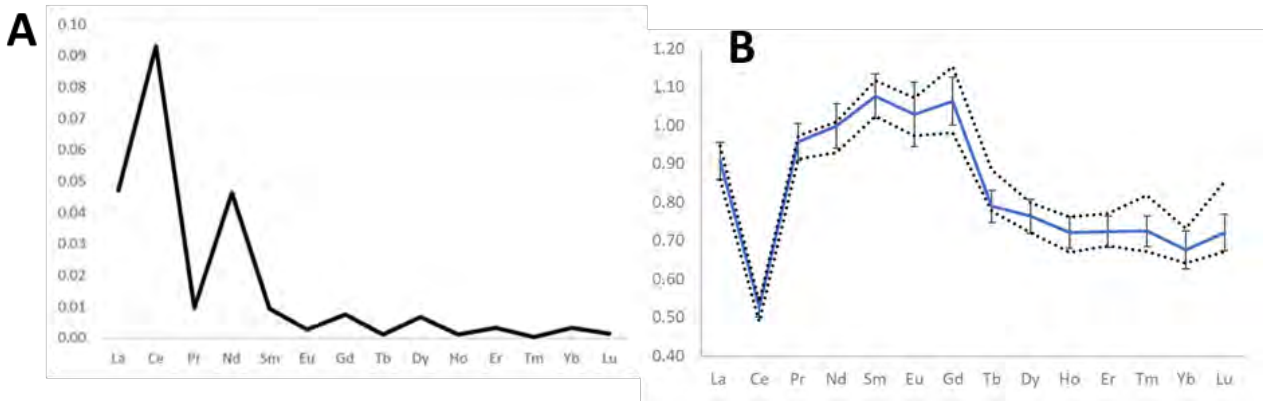


Figure S2: **A.** Average blank by REE. Blanks were randomly processed on the 8 different columns with samples by application of the protocol to MQW, n=34. They represent <1% of the measured concentrations. **B.** Average SLRS-6 (in blue) measured at the beginning and the end o each session of DREE measurement (n=12) compared to the range of consensual values from (Yeghicheyan et al., 2019, black dotted lines).

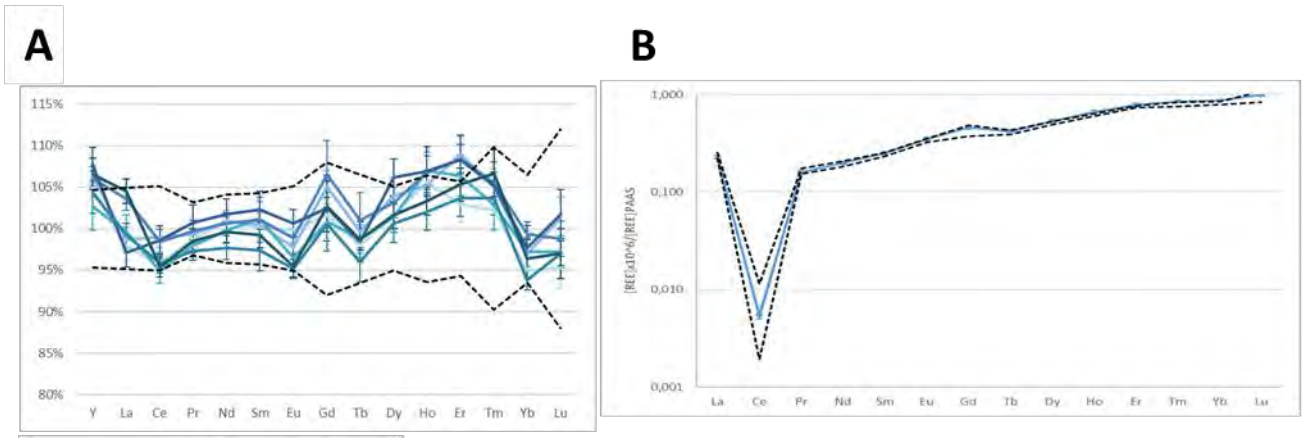


Figure S3: **A.** Percentage of recovery of the CRM SLRS-6 analyzed concomitantly with the samples of the study. The dotted lines bracket the consensual range from Yeghicheyan et al. (2019, 9 laboratories, 135 measurements). **B.** REE concentrations in SAFE. Solid lines: concentrations measured after preconcentration on the SeaSLOW. The dotted lines bracket the consensual range (Behrens et al., 2018, 4 laboratories, 33 measurements).

2. DREE concentrations along the GEOVIDE section

Table S1: DREE concentrations, $(Yb/Nd)_{PAAS}$ and Ce/Ce* along the GEOVIDE section. For each element, the first column corresponds to the concentration and the second to the 2σ standard error, in pmol L^{-1}.

Table S1 continued

Station	longitude	latitude	Depth [m]	La		Ce		Pr		Nd		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu		$(Yb/Nd)_{PAAS}$		Ce/Ce*	
1	-10.0359	40.333	20	21.2	0.2	31.3	0.3	5.9	0.1	25.9	0.3	5.32	0.05	1.26	0.01	6.81	0.08	1.01	0.01	6.78	0.07	1.57	0.02	4.78	0.06	0.657	0.008	3.86	0.04	0.609	0.005	0.149	0.001	-2.21	0.04
			79	21.0	0.2	19.8	0.2	4.5	0.0	19.9	0.2	3.94	0.05	1.01	0.01	5.41	0.07	0.81	0.01	5.74	0.05	1.39	0.01	4.32	0.06	0.597	0.008	3.55	0.04	0.562	0.008	0.179	0.002	-1.82	0.03
			151	18.6	0.2	11.8	0.1	3.8	0.0	17.1	0.1	3.43	0.06	0.88	0.01	4.96	0.05	0.75	0.01	5.44	0.07	1.36	0.01	4.35	0.06	0.604	0.005	3.61	0.03	0.579	0.005	0.211	0.002	-1.23	0.02
			249	21.0	0.2	19.8	0.2	4.5	0.0	19.9	0.2	3.94	0.05	1.01	0.01	5.41	0.07	0.81	0.01	5.74	0.05	1.39	0.01	4.32	0.06	0.597	0.008	3.55	0.04	0.562	0.008	0.179	0.002	-1.82	0.03
			499	16.8	0.3	4.7	0.1	3.6	0.1	16.6	0.2	3.36	0.05	0.92	0.01	4.95	0.09	0.77	0.01	5.77	0.10	1.47	0.03	4.76	0.09	0.691	0.011	4.29	0.07	0.706	0.015	0.259	0.004	-0.50	0.01
			1000	16.5	0.2	4.6	0.0	3.7	0.1	16.7	0.2	3.47	0.05	0.97	0.01	5.18	0.09	0.80	0.01	6.03	0.07	1.54	0.02	5.04	0.07	0.735	0.010	4.63	0.05	0.774	0.010	0.276	0.003	-0.50	0.01
			1200	19.0	0.3	4.2	0.0	3.8	0.0	17.4	0.2	3.65	0.05	1.00	0.01	5.37	0.08	0.84	0.01	6.30	0.08	1.60	0.02	5.26	0.07	0.763	0.007	4.82	0.04	0.811	0.008	0.276	0.002	-0.42	0.01
			2000	18.6	0.3	5.0	0.1	3.5	0.0	15.9	0.2	3.11	0.04	0.84	0.01	4.53	0.10	0.70	0.01	5.42	0.08	1.42	0.02	4.68	0.09	0.700	0.011	4.51	0.06	0.783	0.010	0.284	0.004	-0.57	0.01
			2500	16.4	0.2	5.1	0.1	3.8	0.0	17.9	0.2	3.61	0.05	0.93	0.01	5.14	0.08	0.78	0.01	5.90	0.10	1.51	0.02	5.05	0.08	0.749	0.009	4.78	0.07	0.831	0.012	0.267	0.004	-0.50	0.01
			3000	25.7	0.2	5.5	0.0	5.0	0.0	22.7	0.2	3.74	0.04	1.00	0.01	5.30	0.07	0.79	0.01	6.30	0.06	1.54	0.01	5.16	0.04	0.764	0.004	4.91	0.03	0.872	0.006	0.217	0.002	-0.44	0.01
			3450	24.0	0.4	5.0	0.0	4.4	0.1	20.8	0.2	3.96	0.06	0.99	0.01	4.50	0.39	0.82	0.01	6.06	0.09	1.56	0.02	5.22	0.09	0.777	0.008	5.08	0.04	0.874	0.008	0.245	0.002	-0.42	0.01
			3500	29.3	0.4	7.1	0.1	4.9	0.1	22.2	0.2	4.09	0.05	1.09	0.01	5.71	0.06	0.85	0.01	6.27	0.08	1.63	0.01	5.38	0.07	0.800	0.007	5.14	0.05	0.911	0.014	0.231	0.002	-0.57	0.01
2	-9.4595	40.333	7	15.3	0.2	33.4	0.3	6.8	0.1	35.2	0.4	8.18	0.13	1.74	0.02	8.55	0.74	1.56	0.02	9.87	0.12	2.14	0.03	6.32	0.07	0.856	0.012	4.87	0.04	0.767	0.007	0.138	0.001	-1.55	0.03
			141	10.2	0.1	12.7	0.1	3.1	0.0	15.5	0.2	3.40	0.05	0.82	0.01	4.09	0.35	0.78	0.01	5.54	0.07	1.37	0.02	4.35	0.07	0.603	0.009	3.60	0.03	0.580	0.008	0.232	0.002	-1.35	0.03
13	-13.8876	41.383	100	12.3	0.3	6.7	0.1	3.1	0.1	15.1	0.3	3.08	0.08	0.78	0.02	3.80	0.34	0.73	0.02	5.32	0.12	1.34	0.03	4.28	0.10	0.597	0.014	3.55	0.07	0.557	0.015	0.236	0.005	-0.75	0.03
			250	10.9	0.1	14.7	0.1	4.1	0.0	21.6	0.3	4.83	0.07	1.03	0.01	5.14	0.45	0.96	0.01	6.56	0.07	1.55	0.02	4.76	0.10	0.658	0.011	3.92	0.03	0.616	0.007	0.182	0.002	-1.10	0.03
			400	12.0	0.3	5.2	0.1	3.3	0.1	16.3	0.4	3.39	0.09	0.84	0.02	4.14	0.36	0.80	0.02	5.82	0.16	1.46	0.04	4.68	0.12	0.666	0.017	4.05	0.10	0.644	0.017	0.249	0.006	-0.53	0.03
			700	16.5	0.6	3.5	0.1	3.8	0.1	17.0	0.6	3.50	0.13	0.92	0.03	5.17	0.16	0.79	0.02	6.09	0.27	1.56	0.06	5.18	0.17	0.755	0.027	4.86	0.14	0.794	0.020	0.286	0.008	-0.37	0.02
			850	13.3	0.2	2.6	0.0	3.6	0.0	17.8	0.2	3.70	0.05	0.94	0.01	4.48	0.39	0.85	0.01	6.23	0.08	1.57	0.03	5.13	0.07	0.744	0.008	4.65	0.04	0.765	0.007	0.262	0.002	-0.24	0.01
			1000	14.9	0.4	2.6	0.1	3.6	0.1	17.8	0.4	3.76	0.11	0.94	0.02	4.54	0.40	0.87	0.02	6.35	0.21	1.60	0.05	5.18	0.19	0.754	0.025	4.78	0.12	0.794	0.018	0.268	0.007	-0.24	0.01
			1200			2.6	0.0	3.3	0.0	17.8	0.2	4.29	0.07	0.96	0.01	5.06	0.44	0.99	0.02	7.07	0.08	1.72	0.02	5.48	0.08	0.778	0.009	4.87	0.06	0.790	0.008	0.273	0.003	-0.23	0.00
			1501	16.8	0.3	7.1	0.1	3.8	0.1	18.2	0.4	3.70	0.08	0.93	0.02	4.44	0.39	0.84	0.02	6.25	0.16	1.59	0.04	5.20	0.14	0.758	0.020	4.81	0.09	0.800	0.023	0.264	0.005	-0.67	0.03
			2000	15.7	0.3	3.9	0.1	3.4	0.1	16.6	0.4	3.34	0.10	0.84	0.02	4.11	0.36	0.78	0.02	5.79	0.07	1.49	0.02	4.92	0.06	0.722	0.011	4.66	0.06	0.788	0.008	0.281	0.004	-0.40	0.02
			2998	19.2	0.2	6.5	0.1	3.9	0.0	18.9	0.2	3.65	0.06	0.93	0.01	4.34	0.37	0.81	0.01	5.86	0.07	1.51	0.02	5.00	0.06	0.751	0.009	4.81	0.05	0.819	0.010	0.255	0.002	-0.58	0.01
			4275			5.2	0.1	3.9	0.1	23.4	0.5	6.03	0.15	1.09	0.02	6.24	0.54	1.19	0.02	8.31	0.16	1.91	0.04	5.98	0.13	0.844	0.017	5.39	0.10	0.891	0.020	0.230	0.004	-0.33	0.01
			4275	28.1	0.7	5.9	0.2	5.3	0.2	23.8	0.8	4.58	0.16	1.13	0.04	6.31	0.27	0.93	0.03	6.93	0.27	1.82	0.05	5.92	0.19	0.883	0.030	5.84	0.15	0.993	0.024	0.245	0.007	-0.45	0.03
			4893	39.0	0.5	7.3	0.1	8.1	0.1	30.9	0.4	7.49	0.11	1.10	0.02	8.93	0.15	1.27	0.02	8.18	0.12	2.11	0.04	8.57	0.14	1.327	0.021	9.45	0.11	1.595	0.018	0.306	0.004	-0.50	0.01
			5388	38.5	0.4	6.6	0.1	8.1	0.1	30.4	0.4	7.69	0.09	1.12	0.01	9.07	0.11	1.29	0.01	8.34	0.10	2.17	0.03	8.74	0.10	1.349	0.016	9.61	0.09	1.623	0.019	0.255	0.002	-0.65	0.01
17	-17.0322	43.78	20	16.7	0.5	8.2	0.0	4.3	0.0	21.3	0.1	4.33	0.05	1.21	0.01	5.53	0.21	1.07	0.01	8.08	0.11	2.07	0.02	6.72	0.08	0.932	0.012	5.44	0.05	0.882	0.008	0.238	0.004	-0.34	0.01
			79	18.3	0.3	3.0	0.1	3.1	0.0	15.0	0.2	2.91	0.06	0.72	0.01	3.31	0.24	0.69	0.01	5.08	0.12	1.29	0.02	4.18	0.09	0.588	0.013	3.57	0.05	0.575	0.007	0.284	0.008	-0.60	0.04
			300	16.0	0.4	5.5	0.1	3.5	0.1	16.2	0.6	3.34	0.12	0.87	0.02	4.94	0.20	0.78	0.03	6.04	0.18	1.54	0.05	5.00	0.20	0.715	0.025	4.61	0.13	0.751	0.019	0.259	0.007	-0.60	0.03
			2000	17.3	1.1	4.8	0.1	2.9	0.1	13.9	0.4	2.79	0.10	0.69	0.02	4.30	0.12	0.66	0.02	5.01	0.19	1.29	0.04	4.16	0.15	0.591	0.019	3.60	0.09	0.583	0.017	0.256	0.008	-0.57	0.04
			2500	18.2	1.2	4.6	0.1	3.0	0.1	14.1	0.5	2.88	0.11	0.70	0.03	3.23	0.18	0.66	0.02	5.03	0.21	1.27	0.05	4.15	0.16	0.596	0.023	3.60	0.12	0.594	0.019	0.244	0.004	-0.62	0.01
			4062	27.3	1.8	5.2	0.0	3.1	0.0	14.7	0.2	2.94	0.06	0.72	0.01	3.26	0.24	0.68	0.01	5.10	0.13	1.29	0.03	4.22	0.10	0.603	0.014	3.60	0.05	0.598	0.010	0.264	0.004	-0.64	0.01
21	-19.6724	46.544	15	14.3	0.3	4.5	0.0	2.4	0.0	11.8	0.1	2.29	0.05	0.59	0.01	2.76	0.21	0.58	0.01	4.39	0.11	1.13	0.02	3.74	0.08	0.528	0.012	3.12	0.05	0.511	0.008	0.251	0.004	-0.67	0.01
			60	16.3	0.3	5.2	0.0	2.8	0.0	13.3	0.2	2.65	0.06	0.66	0.01	3.04	0.23	0.64	0.01	4.81	0.12	1.25	0.02	4.03	0.09	0.571	0.013	3.34	0.05	0.559	0.009	0.238	0.004	-0.77	0.01
			100	18.2	0.4	6.8	0.1	3.1	0.0	15.0	0.2	2.91	0.06	0.72	0.01	3.31	0.24	0.69	0.01	5.08	0.12	1.29	0.02	4.18	0.09	0.588	0.013	3.57	0.05	0.575	0.007	0.259	0.007	-0.60	0.03
			150	16.8	0.5	4.8	0.1	2.9	0.1	13.9	0.4	2.79	0.10	0.69	0.02	4.30	0.12	0.66	0.02	5.01	0.19	1.29	0.04	4.16	0.15	0.591	0.019	3.60	0.09	0.583	0.017	0.256	0.008	-0.57	0.04
			200	17.1	0.6	4.6	0.1	3.0	0.1	14.1	0.5	2.88	0.11	0.70	0.03	3.23	0.18	0.66	0.02	5.03	0.21	1.27	0.05	4.15	0.16	0.596	0.023	3.60	0.12	0.594	0.019	0.244	0.004	-0.62	0.01
			300	18.3	0.4	5.2	0.0	3.1	0.0	14.7	0.2	2.94	0.06	0.72	0.01	3.26	0.24	0.68	0.01	5.10	0.13	1.29	0.03	4.22	0.10	0.603	0.014	3.60	0.05	0.598	0.010	0.242	0.007	-0.54	0.03
			500	19.2	1.3	5.5	0.2	3.7	0.1	17.5	0.6	3.54	0.08	0.86	0.01	4.19	0.34	0.81	0.01	5.95	0.15	1.52	0.04	4.93	0.13	0.699	0.015	4.24	0.11	0.699	0.027	0.241	0.004	-0.59	0.01
			600	19.3	0.5	5.3	0.0	3.2	0.0	15.3	0.2	3.01	0.07	0.71	0.01	3.37	0.25	0.69	0.01	5.11	0.13	1.29	0.03	4.21	0.11	0.601	0.015	3.68	0.05	0.602	0.010	0.244	0.011	-0.28	0.02
			800	16.7	1.2	2.9	0.1	3.7	0.2	18.1	0.9	3.81	0.15	0.86	0.03	4.35	0.37	0.84	0.03	6.16	0.26	1.55	0.06	5.01	0.21	0.721	0.028	4.40	0.20	0.743	0.038	0.249	0.007	-0.28	0.02
			1000	16.2	1.1	3.2	0.1	3.8	0.2	19.0	0.6	4.06	0.09	0.90	0.01	4.61	0.38	0.90	0.01	6.60	0.16	1.65	0.04	5.35	0.15	0.769	0.017	4.74	0.13	0.792	0.031	0.250	0.007	-0.38	0.02
			1203	18.4	1.2	4.3	0.1	3.9	0.2	19.1	0.7	4.04	0.10	0.91	0.02	4.56	0.37	0.90	0.01	6.52	0.16	1.66	0.04	5.30	0.14	0.762	0.016	4.77	0.13	0.799	0.032	0.288	0.010	-0.58	0.04
			1500	19.5	0.6	5.9	0.2	4.1	0.1	18.3	0.6	3.71	0.13	0.96	0.03	5.53	0.28	0.83	0.03	6.43	0.30	1.66	0.05	5.47	0.19	0.812	0.033	5.26	0.17	0.872	0.029	0.268	0.007	-0.45	0.03
			2300	17.4	1.1	4.5	0.2	3.5	0.1	16.8	0.6	3.48	0.08	0.80	0.01	4.03	0.33	0.78	0.01	5.88	0.14	1.51	0.04	4.99	0.13	0.724	0.015	4.52	0.12	0.764	0.029	0.294	0.011	-0.58	0.04
			2300*	19.2	0.8	5.5	0.2	3.7	0.1	17.0	0.6	3.37	0.14	0.93	0.03	4.96	0.21	0.77	0.05	5.87	0.27	1.59	0.07	5.20	0.22	0.768	0.030	5.00	0.18	0.852	0.043				
			3569	16.8	0.6	4.2	0.1	3.3	0.1	15.9	0.4	3.26	0.08	0.79	0.02	4.34	0.19	0.75	0.02	5.75	0.14	1.50	0.04	5.03	0.13	0.735	0.016	4.73	0.11	0.810	0.025	0.284	0.008	-0.42	0.03
			3569	23.3	0.5	5.2	0.1	3.7	0.1	17.7	0.3	3.40	0.09	0.86	0.02	5.08	0.16	0.75	0.02	5.72	0.18	1.50	0.04	5.06	0.12	0.749	0.014	4.87	0.08	0.846	0.017	0.312	0.012	-0.49	0.04
			4015	26.3	0.6	4.5	0.1	3.9	0.1	18.5	0.3	3.54	0.08	0.90	0.02	4.28	0.39	0.78	0.02	5.92	0.18	1.54	0.04	5.21	0.13	0.781	0.018	5.08	0.07	0.884	0.019	0.298	0.007	-0.46	0.02
			4529	24.7	1.6	4.5	0.2	4.4	0.2	21.0	0.7	3.92	0.08	0.95	0.01	4.52	0.39	0.81	0.02	6.08	0.09	1.59	0.04	5.34	0.14	0.805	0.016	5.18	0.14	0.897	0.034	0.274	0.004	-0.51	0.02
			4570	22.6	1.5	4.3	0.2	4.3	0.2	20.6	0.7	3.98	0.10	0.94	0.01	4.52	0.39	0.84	0.01	6.23	0.10	1.60	0.04	5.40	0.14	0.801	0.015	5.17	0.14	0.904	0.036	0.275	0.004	-0.42	0.01
			4570*	27.5	0.8	6.4	0.2	4.7	0.1	20.9	0.7	3.86	0.15	1.01	0.03	5.47	0.25	0.81	0.03	6.02	0.27	1.59	0.05	5.48	0.23	0.821	0.030	5.33	0.17	0.935	0.026	0.247	0.007	-0.37	0.02
26	-22.6046	50.278	100	20.8		8.3	0.2	4.2	0.1	18.2		3.46	0.11	0.92		4.92	0.16	0.75	0.02	5.71	0.17	1.46	0.04	4.77	0.12	0.688	0.018	4.31		0.699	0.017	0.251	0.007	-0.36	0.02
			300	27.0	0.2	8.1	0.1	4.9	0.4	20.1	0.2	3.78	0.05	0.98	0.01	5.39	0.08	0.81	0.01	6.03	0.06	1.52	0.01	5.01	0.04	0.723	0.005	4.51	0.04	0.748	0.008	0.255	0.008	-0.55	0.03
			744	24.8	0.2	6.9	0.0	4.3	0.0	18.9	0.2	3.59	0.04	0.95	0.01	5.22	0.07	0.79	0.01	5.93	0.07	1.52	0.01	5.02	0.08	0.730	0.008	4.65	0.03	0.779	0.007	0.236	0.000	-0.85	0.04
			850	23.4	0.2	4.6	0.0	4.1	0.0	18.3	0.2	3.43	0.05	0.92	0.01	5.05	0.07	0.77	0.01	5.83	0.06	1.50	0.01	4.99	0.05	0.728	0.007	4.58	0.05	0.776	0.009	0.224	0.002	-0.78	0.05
			1000	24.2	0.2	4.5	0.0	4.1	0.0	18.3	0.1	3.48	0.04	0.93	0.01	5.11	0.07	0.77	0.01	5.87	0.07	1.52	0.02	5.01	0.05	0.736	0.007	4.67	0.04	0.795	0.009	0.246	0.001	-0.67	0.02
			1300	22.4	0.2	4.4	0.0	3.8	0.0	17.0	0.2	3.26	0.05	0.88	0.01	4.79	0.06	0.74	0.01	5.58	0.07	1.44	0.01	4.79	0.06	0.704	0.008	4.42	0.04	0.753	0.008	0.256	0.002	-0.44	0.01
			2801	21.4	0.2	5.4	0.0	3.5	0.0	16.0	0.2	3.04	0.03	0.84	0.01	4.57	0.06	0.70	0.01	5.36	0.07	1.41	0.01	4.75	0.05	0.698	0.010	4.49	0.05	0.777	0.009	0.261	0.002	-0.47	0.01
			3500	22.6	0.3	3.9	0.0	3.5	0.0	16.6	0.3	3.19	0.05	0.83	0.01	4.13	0.26	0.70	0.01	5.34	0.06	1.41	0.02	4.96	0.07	0.711	0.006	4.63	0.03	0.806	0.008	0.280	0.003	-0.60	0.01
			3800	25.0	0.3	3.6	0.0	3.7	0.0	17.8	0.4	3.39	0.10	0.86	0.02	4.23	0.30	0.72	0.02	5.52	0.12	1.48	0.03	5.19	0.11	0.749	0.017	4.89	0.09	0.849	0.014	0.279	0.002	-0.41	0.01
			4194	26.4		3.1	0.1	3.8	0.1	18.5		3.52	0.15	0.88		4.37	0.34	0.75	0.03	5.65	0.20	1.49	0.06	5.21	0.23	0.762	0.027	4.97		0.867	0.035	0.275	0.005	-0.34	0.01

Table S1. end

Station	longitude	latitude	Depth [m]	La		Ce		Pr		Nd		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu		$(Yb/Nd)_{PAAS}$		Ce/Ce*	
32	-26.73	55.515	20	20.1	0.1	6.3	0.0	3.5	0.0	15.9	0.13	2.96	0.04	0.78	0.01	4.44	0.06	0.68	0.01	5.21	0.05	1.36	0.01	4.50	0.04	0.644	0.006	3.91	0.01	0.652	0.005	0.268	0.000	-0.29	0.02
			100	23.2	0.6	7.4	0.2	4.3	0.1	18.4	0.47	3.49	0.10	0.91	0.02	4.96	0.14	0.76	0.02	5.74	0.14	1.47	0.03	4.81	0.12	0.688	0.018	4.25	0.08	0.690	0.018	0.246	0.001	-0.71	0.01
			150	27.2	0.2	10.1	0.1	4.7	0.0	20.6	0.14	3.84	0.04	0.98	0.01	5.37	0.04	0.81	0.01	6.07	0.06	1.53	0.01	5.03	0.04	0.722	0.005	4.47	0.03	0.748	0.006	0.231	0.004	-0.75	0.04
			380	23.2	0.4	6.5	0.1	4.2	0.1	19.4	0.20	3.64	0.06	0.90	0.01	4.26	0.36	0.80	0.01	5.94	0.09	1.52	0.02	4.97	0.10	0.724	0.012	4.53	0.03	0.750	0.009	0.217	0.001	-0.90	0.01
			450	24.5	0.4	4.1	0.0	4.1	0.1	18.9	0.25	3.60	0.07	0.91	0.01	4.27	0.37	0.81	0.01	6.02	0.08	1.53	0.02	5.08	0.09	0.735	0.008	4.66	0.02	0.776	0.010	0.233	0.001	-0.59	0.01
			850	23.6	0.2	4.6	0.0	4.1	0.0	18.3	0.17	3.43	0.04	0.92	0.01	5.04	0.06	0.76	0.00	5.80	0.05	1.49	0.01	4.95	0.04	0.722	0.004	4.58	0.02	0.767	0.007	0.246	0.001	-0.38	0.01
			1000	24.9	0.1	5.3	0.0	4.2	0.0	18.4	0.15	3.49	0.03	0.93	0.01	5.05	0.05	0.77	0.00	5.87	0.05	1.51	0.02	4.99	0.05	0.727	0.006	4.55	0.05	0.777	0.009	0.250	0.001	-0.46	0.01
			1200	24.1	0.3	4.9	0.0	4.1	0.0	18.0	0.18	3.42	0.04	0.94	0.01	5.02	0.07	0.77	0.01	5.84	0.07	1.51	0.01	5.00	0.06	0.730	0.008	4.57	0.04	0.784	0.010	0.247	0.003	-0.52	0.01
			1700	21.8	0.2	4.5	0.0	3.6	0.0	16.3	0.18	3.13	0.03	0.85	0.01	4.65	0.08	0.71	0.01	5.43	0.07	1.40	0.02	4.69	0.06	0.689	0.011	4.35	0.05	0.751	0.011	0.255	0.002	-0.50	0.01
			2650	19.7	0.2	4.4	0.0	3.2	0.0	14.8	0.14	2.86	0.04	0.79	0.01	4.33	0.06	0.66	0.01	5.14	0.08	1.35	0.02	4.59	0.08	0.676	0.009	4.27	0.08	0.735	0.010	0.267	0.003	-0.50	0.01
			2900	21.2	0.1	5.7	0.0	3.4	0.0	15.4	0.15	2.94	0.03	0.82	0.01	4.42	0.05	0.68	0.01	5.21	0.05	1.37	0.01	4.62	0.04	0.686	0.006	4.43	0.02	0.760	0.005	0.288	0.005	-0.53	0.01
34	-27.8785	57.004	300	24.1	0.9	7.0	0.2	4.3	0.2	19.2	0.66	3.67	0.18	0.94	0.03	5.14	0.25	0.80	0.03	6.03	0.23	1.58	0.07	5.08	0.17	0.741	0.028	4.73	0.15	0.777	0.025	0.288	0.001	-0.66	0.01
			300*	19.5	0.9	7.0	0.3	4.4	0.2	19.7	0.9	3.94	0.20	0.96	0.05	5.63	0.32	0.84	0.04	6.45	0.32	1.66	0.07	5.25	0.23	0.755	0.035	4.79	0.21	0.778	0.041				
			450	21.80	0.77	4.08	0.11	4.25	0.18	18.99	0.69	3.65	0.15	0.98	0.03	5.45	0.23	0.83	0.03	6.31	0.19	1.61	0.06	5.37	0.19	0.788	0.031	5.19	0.18	0.878	0.031	0.243	0.011	-0.64	0.06
			450*	25.54	0.97			4.58	0.13	20.06	0.80	3.85	0.16	1.02	0.03	5.93	0.22	0.84	0.03	6.32	0.20	1.63	0.06	5.31	0.17	0.799	0.031	5.12	0.16	0.866	0.027				
			1800	17.4	0.6	5.1	0.1	3.6	0.1	16.6	0.63	3.38	0.16	0.82	0.04	4.93	0.26	0.77	0.03	5.92	0.22	1.56	0.06	5.14	0.21	0.753	0.026	5.00	0.17	0.843	0.032	0.246	0.008	-0.65	0.04
			2700	10.3	0.3	3.1	0.1	3.0	0.1	14.1	0.46	2.85	0.11	0.79	0.02	4.46	0.16	0.68	0.03	5.47	0.20	1.46	0.04	4.93	0.18	0.717	0.035	4.88	0.16	0.831	0.037	0.255	0.008	-191.73	14.77
			2783	29.5	1.0	8.9	0.3	6.2	0.2	27.9	1.01	5.63	0.21	1.47	0.05	8.34	0.43	1.27	0.06	9.81	0.46	2.54	0.08	8.31	0.31	1.236	0.051	8.11	0.28	1.338	0.045	0.273	0.009	-0.39	0.02
38	-31.2661	58.843	5	12.85	0.60	4.27	0.18	3.07	0.15	14.56	0.76	2.95	0.16	0.71	0.03	4.55	0.23	0.73	0.04	5.70	0.25	1.52	0.07	4.88	0.23	0.705	0.030	4.40	0.19	0.738	0.033	0.302	0.010	-0.54	0.03
			5*	20.6	1.7	5.5	0.5	3.6	0.3	16.4	1.2	3.18	0.25	0.84	0.06	4.89	0.40	0.76	0.05	5.69	0.45	1.49	0.10	4.92	0.39	0.712	0.050	4.45	0.32	0.738	0.049				
			60	24.4	1.0	8.1	0.4	4.4	0.2	19.2	1.05	3.64	0.20	0.98	0.04	5.32	0.32	0.85	0.03	6.30	0.26	1.61	0.07	5.36	0.28	0.772	0.038	4.85	0.25	0.792	0.043	0.346	0.011	-0.38	0.02
			110	21.34	0.85	7.10	0.22	4.05	0.14	18.07	0.68	3.49	0.12	0.93	0.03	5.03	0.24	0.78	0.03	5.96	0.23	1.53	0.05	5.05	0.22	0.738	0.033	4.58	0.16	0.782	0.037	0.290	0.010	-0.57	0.04
			300	15.29	0.56	6.09	0.21	4.18	0.17	18.77	0.73	3.66	0.14	0.91	0.03	5.35	0.22	0.82	0.03	6.23	0.27	1.61	0.06	5.14	0.26	0.749	0.028	4.69	0.18	0.789	0.032	0.302	0.013	-0.51	0.05
			650	18.00	0.71	3.87	0.11	3.98	0.16	18.34	0.71	3.66	0.16	0.97	0.02	5.40	0.31	0.85	0.04	6.29	0.27	1.65	0.08	5.37	0.17	0.799	0.030	4.99	0.19	0.867	0.029	0.272	0.020	-0.60	0.09
			850	21.4	1.0	4.4	0.2	3.9	0.2	17.5	0.93	3.44	0.17	0.92	0.05	5.14	0.33	0.78	0.04	6.12	0.34	1.60	0.09	5.26	0.28	0.776	0.041	5.01	0.29	0.852	0.046	0.252	0.013	-0.78	0.07
			850*	21.0	0.3	6.0	0.1	4.3	0.1	19.8	0.3	3.87	0.07	0.97	0.01	5.64	0.16	0.89	0.02	6.65	0.11	1.70	0.03	5.50	0.11	0.786	0.012	4.98	0.07	0.867	0.015				
			1000	20.6	0.9	5.0	0.2	4.0	0.2	17.9	0.82	3.50	0.16	0.90	0.04	5.30	0.23	0.81	0.03	6.11	0.29	1.56	0.06	5.25	0.28	0.779	0.030	5.05	0.22	0.858	0.038	0.253	0.009	-0.71	0.05
			1000*	23.7	1.4	7.0	0.4	4.3	0.2	19.2	1.0	3.76	0.21	1.01	0.05	5.40	0.27	0.84	0.04	6.44	0.31	1.66	0.09	5.38	0.25	0.799	0.037	5.05	0.24	0.875	0.039				
			1250	20.4	1.0	4.5	0.2	3.7	0.2	16.8	0.98	3.27	0.17	0.88	0.05	4.96	0.33	0.80	0.04	5.88	0.30	1.57	0.07	5.15	0.26	0.762	0.038	4.98	0.25	0.829	0.049	0.250	0.009	-0.58	0.04
			1250*	22.0	0.7	9.5	0.2	4.5	0.1	19.9	0.6	3.99	0.14	1.08	0.03	5.73	0.24	0.88	0.02	6.60	0.21	1.67	0.06	5.44	0.17	0.791	0.023	5.14	0.16	0.879	0.024				
			1362	17.3	0.3	4.8	0.1	3.8	0.1	17.6	0.31	3.46	0.09	0.87	0.01	5.18	0.17	0.82	0.02	6.36	0.13	1.63	0.03	5.28	0.12	0.746	0.014	4.81	0.08	0.855	0.016	0.272	0.010	-0.37	0.02
			1362*			12.2	0.2	4.5	0.1	20.2	0.3	4.17	0.08	1.09	0.01	5.79	0.15	0.96	0.01	7.06	0.12	1.76	0.03	5.73	0.12	0.828	0.012	5.15	0.06	0.916	0.018				
39	-32.5593	58.975	300	22.1	0.8	6.2	0.2	4.2	0.2	18.0	0.9	3.47	0.17	0.93	0.03	5.00	0.25	0.78	0.03	5.98	0.25	1.56	0.04	5.06	0.22	0.753	0.027	4.79	0.18	0.814	0.029	0.287	0.016	-0.46	0.05
			900	20.202	0.2	4.9859	0.1	3.936	0.1	17.14	0.3	3.37	0.06	0.86	0.01	4.95	0.08	0.77	0.01	5.92	0.09	1.52	0.02	5.08	0.08	0.744	0.012	4.85	0.07	0.824	0.013	0.252	0.003	-0.53	0.01
			1752	18.2	0.6	4.2	0.1	3.4	0.1	15.6	0.4	3.09	0.11	0.82	0.02	4.64	0.21	0.73	0.02	5.58	0.21	1.50	0.04	4.89	0.18	0.750	0.021	4.67	0.11	0.806	0.020	0.263	0.012	-0.66	0.07
44	-38.954	59.62	40	11.3	0.1	4.8	0.1	3.9	0.1	17.8	0.3	3.91	0.06	0.87	0.01	5.51	0.16	0.87	0.02	6.51	0.10	1.64	0.02	5.28	0.09	0.742	0.013	4.69	0.07	0.780	0.010	0.282	0.012	-0.51	0.05
			80	9.4	0.1	4.5	0.1	4.0	0.0	18.5	0.2	3.64	0.05	0.91	0.01	5.25	0.10	0.84	0.01	6.38	0.08	1.63	0.02	5.36	0.07	0.769	0.011	4.86	0.05	0.837	0.011	0.259	0.008	-0.87	0.05
			150			4.1	0.0	3.5	0.0	18.5	0.4	4.51	0.07	0.89	0.01	6.34	0.14	0.99	0.01	7.19	0.07	1.77	0.01	5.64	0.06	0.775	0.010	4.89	0.05	0.764	0.009	0.297	0.015	-0.49	0.05
			300	14.9	0.2	5.4	0.1	4.0	0.1	17.6	0.3	3.37	0.06	0.85	0.01	4.89	0.08	0.78	0.01	5.98	0.10	1.53	0.03	5.05	0.09	0.726	0.012	4.65	0.07	0.811	0.012	0.273	0.005	-0.48	0.02
			600			5.4	0.1	4.1	0.1	18.3	0.2	3.56	0.07	0.88	0.01	5.24	0.09	0.84	0.01	6.23	0.09	1.61	0.02	5.46	0.08	0.792	0.013	4.83	0.06	0.814	0.012	0.254	0.003	-1.10	0.03
			850	15.2	0.2	5.4	0.1	4.1	0.1	18.1	0.3	3.49	0.09	0.87	0.01	5.17	0.09	0.84	0.02	6.27	0.10	1.61	0.02	5.37	0.08	0.776	0.013	4.81	0.07	0.825	0.011	0.266	0.010	-0.64	0.06
			1100			4.6	0.1	3.8	0.0	17.7	0.3	3.48	0.07	0.87	0.01	5.01	0.13	0.82	0.01	6.28	0.09	1.60	0.02	5.25	0.07	0.766	0.009	4.77	0.07	0.858	0.012	0.283	0.004	-0.54	0.02
			1400	18.3	0.1	4.6	0.0	3.8	0.0	16.8	0.3	3.32	0.05	0.86	0.01	4.89	0.14	0.77	0.01	5.89	0.08	1.51	0.02	5.14	0.08	0.745	0.009	4.81	0.03	0.820	0.009	0.300	0.007	-0.48	0.03
			1800			4.1	0.0	3.5	0.0	16.5	0.3	3.60	0.05	0.83	0.01	5.24	0.11	0.82	0.01	6.22	0.08	1.57	0.01	5.18	0.08	0.745	0.012	4.80	0.05	0.802	0.014	0.263	0.004	-0.48	0.01
			2250			3.7	0.1	3.4	0.1	15.8	0.3	3.20	0.07	0.81	0.01	4.75	0.16	0.80	0.01	6.03	0.10	1.55	0.04	5.19	0.09	0.751	0.014	4.65	0.07	0.829	0.016	0.263	0.003	-0.43	0.01
			2600	10.6	0.1	5.7	0.1	3.7	0.0	17.0	0.2	3.47	0.06	0.89	0.01	5.14	0.11	0.84	0.01	6.26	0.11	1.59	0.02	5.30	0.07	0.772	0.011	4.68	0.05	0.827	0.011	0.265	0.002	-0.35	0.01
			2800	9.0	0.1	4.8	0.1	3.4	0.0	16.1	0.2	3.30	0.06	0.85	0.01	5.07	0.12	0.82	0.01	6.12	0.13	1.58	0.03	5.33	0.08	0.763	0.014	4.69	0.06	0.811	0.012	0.265	0.004	-0.56	0.02
			2900*			14.1	0.1	4.9	0.0	22.8	0.2	4.85	0.05	1.25	0.01	6.47	0.09	1.06	0.01	7.58	0.08	1.85	0.02	5.89	0.06	0.845	0.007	5.14	0.04	0.901	0.011				
			2930	13.7	0.5	5.4	0.2	3.4	0.1	16.6	0.5	3.47	0.11	0.90	0.03	5.06	0.21	0.80	0.02	6.05	0.21	1.53	0.06	5.07	0.18	0.735	0.023	4.72	0.19	0.793	0.027	0.264	0.003	-0.53	0.01
			2965	15.3	0.8	5.2	0.3	3.4	0.2	16.0	0.8	3.29	0.18	0.88	0.04	4.97	0.27	0.80	0.05	5.92	0.29	1.54	0.08	5.02	0.28	0.739	0.044	4.70	0.22	0.791	0.039	0.267	0.004	-0.54	0.01
			2967*	13.7	0.1	5.4	0.1	3.9	0.0	17.7	0.2	3.41	0.07	0.86	0.01	5.10	0.10	0.80	0.01	5.94	0.08	1.54	0.02	5.21	0.07	0.769	0.008	4.55	0.05	0.788	0.011				
53	-43.006	59.9	5*	47.2	0.5	37.0	0.4	9.9	0.1	41.0	0.4	7.55	0.12	1.80	0.02	9.81	0.13	1.47	0.02	10.32	0.11	2.53	0.03	8.07	0.11	1.148	0.014	7.18	0.08	1.197	0.014				
			70*	15.1	0.1	39.2	0.3	9.3	0.1	39.7	0.4	7.43	0.12	1.74	0.02	9.71	0.21	1.59	0.01	11.09	0.13	2.64	0.04	8.38	0.15	1.184	0.019	7.29	0.08	1.258	0.010				
			100	29.9	0.3	19.6	0.2	7.3	0.1	32.1	0.3	6.09	0.07	1.47	0.02	8.44	0.12	1.30	0.01	9.28	0.10	2.33	0.02	7.48	0.08	1.066	0.010	6.65	0.07	1.115	0.011	0.270	0.004	-0.46	0.01
			184*	30.3	0.3	35.7	0.3	8.9	0.1	36.7	0.3	6.75	0.08	1.62	0.01	8.63	0.11	1.32	0.01	9.41	0.08	2.28	0.02	7.29	0.07	1.050	0.012	6.48	0.06	1.114	0.011				
54	-42.8135	59.871	25	12.8	0.1	27.5	0.3	7.5	0.1	33.7	0.5	6.43	0.12	1.52	0.02	8.43	0.21	1.35	0.02	9.69	0.16	2.35	0.03	7.39	0.11	1.032	0.014	6.43	0.07	1.128	0.019	0.285	0.002	-0.50	0.02

Station	longitude	latitude	Depth [m]	La		Ce		Pr		Nd		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu		$(Yb/Nd)_{PAAS}$		Ce/Ce*	
51	-42.013	59.8	40*	9.6	0.1	4.7	0.1	3.9	0.1	17.8	0.3	3.45	0.08	0.84	0.01	5.07	0.12	0.82	0.01	6.14	0.10	1.59	0.02	5.23	0.08	0.751	0.010	4.61	0.07	0.782	0.016				
			60	22.8		6.6	0.1	4.1	0.0	17.6	0.2	3.36	0.05	0.85	0.01	4.96	0.09	0.77	0.01	5.77	0.07	1.50	0.01	4.95	0.06	0.716	0.008	4.48	0.05	0.764	0.008	0.291	0.005	-0.41	0.01
			100	19.7	0.2	6.7	0.1	4.2	0.1	18.2	0.2	3.47	0.06	0.87	0.01	5.16	0.14	0.81	0.01	6.00	0.10	1.57	0.03	5.30	0.08	0.775	0.009	4.82	0.05	0.789	0.013	0.275	0.003	-0.59	0.01
			180	17.3	0.2	8.0	0.1	4.2	0.1	18.3	0.2	3.58	0.07	0.90	0.01	5.23	0.12	0.82	0.01	6.23	0.11	1.58	0.02	5.23	0.08	0.754	0.013	4.71	0.06	0.802	0.012	0.292	0.004	-0.52	0.01
			250	19.9	0.2	7.1	0.1	4.0	0.0	17.7	0.2	3.45	0.05	0.88	0.01	5.24	0.09	0.80	0.01	5.89	0.08	1.55	0.02	5.12	0.07	0.722	0.012	4.60	0.05	0.774	0.010	0.227	0.002	-1.03	0.02
			400	13.6	0.1	5.9	0.1	4.0	0.0	18.2	0.2	3.52	0.05	0.88	0.01	5.11	0.11	0.82	0.01	6.22	0.08	1.60	0.02	5.26	0.06	0.744	0.011	4.70	0.05	0.832	0.011	0.224	0.003	-1.11	0.03
			750	7.9	0.1	4.4	0.1	3.9	0.0	18.0	0.2	3.52	0.07	0.87	0.01	5.26	0.14	0.86	0.01	6.37	0.11	1.65	0.02	5.48	0.09	0.783	0.012	4.88	0.06	0.848	0.015	0.225	0.002	-1.07	0.02
			849*	14.3	2.2	5.8	0.8	4.3	0.6	18.8	2.6	3.72	0.53	0.92	0.13	5.26	0.75	0.88	0.12	6.66	0.94	1.66	0.23	5.44	0.77	0.770	0.109	4.89	0.69	0.864	0.121				
			1188	10.4	0.1	4.3	0.0	3.6	0.0	16.7	0.2	3.33	0.07	0.85	0.01	4.93	0.07	0.78	0.01	5.98	0.10	1.54	0.03	5.14	0.07	0.743	0.009	4.65	0.06	0.817	0.012	0.286	0.016	-0.55	0.05
			1500	14.3	0.1	4.6	0.1	3.6	0.0	16.2	0.2	3.22	0.06	0.84	0.01	4.90	0.09	0.79	0.01	5.91	0.08	1.53	0.02	5.14	0.08	0.755	0.010	4.68	0.05	0.820	0.014	0.283	0.016	-0.55	0.05
			1732	19.5	0.2	9.4	0.1	3.8	0.1	16.7	0.2	3.42	0.06	0.90	0.01	4.87	0.10	0.76	0.01	5.58	0.09	1.43	0.01	4.63	0.07	0.679	0.008	4.28	0.05	0.719	0.007	0.284	0.011	-0.55	0.03
			1732*			8.5	0.1	3.7	0.1	16.5	0.3	3.40	0.07	0.87	0.01	4.78	0.13	0.77	0.01	5.73	0.12	1.43	0.03	4.71	0.09	0.694	0.013	4.28	0.06	0.753	0.017				
61	-45.1122	59.753	5	18.2	0.2	26.0	0.3	8.5	0.1	36.9	0.4	6.80	0.08	1.59	0.02	8.82	0.21	1.39	0.02	10.18	0.17	2.46	0.04	7.77	0.11	1.091	0.017	6.87	0.09	1.201	0.015	0.257	0.003	-0.55	0.01
			4*	28.8	0.4	27.2	0.3	9.0	0.1	39.4	0.5	7.29	0.09	1.73	0.02	9.72	0.14	1.47	0.02	10.32	0.16	2.53	0.03	8.16	0.10	1.149	0.015	7.22	0.08	1.202	0.020				
			71			22.0	0.2	7.7	0.1	32.2	0.5	6.02	0.12	1.47	0.02	8.33	0.14	1.25	0.01	9.00	0.15	2.24	0.02	7.13	0.14	1.024	0.012	6.59	0.09	1.096	0.014	0.209	0.003	-1.00	0.03
			70*			20.6	0.2	8.3	0.1	36.9	0.3	6.94	0.09	1.66	0.02	9.23	0.18	1.48	0.01	10.50	0.10	2.53	0.02	8.14	0.10	1.157	0.011	7.20	0.06	1.230	0.017				
			136			21.5	0.3	6.2	0.1	26.1	0.4	4.83	0.08	1.16	0.02	6.82	0.19	1.03	0.02	7.48	0.14	1.89	0.03	6.10	0.09	0.884	0.013	5.63	0.09	0.959	0.016	0.206	0.003	-1.26	0.03
			135*			32.8	0.3	9.3	0.1	38.0	0.3	6.92	0.08	1.64	0.01	8.85	0.12	1.39	0.01	9.90	0.11	2.39	0.02	7.57	0.07	1.079	0.011	6.75	0.06	1.149	0.013				
64	-46.083	59.07	97	11.7	0.2	5.3	0.1	4.0	0.0	18.5	0.3	3.65	0.06	0.90	0.01	5.20	0.13	0.84	0.02	6.41	0.10	1.62	0.02	5.31	0.10	0.759	0.014	4.81	0.06	0.805	0.012	0.174	0.003	-1.78	0.06
			195	14.0	0.3	5.3	0.1	4.0	0.1	18.2	0.3	3.55	0.08	0.89	0.01	5.17	0.14	0.81	0.02	6.17	0.11	1.58	0.03	5.20	0.11	0.748	0.014	4.73	0.06	0.793	0.012	0.177	0.003	-1.71	0.05
			345	6.7	0.1	5.4	0.1	4.4	0.1	18.5	0.3	3.69	0.07	0.93	0.01	5.22	0.14	0.92	0.02	7.08	0.12	1.73	0.03	5.48	0.11	0.768	0.013	4.87	0.06	0.886	0.021	0.175	0.002	-1.74	0.04
			444	6.6	0.1	5.9	0.1	4.3	0.1	18.6	0.3	3.68	0.07	0.91	0.01	5.20	0.14	0.91	0.02	6.97	0.12	1.74	0.03	5.55	0.12	0.773	0.014	4.88	0.07	0.886	0.018	0.184	0.002	-1.85	0.03
			642	7.8	0.2	4.2	0.1	4.1	0.1	18.9	0.4	3.68	0.07	0.92	0.01	5.29	0.16	0.88	0.02	6.74	0.12	1.69	0.02	5.48	0.12	0.785	0.014	4.91	0.08	0.869	0.014	0.177	0.002	-1.88	0.04
			889	6.8	0.1	3.8	0.0	3.3	0.0	16.7	0.2	3.74	0.06	0.85	0.01	5.42	0.08	0.87	0.01	6.59	0.07	1.67	0.02	5.39	0.06	0.757	0.007	4.72	0.03	0.820	0.009	0.176	0.003	-1.88	0.05
			1400			5.4	0.1	3.9	0.1	17.8	0.4	3.55	0.09	0.88	0.02	5.30	0.26	0.86	0.02	6.48	0.16	1.65	0.04	5.45	0.14	0.774	0.017	4.89	0.10	0.851	0.021	0.177	0.002	-1.88	0.03
			1800	8.8	0.2	4.5	0.1	3.6	0.1	17.1	0.4	3.42	0.08	0.85	0.02	5.11	0.16	0.83	0.02	6.29	0.16	1.60	0.04	5.34	0.15	0.755	0.018	4.72	0.10	0.828	0.021	0.191	0.002	-1.48	0.04
			2150	7.8	0.1	3.7	0.0	3.2	0.0	16.4	0.3	3.84	0.07	0.83	0.01	5.66	0.15	0.90	0.02	6.64	0.11	1.67	0.03	5.39	0.09	0.755	0.011	4.77	0.03	0.812	0.015	0.259	0.004	-0.47	0.01
			2501	7.6	0.2	4.2	0.1	3.3	0.0	16.0	0.3	3.31	0.07	0.83	0.01	4.97	0.14	0.82	0.02	6.21	0.13	1.58	0.03	5.24	0.11	0.740	0.013	4.60	0.07	0.812	0.019	0.253	0.004	-0.71	0.02
			2501*	13.7	0.2	11.3	0.1	4.0	0.0	19.7	0.3	4.32	0.07	1.03	0.01	6.11	0.16	0.96	0.02	6.94	0.11	1.71	0.03	5.54	0.09	0.776	0.011	4.91	0.03	0.830	0.015				
69	-48.093	55.84	4	14.8	0.2	6.7	0.1	4.3	0.0	20.3	0.2	4.25	0.06	0.92	0.01	5.96	0.13	0.92	0.01	6.80	0.09	1.68	0.02	5.42	0.09	0.764	0.009	4.73	0.04	0.779	0.009	0.265	0.003	-0.67	0.02
			4*	14.3	0.2	6.4	0.1	4.3	0.0	20.9	0.3	4.49	0.07	0.97	0.01	6.40	0.15	1.00	0.02	7.19	0.12	1.78	0.03	5.71	0.10	0.786	0.011	4.91	0.03	0.808	0.014				
			45			9.3	0.1	4.5	0.1	19.1	0.3	3.61	0.09	0.89	0.02	5.19	0.11	0.82	0.02	6.10	0.13	1.59	0.02	5.24	0.10	0.774	0.014	4.81	0.08	0.817	0.014	0.257	0.003	-0.80	0.02
			80	13.8	0.2	6.8	0.1	4.2	0.0	19.2	0.2	3.79	0.06	0.88	0.01	5.42	0.13	0.85	0.01	6.29	0.08	1.60	0.02	5.29	0.08	0.759	0.009	4.72	0.05	0.796	0.009	0.260	0.003	-0.73	0.02
			80*	13.8	0.3	9.9	0.1	4.4	0.1	20.2	0.3	3.94	0.08	0.95	0.01	5.68	0.16	0.88	0.02	6.59	0.13	1.69	0.04	5.54	0.12	0.794	0.013	4.93	0.06	0.837	0.017				
			140	16.1	0.2	7.1	0.1	4.3	0.0	19.0	0.2	3.68	0.06	0.91	0.01	5.45	0.14	0.84	0.02	6.20	0.10	1.60	0.03	5.41	0.08	0.788	0.010	4.95	0.03	0.826	0.015	0.258	0.003	-0.59	0.01
			140*	14.7	0.3	25.3	0.4	4.4	0.1	19.6	0.4	3.85	0.09	0.94	0.02	5.57	0.13	0.90	0.02	6.59	0.16	1.66	0.04	5.51	0.12	0.795	0.016	4.92	0.08	0.840	0.019				
			180	10.7	0.2	5.7	0.1	4.0	0.1	18.7	0.4	3.67	0.08	0.89	0.02	5.36	0.13	0.86	0.02	6.34	0.15	1.61	0.04	5.41	0.12	0.788	0.016	4.82	0.08	0.843	0.020	0.271	0.004	-0.43	0.01
			451	22.0	0.5	6.4	0.1	4.2	0.1	18.5	0.4	3.61	0.08	0.90	0.02	5.39	0.14	0.83	0.02	6.15	0.14	1.58	0.04	5.37	0.12	0.780	0.017	4.88	0.09	0.819	0.020	0.260	0.037	-0.56	0.15
			451*	26.0	0.4	20.0	0.3	4.4	0.1	19.1	0.3	3.73	0.08	0.93	0.01	5.54	0.12	0.86	0.02	6.29	0.13	1.61	0.04	5.48	0.11	0.805	0.014	4.90	0.08	0.826	0.020				
			750	22.1	0.2	6.7	0.1	4.4	0.0	19.3	0.2	3.63	0.06	0.92	0.01	5.32	0.10	0.84	0.01	6.27	0.08	1.63	0.02	5.35	0.07	0.783	0.009	4.93	0.05	0.856	0.009	0.279	0.003	-0.46	0.01
			1000	23.6	0.7	6.6	0.2	4.3	0.1	18.8	0.5	3.57	0.10	0.88	0.02	5.18	0.18	0.80	0.02	6.12	0.18	1.56	0.04	5.25	0.16	0.768	0.021	4.83	0.13	0.821	0.023	0.289	0.003	-0.51	0.01
			1000*	23.0	0.3	7.7	0.1	4.5	0.1	20.1	0.3	3.77	0.06	0.94	0.01	5.48	0.16	0.84	0.02	6.34	0.11	1.61	0.02	5.37	0.10	0.786	0.013	4.87	0.07	0.834	0.011				
			1800	19.6	0.3	5.2	0.1	4.0	0.1	17.7	0.3	3.44	0.06	0.88	0.01	5.07	0.13	0.80	0.01	6.05	0.10	1.56	0.02	5.20	0.10	0.763	0.012	4.82	0.07	0.833	0.012	0.259	0.004	-0.93	0.03
			1800*	21.5	0.3	6.9	0.1	4.2	0.0	18.6	0.2	3.62	0.05	0.91	0.01	5.28	0.14	0.82	0.01	6.18	0.08	1.57	0.02	5.26	0.09	0.767	0.011	4.90	0.05	0.821	0.009				
			1900			4.8	0.1	3.9	0.1	18.4	0.3	3.61	0.07	0.89	0.01	5.24	0.16	0.83	0.02	6.34	0.11	1.61	0.03	5.26	0.11	0.754	0.014	4.81	0.07	0.837	0.015	0.255	0.003	-1.03	0.02
			2200	17.5	0.2	5.3	0.1	3.9	0.0	17.8	0.2	3.51	0.06	0.89	0.01	5.25	0.10	0.83	0.01	6.25	0.12	1.61	0.03	5.34	0.08	0.782	0.011	4.89	0.06	0.854	0.012	0.288	0.004	-0.57	0.02
			3000	8.8	0.1	3.8	0.0	3.3	0.0	16.4	0.2	3.52	0.05	0.84	0.01	5.19	0.12	0.82	0.01	6.06	0.10	1.55	0.03	5.21	0.09	0.751	0.010	4.69	0.03	0.785	0.017	0.183	0.002	-1.28	0.03
			3600			4.9	0.1	3.7	0.1	17.1	0.3	3.46	0.08	0.87	0.02	5.09	0.18	0.80	0.02	6.23	0.20	1.59	0.05	5.18	0.13	0.736	0.015	4.59	0.09	0.819	0.016	0.186	0.002	-1.31	0.03
			3600*	11.2	0.1	10.7	0.1	4.2	0.0	20.6	0.3	4.53	0.07	1.03	0.01	6.22	0.18	0.96	0.02	6.94	0.10	1.70	0.02	5.37	0.10	0.747	0.009	4.68	0.04	0.803	0.012				
			3700	6.9	0.1	4.8	0.0	3.1	0.0	16.3	0.2	3.91	0.07	0.84	0.01	5.64	0.14	0.90	0.02	6.55	0.11	1.61	0.03	5.31	0.08	0.742	0.012	4.58	0.03	0.756	0.014	0.195	0.002	-1.02	0.02
			3700*	12.7	0.1	21.9	0.2	5.7	0.1	28.1	0.4	6.65	0.09	1.42	0.01	8.26	0.22	1.26	0.02	8.70	0.13	2.02	0.03	6.17	0.11	0.845	0.011	5.17	0.05	0.861	0.011				
77	-51.095	52.99	10	8.7	0.1	6.7	0.0	3.5	0.0	17.9	0.3	3.87	0.08	0.78	0.01	5.47	0.15	0.86	0.01	6.42	0.18	1.62	0.04	5.04	0.09	0.681	0.010	4.20	0.04	0.686	0.008	0.204	0.003	-1.30	0.03
			100	26.5	0.5	10.2	0.1	4.6	0.1	19.5	0.3	3.65	0.08	0.89	0.01	5.12	0.12	0.81	0.01	6.06	0.10	1.58	0.02	5.21	0.08	0.769	0.012	4.79	0.07	0.817	0.012	0.178	0.002	-1.64	0.04
			250	8.7	0.1	6.2	0.04	4.2	0.0	20.2	0.2	4.29	0.06	0.92	0.01	5.99	0.11	0.97	0.01	7.15	0.12	1.78	0.02	5.68	0.07	0.806	0.008	5.01	0.04	0.852	0.008	0.177	0.002	-1.71	0.04
			901	6.6	0.1	3.9	0.0	3.5	0.0	19.7	0.3	5.06	0.10	0.92	0.01	6.94	0.21	1.09	0.02	7.95	0.22	1.90	0.05	5.86	0.11	0.796	0.010	4.92	0.05	0.809	0.013	0.178	0.002	-1.68	0.03
			1250	7.2	0.1	4.1	0.1	3.8	0.1	18.1	0.4	3.61	0.10	0.87	0.02	5.27	0.17	0.86	0.02	6.57	0.21	1.66	0.05	5.39	0.14	0.766	0.016	4.78	0.09	0.843	0.018	0.216	0.003	-1.58	0.05
			1700			4.5	0.1	3.6	0.1	17.3	0.4	3.85	0.08	0.84	0.01	5.52	0.15	0.88	0.02	6.59	0.18	1.66	0.04	5.39	0.12	0.748	0.016	4.75	0.05	0.809	0.011	0.260	0.003	-0.50	0.01
			2200	8.8	0.1	4.4	0.1	3.7	0.0	17.3	0.2	3.45	0.06	0.87	0.01	5.05	0.10	0.82	0.01	6.24	0.12	1.62	0.03	5.36	0.09	0.779	0.012	4.87	0.06	0.860	0.013	0.260	0.004	-0.51	0.02
			2450	13.9	0.4	5.9	0.1	3.9	0.1	18.1	0.5	3.57	0.11	0.88	0.02	5.14	0.19	0.84	0.02	6.36	0.23	1.63	0.05	5.41	0.18	0.770	0.024	4.85	0.12	0.857	0.023	0.263	0.003	-0.56	0.02
			2500		0.1	5.1	0.0	3.7	0.0	17.5	0.2	3.48	0.06	0.87	0.01	5.00	0.09	0.83	0.01	6.28	0.11	1.62	0.02	5.32	0.08	0.765	0.011	4.77	0.05	0.851	0.010	0.263	0.004	-0.59	0.02
			2592	17.8	0.3	5.2	0.1	3.8	0.1	17.2	0.3	3.37	0.06	0.87	0.01	4.97	0.07	0.80	0.01	5.93	0.08	1.55	0.03	5.12	0.09	0.759	0.013	4.68	0.07	0.824	0.014	0.259	0.004	-0.39	0.01
78	-53.8168	51.989	371	29.8	0.6	17.8	0.3	5.7	0.1	23.5	0.3	4.22	0.07	0.99	0.02	5.72	0.14	0.89	0.01	6.47	0.12	1.66	0.03	5.46	0.10	0.808	0.015	5.04	0.09	0.858	0.015	0.260	0.004	-0.48	0.02

3. Application of the eOMPA

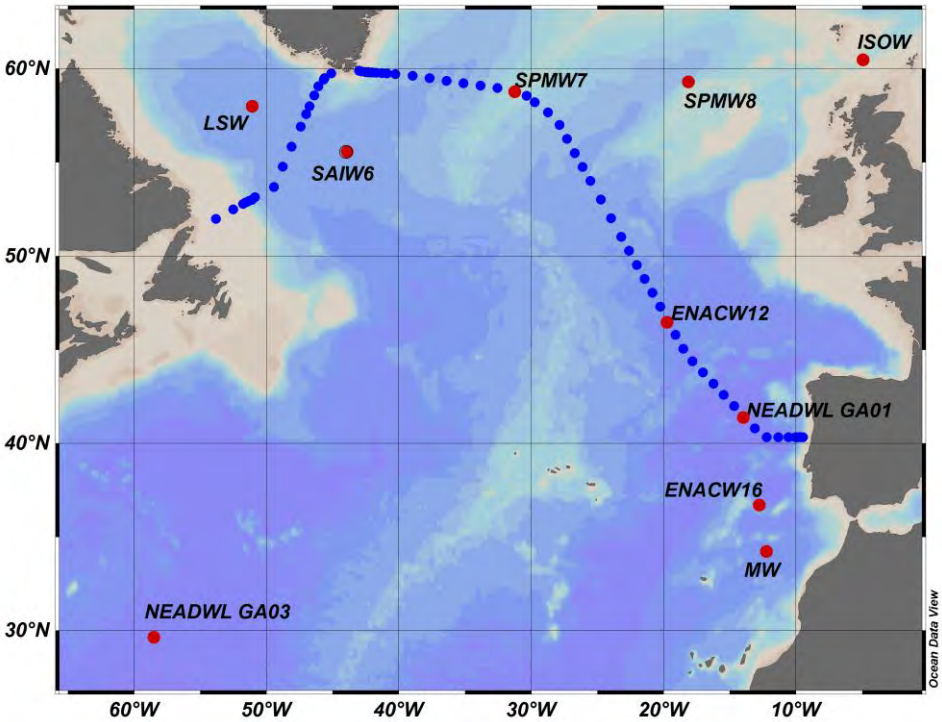


Figure S5: Map of GEOVIDE stations (blue dots) and of the stations used for DREE concentrations in end-members

Table S2: Location of the points used as DREE end-members

End-member	Cruise	Station	Date	Longitude	Latitude	Depth (m)
ENACW16	GA03	2	2010-01-01	-12.831	36.762	49
ENACW16	GA03	2	2010-01-01	-12.831	36.762	102
ENACW12	GEOVIDE	21	2014-06-01	-19.6724	46.544	150
SPMW8	Signature/GINS	23	1999-08-06	-5	60.5	280
SPMW8	EEL	IB9	2015-05-29	-18.23	59.33	10.7
SPMW8	EEL	IB9	2015-05-29	-18.23	59.33	12.1
SPMW7	GEOVIDE	38	2014-06-11	-31.2661	58.843	110
MW	RRS Discovery 125	10404	1982-02-01	-12.29	34.22	505
NEADWL GA01	GEOVIDE	13	2014-05-25	-13.8876	41.383	4893
NEADWL GA03	GA03	12	2011-11-23	56.817	29.7	4694
NEADWL GA03	GA03	12	2011-11-23	56.817	29.7	5092
NEADWL GA03	GA03	12	2011-11-23	56.817	29.7	5393
NEADWL GA03	GA03	12	2011-11-23	56.817	29.7	5453
NEADWL GA03	GA03	12	2011-11-23	56.817	29.7	5600
ISOW	Signature/GINS	23	1999-08-06	-5	60.5	500
SAIW6	Signature/GINS	7	1999-08-06	-43.97	55.55	2
SAIW6	Signature/GINS	7	1999-08-06	-43.97	55.55	40
SAIW6	Signature/GINS	7	1999-08-06	-43.97	55.55	60
SAIW4	Signature/GINS	7	1999-08-06	-43.97	55.55	60
IrSPMW	Signature/GINS	9	1999-07-16	-40.19	62.7	200
IrSPMW	Signature/GINS	9	1999-07-16	-40.19	62.7	600

IrSPMW	Signature/GINS	9	1999-07-16	-40.19	62.7	400 (average)
DSOW	Signature/GINS	9	1999-07-16	-40.19	62.7	2100
LSW	GEOVIDE	69	2014-06-22	-48.093	55.84	180
LSW	GEOVIDE	69	2014-06-22	-48.093	55.84	451
LSW	GEOVIDE	69	2014-06-22	-48.093	55.84	750
LSW	GEOVIDE	77	2014-06-26	-51.095	52.99	250
PIW	CCGS Hudson Cruise 2013	28	2013-05	-48.23	60.59	100

Table S3: DREE concentrations in the selected end-members (pmol.kg^{-1})

	ENACW16	ENACW12	SPMW8	SPMW7	IrSPMW	LSW	MW	ISOW	NEADWL	DSOW	PIW	SAIW6	SAIW4
La	13.8	16.8	23.7	21.3	24.5	18	21.3	22.4	39.0	25.2	36.3	12.9	26.6
Ce	5.94	4.8	7.1	7.1	7.5	6	6.6	12.7	7.3	15.7	18.6	7.1	11.4
Pr	2.49	2.9	4.1	4.1	4.3	4	3.8	4.1	8.1	5.0	6.2	3.5	4.3
Nd	12.9	13.9	18.0	18.1	19.1	19	16.6	19.2	30.9	23.6	26.0	18.1	19.4
Sm	2.51	2.8	3.4	3.5	3.3	4	3.4	3.7	7.5	4.0	5.0	3.3	3.3
Eu	0.68	0.7	0.9	0.9	0.7	1	0.9	1.0	1.1	1.3	1.2	0.7	0.7
Gd	3.98	4.3	4.7	5.0	4.5	6	4.9	4.9	8.9	5.1	6.2	3.8	4.5
Tb	0.56	0.7	0.7	0.8	0.6	1	0.9	0.8	1.3	0.6	1.0	0.6	0.6
Dy	4.78	5.0	5.5	6.0	5.8	6	6.2	5.8	8.2	6.1	6.8	4.9	5.5
Ho	1.11	1.3	1.3	1.5	1.5	2	1.5	1.5	2.1	1.8	1.7	1.2	1.2
Er	4.15	4.2	4.5	5.0	5.4	5	5.0	5.4	8.6	5.4	6.0	4.2	5.4
Tm	0.498	0.6	0.7	0.7	0.6	1	0.7	0.7	1.3	0.6	0.9	0.6	0.6
Yb	3.56	3.6	4.3	4.6	4.3	5	4.7	4.7	9.5	4.6	5.2	4.0	4.6
Lu	0.49	0.6	0.7	0.8	0.6	1	0.8	0.8	1.6	0.6	0.9	0.6	0.6

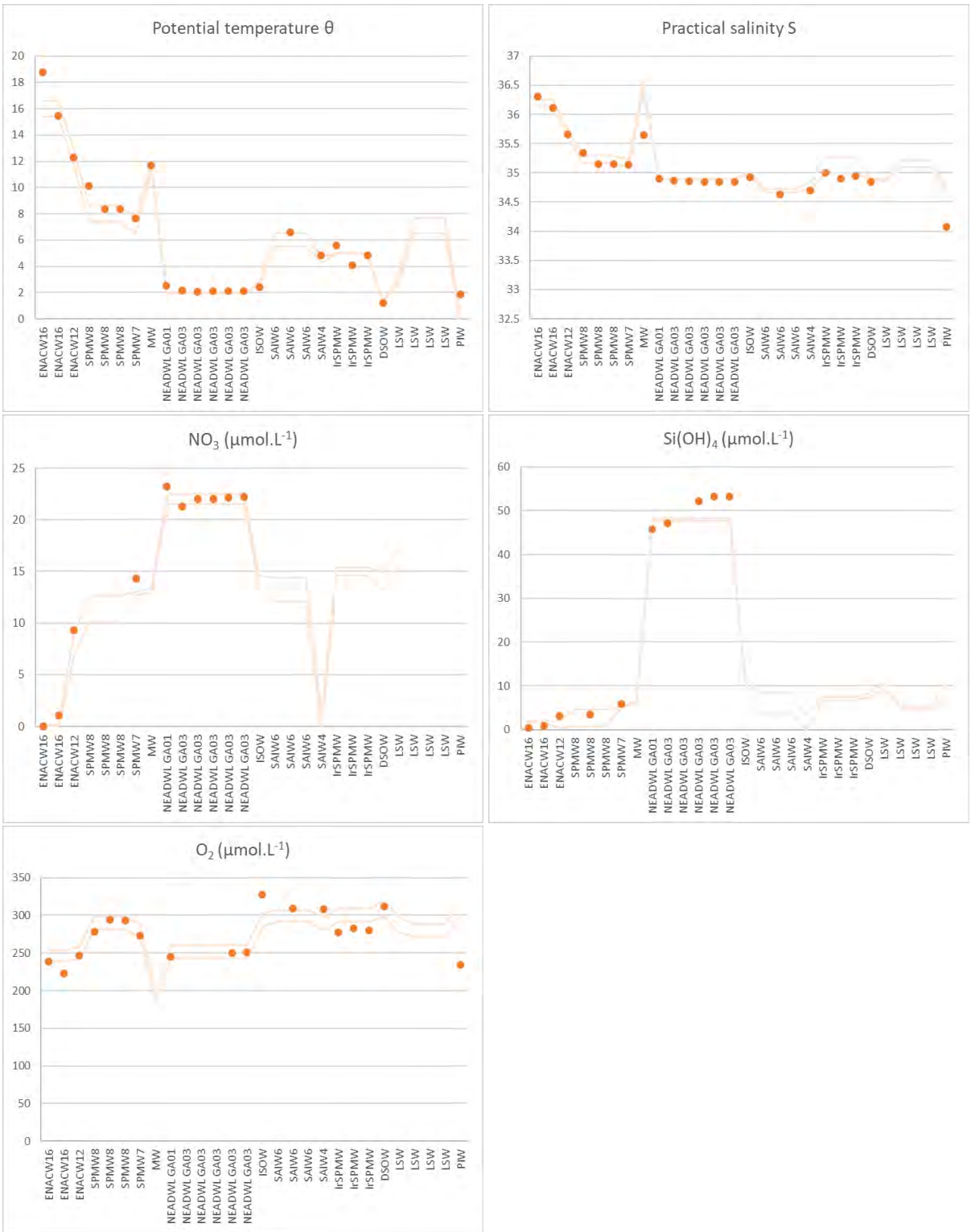


Figure S6: Comparison between end-members characteristics and OMPA constraints

In the case of the NEADWL, two end-members were considered, each one matching well the OMPA constraints as shown in Fig. S5. One is the bottom point at the bottom of station 13 that is composed at 95% by NEADWL (García-Ibáñez et al., 2018). For the other end-member, five points of the station 12 of the GEOTRACES cruise GA03 match well with the OMPA constraints. The averaged GA03 concentrations were finally chosen, as it allows to highlight processes occurring during NEDWL pathway to the north, when selecting the station 13 point

lead to concentrations close to conservativity. Thus, it seemed more interesting to include data from the GA03 cruise in the OMPA.

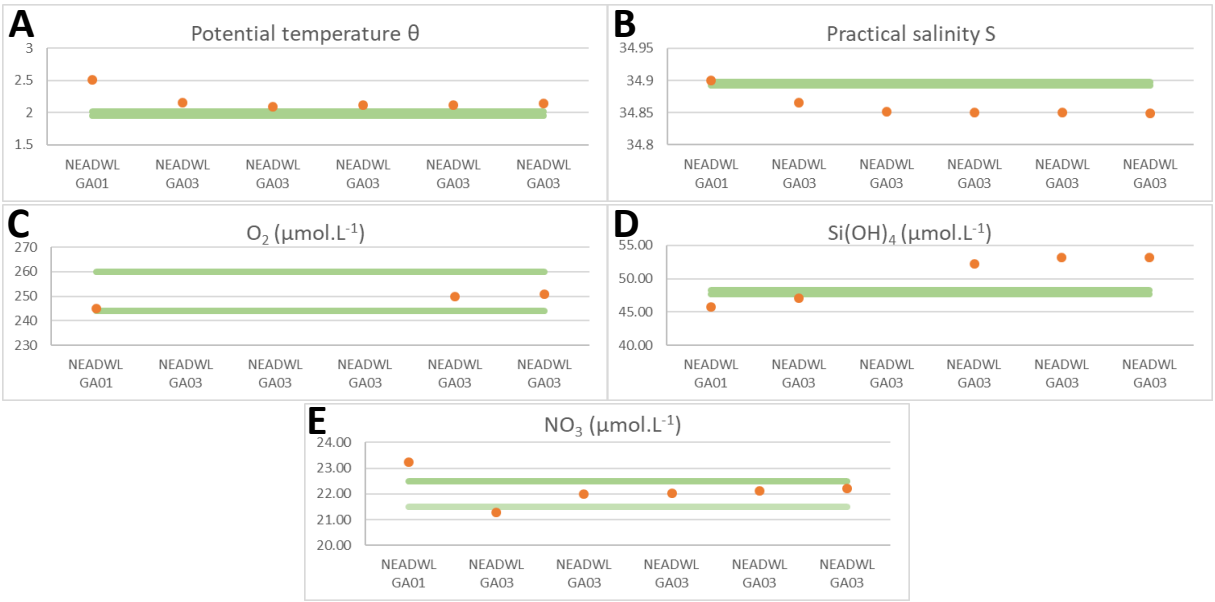


Figure S7: Comparison of the GEOVIDE (GA01) data and GA03 data (orange dots) with the OMPA constraints (green lines) for A. potential temperature B. practical salinity C. dissolved oxygen concentrations D. silicic acid concentrations and D. nitrates concentrations.

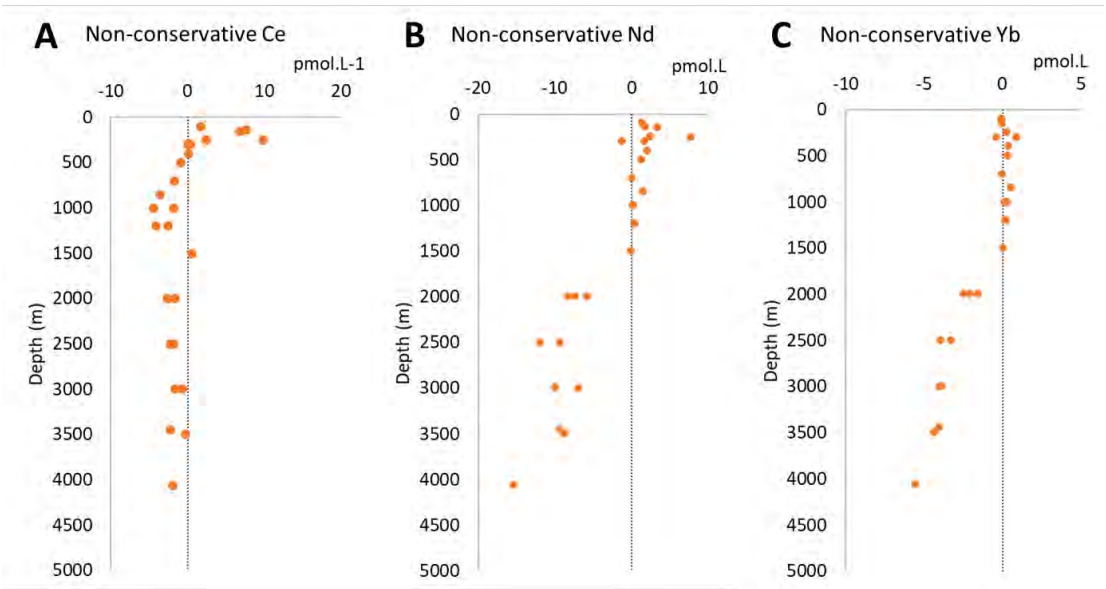


Figure S8: Non-conservative fractions at stations 1, 13 and 17 for **A.** Ce, **B.** Nd and **C.** Yb using the GOVIDE data at station 13 at 4890 m as an end-member for NEADWL. The dotted line correspond to a conservative mixing.

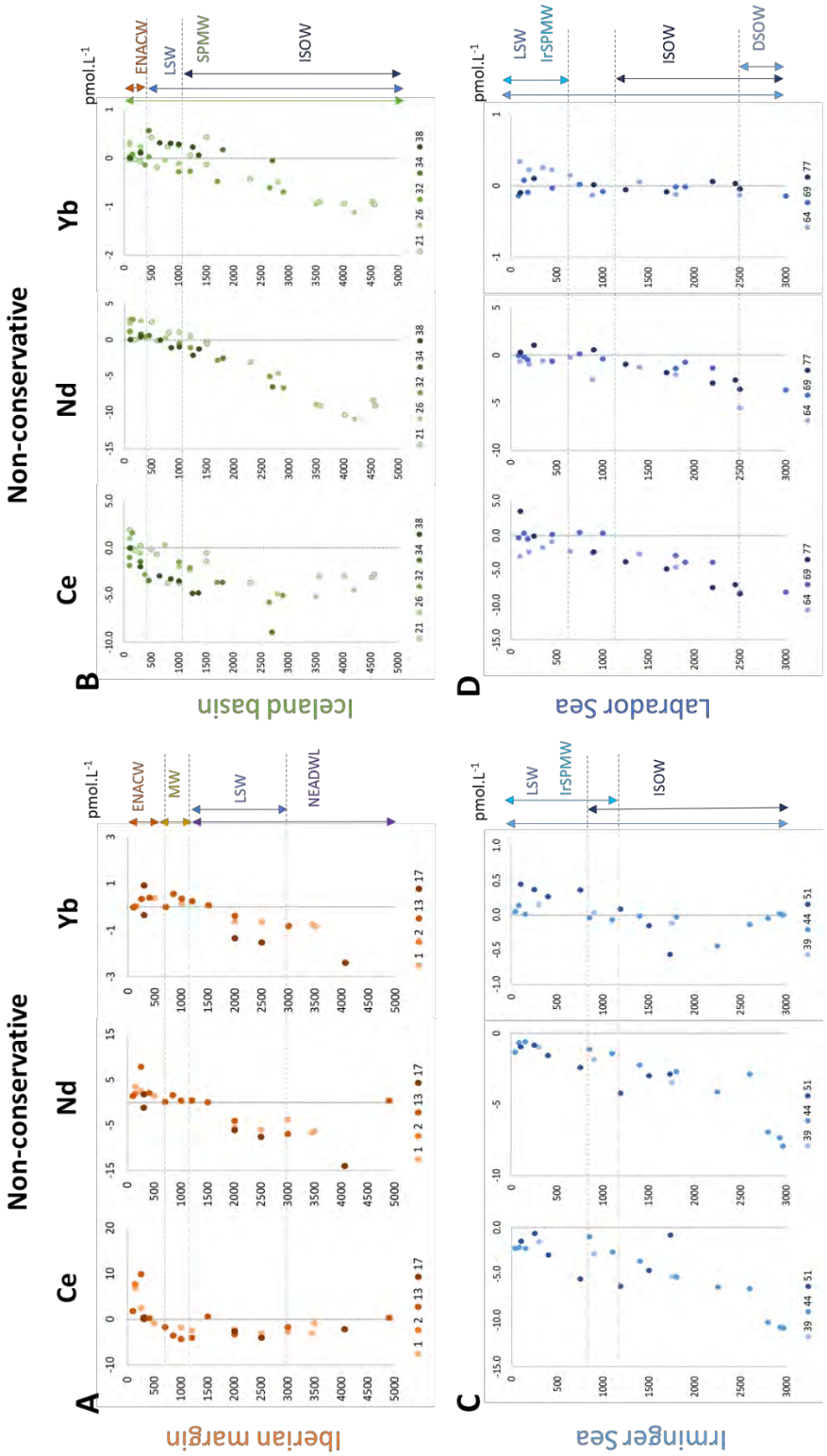


Figure S9: Profiles of non-conservative DCe, DNd and DYb A. at the Iberian margin (stations 1, 2, 13 and 17) B. in the Iceland basin (stations 21, 26, 32, 34 and 38) C. in the Irminger Sea (stations 39,44 and 51) D. in the Labrador Sea (stations 64, 69 and 77). The dotted line marks 0, the absence of anomaly.

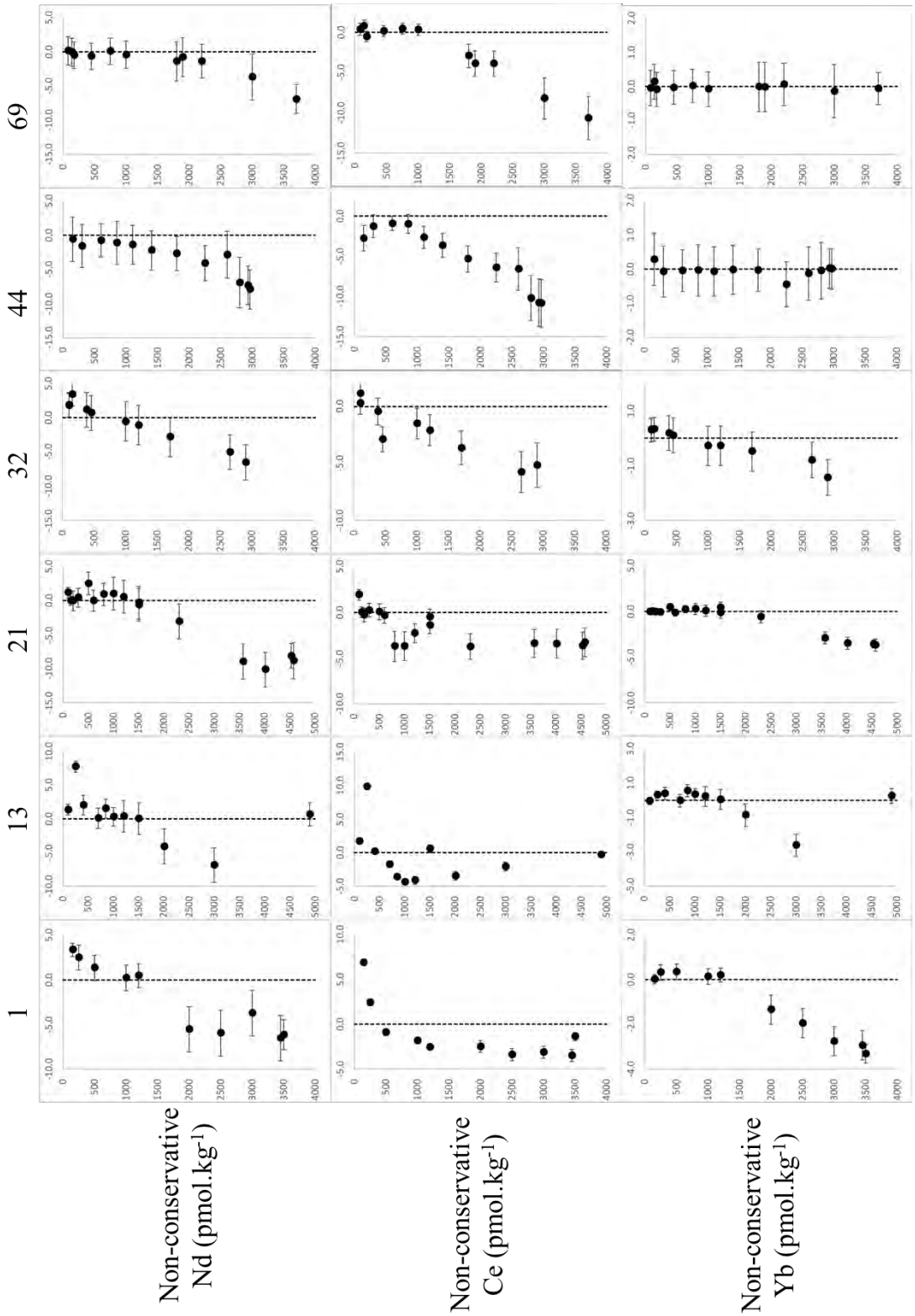


Figure S10: Selected profiles of non-conservative DNd, DCe and DYb with the estimated error at stations 1, 13, 21, 32, 44 and 69.

4. Manganese oxide and iron hydroxide concentrations

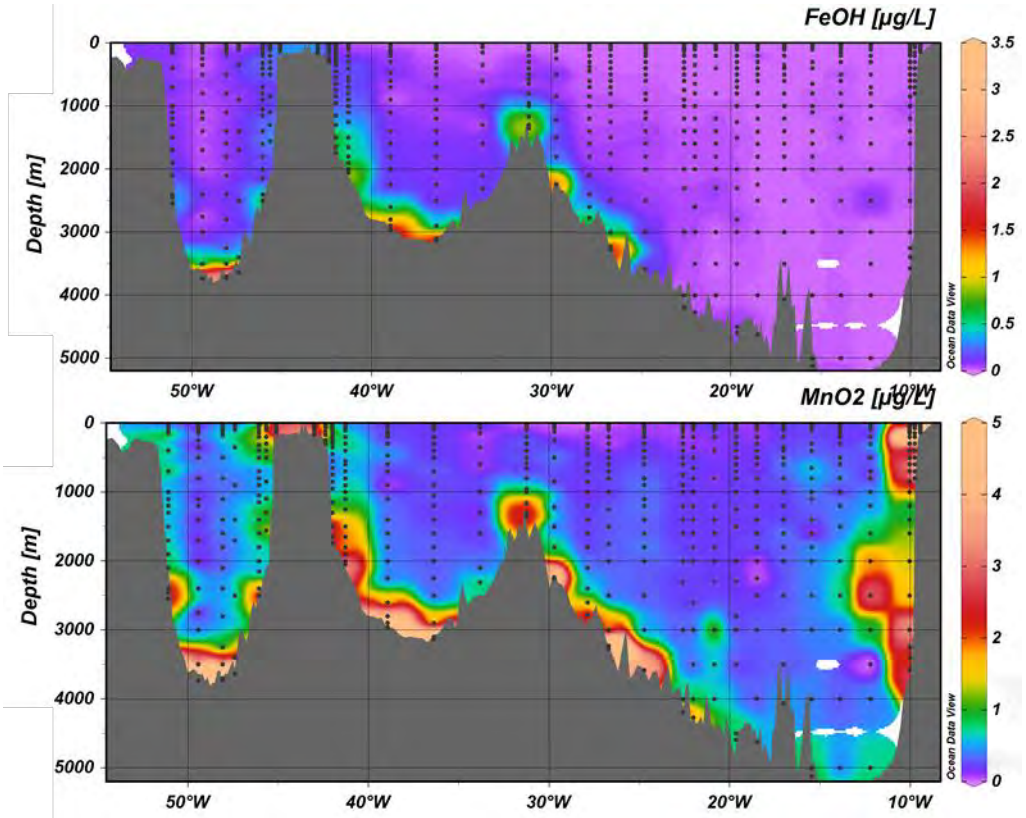


Figure S11: $Fe(OH)_3$ and MnO_2 concentrations in particles calculated from PFe and PMn concentrations from (Gourain et al., 2019) using the formula of Lam et al. (2015).

Behrens M. K., Pahnke K., Paffrath R., Schnetger B. and Brumsack H.-J. (2018) Rare earth element distributions in the West Pacific: Trace element sources and conservative vs. non-conservative behavior. *Earth and Planetary Science Letters* **486**, 166–177.

García-Ibáñez M. I., Pérez F. F., Lherminier P., Zunino P., Mercier H. and Tréguer P. (2018) Water mass distributions and transports for the 2014 GEOVIDE cruise in the North Atlantic. *Biogeosciences* **15**, 2075–2090.

Gourain A., Planquette H., Cheize M., Lemaitre N., Menzel Barraqueta J.-L., Shelley R., Lherminier P. and Sarthou G. (2019) Inputs and processes affecting the distribution of particulate iron in the North Atlantic along the GEOVIDE (GEOTRACES GA01) section. *Biogeosciences* **16**, 1563–1582.

Lam P. J., Ohnemus D. C. and Auro M. E. (2015) Size-fractionated major particle composition and concentrations from the US GEOTRACES North Atlantic Zonal Transect. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **116**, 303–320.

Yeghicheyan D., Aubert D., Coz M. B.-L., Chmeleff J., Delpoux S., Djouraev I., Granier G., Lacan F., Piro J.-L., Rousseau T., Cloquet C., Marquet A., Menniti C., Pradoux C., Freydier R., Silva-Filho E. V. da and Suchorski K. (2019) A New Interlaboratory Characterisation of Silicon, Rare Earth Elements and Twenty-Two Other Trace Element Concentrations in the Natural River Water Certified Reference Material SLRS-6 (NRC-CNRC). *Geostandards and Geoanalytical Research* **43**, 475–496.

Rare Earth elements in the North Atlantic, part II: partition coefficients

Lagarde Marion[a,1], Pham Viet Quoc[b] , Lemaitre, Nolwenn[a,2], Belhadj Moustafa[a,3] and Jeandel Catherine[a,4]

a LEGOS, University of Toulouse, CNRS, CNES, IRD, UPS, 14 avenue Edouard Belin, Toulouse, 31400, France.

1 marion.lagarde@legos.obs-mip.fr (corresponding author)

2 nolwenn.lemaitre@legos.obs-mip.fr

3 moustafa.belhadj@legos.obs-mip.fr

4 catherine.jeandel@legos.obs-mip.fr

b b Institute of Environmental Technology, 18 Hoàng Quốc Việt street, Cầu Giấy, Hanoi, Vietnam. viet.pham@legos.obs-mip.fr

keywords: Rare earth elements; dissolved particulate exchanges; partition coefficients; suspended particle mass; manganese oxides; iron hydroxides; GEOTRACES; GEOVIDE

Abstract

This study presents the first basin scale section of the partition coefficients (Kd) of 14 Rare Earth elements (REE), along the GEOVIDE transect, in the subpolar North Atlantic (May-June 2014, R/V Pourquoi Pas?). Although Kd data are very scarce in the literature, it is a key parameter of element cycle modeling, modulating the scavenging efficiency by particles. So far, because of the lack of data, Kd are adjusted in the models to obtain the best comparison between modelled and observed concentrations. This shortcoming likely contributes to the difficulties in Nd cycle modelling, which does not well represent both the Nd concentrations and isotopic compositions.

Here, we determine the Kd(REE) at 10 stations, calculated from dissolved and particulate REE concentrations previously published, and from suspended particulate matter concentrations (SPM). The data required for SPM calculation were available in the frame of the GEOVIDE cruise. The profiles show that minimum Kd values are observed at the surface. Variations are observed in the upper 400 m, followed by an increase with depth. The expression of particulate on dissolved REE concentrations as a function of SPM concentrations shows that manganese oxides (MnO_2) are the main driver of REE scavenging, followed by the lithogenic phase and iron hydroxides ($Fe(OH)_3$). Our study also highlights that REE scavenging preferentially depends on the relative proportion of these three phases rather than on their absolute concentrations. These conclusions are assessed by a Pearson correlation test, with correlation coefficients of 0.83 for MnO_2 proportion, 0.84 for the lithogenic proportion, and 0.75 for the $Fe(OH)_3$ proportion for Kd(Nd).

Finally, we propose two Kd(Nd) parametrizations as a function of the particulate phase proportions. The first parametrization includes MnO_2 and $Fe(OH)_3$, phases that are currently not represented in Nd cycle models, and shows a good agreement between observed and calculated Kd(Nd) (R^2=0.84, $p<0.05$). The second parametrization does not include MnO_2 and $Fe(OH)_3$ phases, as in existing Nd cycle models, and shows a lower correlation between observed and calculated Kd(Nd) (R^2=0.71, $p<0.05$). Given that scavenging is an important process in the water column, our results demonstrate a lack of understanding in Nd (and more generally REE) cycles with models that do not take into account variable Kd for the different particulate phases. Determining these Kd values is promising and therefore recommended in the future for improving Nd cycle models and our Nd cycle understanding.

1. Introduction

The biogeochemical oceanic cycle of the elements depends of their sources, sink and internal cycles in between. These sources encompass riverine inputs, atmospheric deposits, hydrothermal sources, submarine groundwater discharges, and the diffusion and dissolution of sediment deposited on margins and the seafloor (Duce et al., 1991; Moore, 1996; Lacan and Jeandel, 2001; Bruland and Lohan, 2003; Burnett et al., 2006; Planquette et al., 2007; Arsouze et al., 2009; Libes, 2009; Moore et al., 2013; Labatut et al., 2014; Jeandel and Oelkers, 2015; Jickells et al., 2016). The importance of these sources varies from one element to another (Libes, 2009), both in dissolved and particulate forms, ratio that is also element dependant (Jeandel and Oelkers, 2015). These sources control the intensity of primary production and thus the transfer of atmospheric carbon to organic matter via the photosynthesis. Indeed, they determine the availability of the macro and micronutrients required for the development of photosynthetic organisms (de Baar et al., 2005; Bruland and Lohan, 2006; Boyd et al., 2007; Henderson et al., 2007; Pollard et al., 2007). The carbon and other elements contained in the particles are then transferred to the ocean floor, where they are sequestered. This mechanism is named the biological pump (Sarmiento and Gruber, 2006). During this fall, the particles undergo further transformations: remineralization, adsorption and desorption, precipitation of

oxides and hydroxides. These processes of dissolved-particulate exchanges (DPE) modify their composition, and therefore the vertical transfer of elements (Jeandel et al., 2015; Lam and Marchal, 2015 and references therein). All DPE control the vertical transfer of the elements, thus their oceanic residence time (Lal, 1977; Turekian, 1977). It is therefore essential to understand and quantify these exchanges at all scales, and it is one of the purpose of the international GEOTRACES program (Henderson et al., 2007; Anderson and Henderson,2005.).

The element reactivity is the main driver of DPE. Reactivity of most of the bioactive elements (e.g., macronutrients such as N, Si, P) is controlled by surface biological subtraction followed by remineralization at depth, leading to "nutrient shape vertical profiles" (Roy-Barman and Jeandel, 2016). Bioactive trace metals (also called micronutrients as Fe, Zn, Ni or Mn) display a variable solubility depending on the occurrence of biologic activity and/or presence of complexing agents, redox conditions, or authigenic precipitation (Tagliabue et al., 2023). Their depth profile shape results from their stabilization in the dissolved phase on the one hand, i.e. from the different complexes and ligands maintaining these elements in solution, and by their affinity for the biological activity and other type of particles as the lithogenic ones on the other hand (Goldberg, 1954; Turekian, 1977; Bruland and Lohan, 2003; Jeandel et al., 2015; Lam et al., 2015; Tagliabue et al., 2023). Regarding the non-bioactive elements, their solubility will be the main driver of DPE.

The nature and the abundance of the particles are also key factors of this process (Anderson, 2003; Roy-Barman et al., 2005; Akagi et al., 2011).

Any element affinity for particles should be expressed as the ratio of its concentration in the labile particulate phase to its concentration in the dissolved phase. However, the labile concentration is rarely known. Thus, the total particulate concentration is often considered in the calculation of the ratio used to discuss dissolved-particulate exchanges. This ratio is the Kd, or partition coefficient (Chase et al., 2002,; Siddall et al., 2008; Garcia-Solsona et al., 2014;

Jeandel et al., 2015; Stichel et al., 2020). Another issue is that the mass of filtered particles is also rarely known, constraining oceanographers to use the ratio of particulate to dissolved concentration per liter of seawater. This ratio is the Kd' (Sholkovitz et al., 1994; Jeandel et al., 1995; Garcia-Solsona et al., 2014). The limit of Kd' is that it does not consider the stock effect induced by the particulate pool. In other words, a high Kd' can reflect either an important scavenging driven by a few particles, or lower scavenging by a higher SPM.

Because of the lack of data, the models simulating oceanic trace element distributions often parametrize Kd to generate dissolved concentrations that most closely approximate observations (Siddall et al., 2008; Arsouze et al., 2009; Rempfer et al., 2011; Ayache et al., 2016). These Kd are adjusted for each constituent phase of the particles, and are considered as constant over the model study area. In reality, their observed distributions are highly variable, as shown for Pa and Th but also for Rare Earth Element (Anderson et al., 1983; Jeandel et al., 1995; Tachikawa et al., 1999b; Roy-Barman et al., 2005, 2009; Garcia-Solsona et al., 2014). For now, scarce data availability does not allow the inclusion of this variability in the models.

Among the trace elements, the Rare Earth elements (REE) family is a suitable tracer of dissolved-particulate exchanges. They are tracers of lithogenic inputs (Sholkovitz et al., 1999; Tachikawa et al., 1999a; Grenier et al., 2018; Lagarde et al., 2020) because of their crustal abundance relative to their oceanic concentrations, as well as their lack of biological function, which prevents their subtraction by primary producers other than methanotrophs (Shiller et al., 2017; Bayon et al., 2020; Meyer et al., 2021). This is the solubility gradient along the REE serie, together with the particular reactivity of Ce (the second REE of the serie), make them insightful tracers of dissolved-particulate exchanges (Jeandel et al., 1995; Kuss et al., 2001; Tachikawa et al., 1999b). The lightest REE (LREE) are less soluble than the heaviest REE (HREE) (Schijf et al., 2015); the balance between LREE and HREE thus provides information on the ability of particles to remove trace elements from the dissolved phase, mainly via oxides

and hydroxides (Palmer et Elderfield, 1986; Bau et al., 1996; Bau et Koschinsky, 2009; Ohta et Kawabe, 2001). Among LREEs, Ce can be oxidized biotically or abiotically into Ce(IV), an oxidation state that other REE do not display. As Ce(IV) is insoluble, the intensity of Ce subtraction in the dissolved phase relative to other REE provides information on their adsorption/desorption cycles. (Elderfield, 1988; Moffett, 1990, 1994; Byrne and Kim, 1990; Bau and Dulski, 1996; Tachikawa et al., 1999a).

In this study, we investigate REE partition coefficients in the subpolar North Atlantic. Samples were collected during the GEOVIDE cruise (GEOTRACES GA01, May-June 2014, R/V Pourquoi Pas?). The cruise aimed to achieve a comprehensive documentation of trace element and their isotope distributions in the subpolar North Atlantic, in both the dissolved and particulate phases (Sarthou et al., 2018). During the cruise, a joint effort was made to collect samples for analysis of the dominant particulate phases and the various dissolved and particulate trace elements at the same depths, allowing calculation of particle mass and partition coefficients. The different biogeochemical provinces crossed along this trans-Atlantic transect also allowed characterizing particles of very different origin: mainly lithogenic at the Iberian margin and on the Greenland shelf, from a strong coccolithophorid bloom in the Icelandic basin, and from a declining diatom bloom in the Labrador and Irminger Seas (Lemaitre et al., 2018).

Combining the SPM with the previously established particulate (Lagarde et al., 2020) and dissolved (Part 1 of this work, Lagarde et al., submitted) REE concentrations, it becomes possible to investigate dissolved-particulate exchanges on the first 1500 m in this area in the light of the Kd. This investigation raises the following questions: i) whether they are variable, both vertically and along the transect, ii) whether changes in particle composition play a role in this variability, iii) whether these values are comparable to those previously published (Stichel et al., 2020) and used in models (Siddall et al., 2008; Arsouze et al., 2009; Gu et al., 2017).

2. Material and methods

The partition coefficients (Kd) published in this study were established at ten stations along the GEOVIDE transect, between the surface and 1500 m, the highest resolution published to date for this parameter. The GEOVIDE cruise (May-June 2014, R/V "Pourquoi Pas?") is presented in detail in Sarthou et al. (2018) and shortly described in the coupled article (Lagarde et al., submitted). Thus, the following presentation of the cruise focuses on the elements of interest regarding the DPE.

2.1. Study area: the subpolar North Atlantic

The GEOVIDE cruise started in Lisbon, Portugal, and headed to the southern tip of Greenland, from where it went to Newfoundland (Figure 1). The circulation in the area is summarized in Figure 1 and described in the coupled article (Lagarde et al., submitted), based on the works of García-Ibáñez et al. (2015, 2018) and Zunino et al. (2017).

The GEOVIDE cruise crossed three different biogeochemical provinces (Longhurst, 1995; Lemaitre et al., 2018b) (colored boxes in Figure 1). The first region comprises stations 1, 13 and 17 (orange box in Figure 1). It is under the influence of the Iberian margin, a source of significant particulate inputs of iron, manganese and REE, particularly pronounced in nepheloid layers (Gourain et al., 2019; Lagarde et al., 2020, Lagarde et al., submitted, Part I of this study).

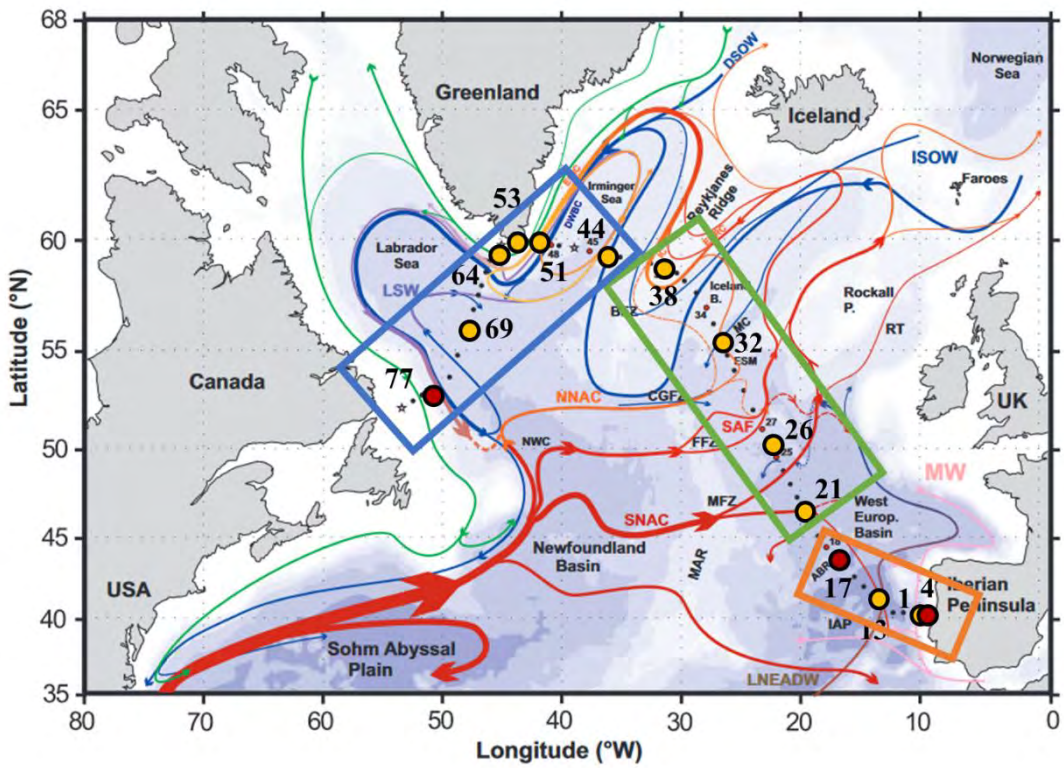


Figure 1: Map of the studied area (Subpolar North Atlantic, SPNA), including schematized circulation features, adapted from Zunino et al. (2017). Bathymetry color changes at 100 m, at 1000 m, and every 1000 m below 1000 m. Red and green arrows represent the main surface currents; pink and orange arrows represent currents at intermediate depths; blue and purple arrows represent the deep currents. The small black, large yellow and red dots represent the GEOVIDE section. The red ones correspond to stations where the suspended particulate matter concentration (SPM) is calculated, and the yellow ones are stations where partition coefficients are calculated in addition to SPM concentration.

The second region (green box in Figure 1) encompasses the West European and Icelandic basins, which include stations 21, 26, 32, and 38, the latter being above the Reykjanes Ridge. It is characterized by a stronger primary production, observed during the cruise, and dominated by coccolithophorids (Lemaitre et al., 2018b, a; Fonseca-Batista et al., 2019).

The third region (blue box in Figure 1) includes the Irminger and Labrador Seas where stations 44, 51, 64 and 69 are located. A bloom of diatoms peeked in this area ca 50 days before the cruise in the Irminger Sea and the Labrador Sea, respectively. Station 53, located on the continental shelf at the southern end of Greenland, is marked by strong lithogenic inputs. Station 77 also reflects the influence of the Newfoundland margin, with a more pronounced lithogenic

fraction than for the other Labrador Sea stations. These inputs are weaker than at the Iberian margin, but also more homogeneous, with no pronounced nepheloid layers (Gourain et al., 2019; Lagarde et al., 2020).

2.2. Particulate and dissolved REE concentrations

2.2.1. Particulate REE

The collection, chemistry and measurement of particulate samples were described in detail in Lagarde et al. (2020). The particles were totally digested, thus the REE concentrations were not measured in the labile phase. Based on the ^{232}Th distribution as lithogenic conservative tracer, Lagarde et al (2020) showed 1) strong lithogenic inputs at the Iberian margin, maximum in intermediate nepheloid layers (INL). 2) freshly formed biogenic particles in the Iceland basin 3) that particles had a stronger affinity for HREEs than for LREEs in areas of high biogenic silica concentration (i.e., Irminger and Labrador seas), which is the reverse of what is commonly observed but consistent with the hypotheses of (Akagi et al., 2011).

2.2.2. Dissolved REE

Dissolved samples (DREE) sampling, analyses and results can be found in Lagarde et al. (submitted, Part I). This study showed that the lithogenic particulate inputs are at the origin of a DREE enrichment due to particle dissolution. In the Irminger and Labrador Seas, the biological uptake of REE was compensated by external inputs. Below 1500 m, a strong scavenging explains the DREE concentration decrease with depth all along the section.

2.3. Calculation of suspended particulate matter concentrations

Following Lam et al. (2015b) the mass of the major phases composing the particles was calculated. These comprise organic matter, lithogenic material, inorganic opal and calcium carbonate (phytoplanktonic tests), Mn oxides and Fe hydroxides. The mass of organic matter is calculated from the concentration of particulate organic carbon (POC), and that of lithogenic

material based on the concentrations of particulate Al. Opal mass is calculated from the biogenic silica concentration, and calcium carbonate mass from the calcium concentration (measured in the same samples as those for PREE analysis; Lemaitre et al., 2018b; Lagarde et al., 2020). The Fe hydroxide and Mn oxide concentrations are calculated from particulate Fe and Mn concentrations respectively (Gourain et al., 2018). The sum of all these masses gives the particulate matter concentration at a given point (Equation 1). The relative contribution of each phase to the SPM is deduced from Equation (2).

$$\text{SPM } [\mu g.L^{-1}] = [CaCO_3]+[litho]+[Fe(OH)_3]+[MNO_2]+[SiO_2]+[POM] \quad (1)$$

$$\%CaCO_3+\%litho+\%(Fe(OH))_3+\%(MnO)_2+\%(SiO)_2+\%POM = 100\% \quad (2)$$

Above 200 m, all element concentrations required for the calculations were available at all the stations discussed in this work, allowing a relatively accurate estimation of Kd. Below 200 m, BSi and POC were not measured. At the depth of 200 m, POM was still accounting for about 75% of the SPM, and the contribution of opal varied from 1% to 24% which is not negligible (Figure S9). Thus, opal and POM masses were extrapolated from 200 m to 1500 m, based on the attenuation of their concentrations observed by Marsay et al. (2015) in the same area. The details of this extrapolation are presented in Appendix 1.

The SPM concentrations are presented in Figure 2. They vary from about 15 $\mu g.L^{-1}$ to 1700 $\mu g.L^{-1}$. For the upper 200 m, the high SPM (>250 $\mu g.L^{-1}$) values are consistent with the high productivity observed in these layers (Fonseca-Batista et al., 2019; Lemaitre et al., 2018; Sanders et al., 2014). These results are also comparable with SPM concentrations previously measured in the same area (McCave and Hall, 2002, 70 to 300 $\mu g.L^{-1}$; Lal, 1977, > 300 $\mu g.L^{-1}$ at the surface). Surface SPM values are generally higher in the Irminger and Labrador Seas than at the west of the section, reflecting the opal contribution from the diatom bloom in the ARCT region.

Below the surface, high SPM concentrations are observed at station 1 (150 m, 250 m and 500 m), and at stations 13 and 21 at 250 m. Along the Iberian margin, SPM values ranging between 400 µg.L^{-1} and 600 µg.L^{-1} are also consistent with the strong lithogenic inputs observed off the Portugal coast (Lagarde et al., 2020). The relative contributions of the different phases to the SPM stocks at each depth are proposed in the supplementary material (Figure S1). Station 38 is characterized by higher SPM values than its neighboring stations down to 1500 m. This is due to higher PCa contents, reaching 14 µmol.L^{-1} at some depths when it does not exceed 1 µmol.L^{-1} at the other stations. A declining bloom of coccolithophorids occurred in this area during the cruise, which was more pronounced above the Reykjanes ridge (corresponding to station 38) than at other stations of the Iceland basin, consistent with an important proportion of haptophytes in the phytoplankton (Tonnard, 2018; Lemaitre et al., 2018b). In addition, station 38 is circumvented by the East Reykjanes Ridge Current that becomes the Irminger Current, isolating SPMW. Both its specific biogeochemistry and this particular dynamic make this station disconnected from the other stations of the Iceland basin and could explain the high PCa values.

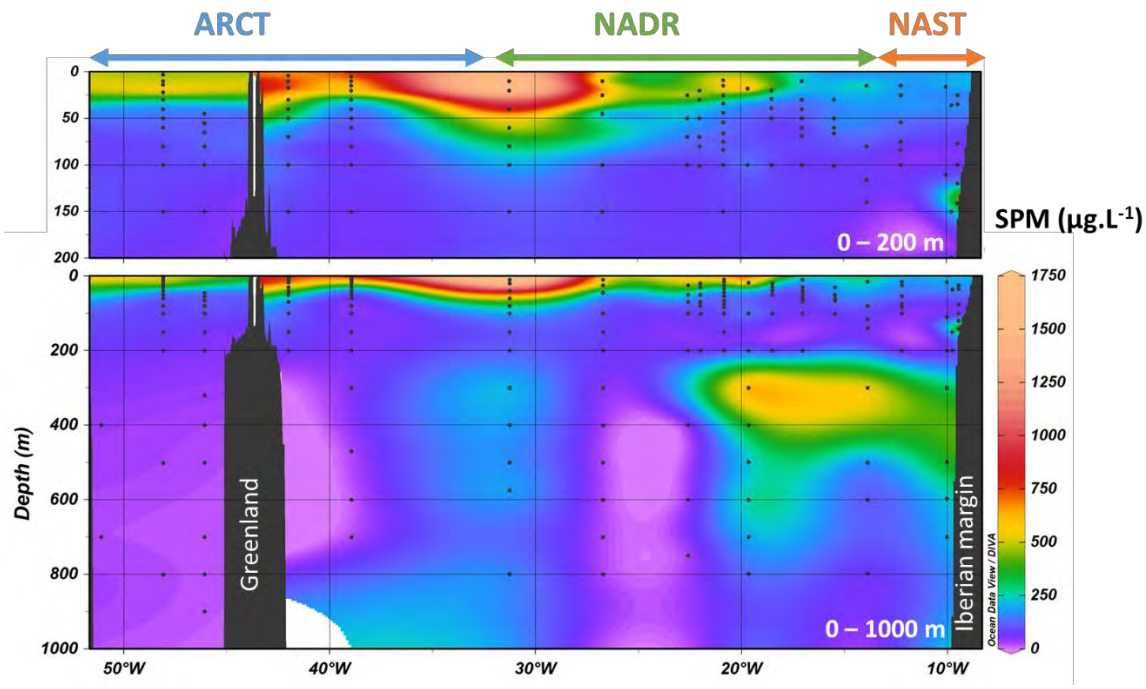


Figure 2: Calculated suspended particulate matter concentrations (SPM) along the GEOVIDE transect, with a focus on the upper 200 m in the upper panel. Interpolated and plotted with Ocean Data View (Schlitzer, 2015).

3. Results

3.1. Repartition of the REE stock between particulate and dissolved phases

The REE repartition between the particulate and dissolved phases is expressed with Kd' (Equation 3), which represents the ratio of the PREE concentrations per liter of seawater on DREE concentrations:

$$Kd' = [PREE]/[DREE] \qquad (3)$$

Kd' values are presented in Figure 3 for Ce, Nd and Yb. Kd' decreases along the REE series, as REE solubility increases (Schijf et al., 2015). Kd' reflects the influence of the sediment inputs at the Iberian margin, with more than 10% of Nd and more than 2.5% of Yb being contained in the particulate phase in the nepheloid layers at 250 m, 500 m and 1000 m. In the Iceland basin, this proportion decreases sharply, with less than 5% of Nd and 1% of Nd being in the particulate phase. The Irminger and Labrador Seas contrast with the eastern part of the section with more than 10% of Nd and more than 2.5% of Yb being in the particulate phase. Lithogenic inputs contribute to these high proportions at stations 51, 77 and in a lesser extent at station 69, when they are not involved at stations 51 and 64 (Lagarde et al., 2020). Far from any lithogenic inputs, these results are consistent with the values of 2.5% to 4% of LREE and 1% to 2% of HREE contained in particles in the Atlantic Ocean (Sholkovitz et al., 1994; Jeandel et al., 1998; Garcia-Solsona et al., 2014).Contrastingly with other REE, the Ce proportion contained in particles tends to be higher in the eastern part of the section (Figure 3).

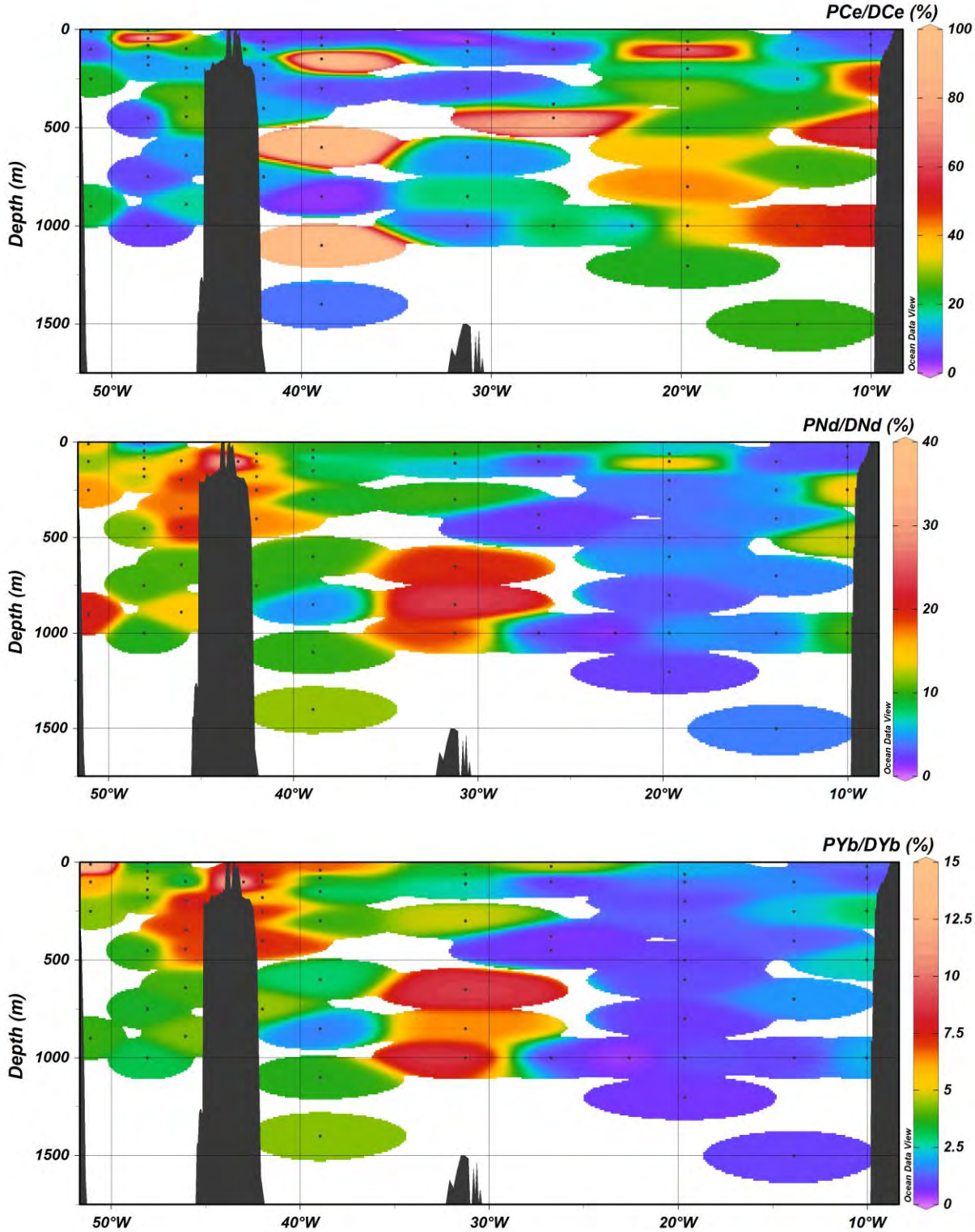


Figure 3: Kd' values (particulate to dissolved concentration ratios) for Ce, Nd and Yb, in percentage.

3.2. Partition coefficient Kd

The Kd expression is presented in equation (4). Kd is expressed dimensionless, as in this study, or in $g.g^{-1}$.

$$K_d = \frac{[PREE]}{[DREE] * SPM} \qquad (4)$$

Cerium, neodymium and ytterbium Kd profiles are presented in Figure 4. Kd values of all REE are reported in Table S2 (Appendix 2). The only other published Kd data set in the North Atlantic is compared to this study in Appendix 2 (Figure S2; Stichel et al., 2020). A direct comparison with our results is possible at one of their 5 sampling sites only, between the GEOVIDE GA01 station 44 and their nearby GEOTRACES GA02 station 6 in the Irminger Sea. Both SPM and Kd(Nd) are in very good agreement at these 2 stations (Figure S2), which is remarkable giving the number of parameters involved in SPM and Kd expressions.

This whole set of data reveals that both SPM and Kd(Nd) vary broadly in the North Atlantic, with higher SPM and lower Kd(Nd) along the GEOVIDE transect compared to GA02.

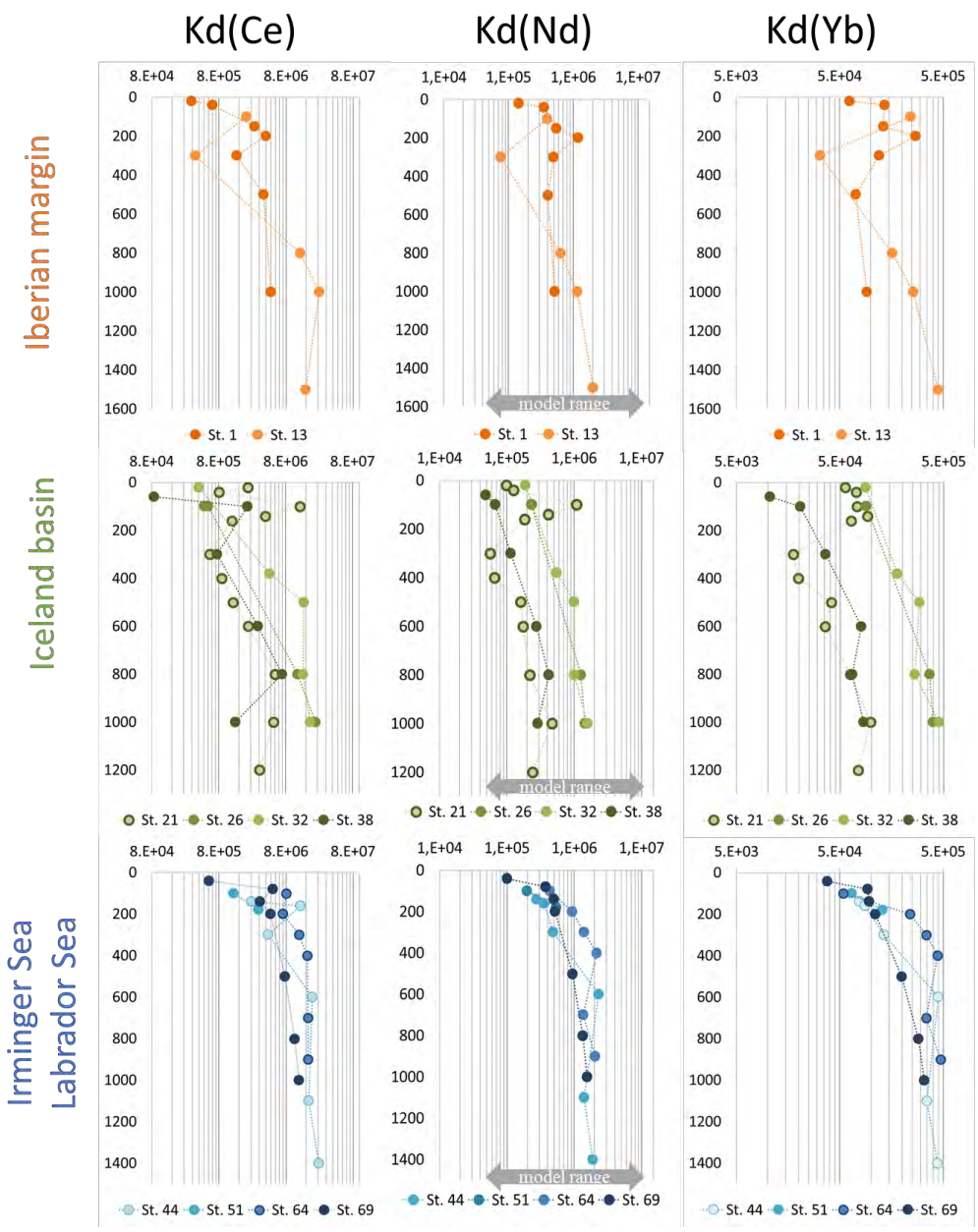


Figure 4: Partition coefficients Kd of Ce (left column), Nd (middle column) and Yb (right column) calculated for stations close to Iberian margin (upper panels), in the Iceland basin (middle panels), in the Irminger and Labrador seas (bottom panels). The arrows on Nd profiles represents the range of Kd used to model DNd distribution in Siddall et al. (2008); Rempfer et al. (2011); Gu et al. (2017) for the different particulate phases.

The Kd(LREE) are systematically higher than the Kd(HREE) for a same station (Figure 4), consistent with the decreasing affinity of REE for particles along the REE series. Kd(Ce) values are the highest observed along the series, in agreement with its low solubility. All the Kd(REE) are minimal from the surface to 400 m, and increase with depth below. Kd(Nd) fall within the range used in models (grey arrows in Figure 4), which upper limit is about one order of

magnitude higher than the Kd(Nd) of this study. Thus, Kd(Nd) are overestimated, here for POM, in models (Arsouze et al., 2009). Among the different biogeochemical regions, the Kd values of the different REEs, except Ce, vary within the same range (3.10^4<Kd(Nd)<1.10^6; <1.10^4<Kd(Yb)<5.10^5, Figure 4) while Kd(Ce) are lower at the Iberian margin ($3.1.10^5$<Kd(Ce)<$4.8.10^6$) than in the Iceland basin ($4.1.10^5$<Kd(Ce)<$2.3.10^7$) and the Arctic region ($5.7.10^5$<Kd(Ce)<$2.5.10^7$). For all REE, Kd increase more rapidly in the ARCT region with depth, and are higher there than in the two other regions below 400 m (Kd(Nd)> 8.10^5 at all depth).

3.3. Partition coefficients corrected from lithogenic contribution: Kd_{authi}

As stated in the introduction, the Kd expression in equation (4) encompasses all the particulate phases, and not only the labile one that is expected to drive particle ability to scavenge dissolved element. This issue has been underlined by Sholkovitz et al., (1994) and Tachikawa et al. (1999a). Tachikawa et al. (1999a) proposed to correct PREE concentrations from the lithogenic contribution. The corrected Kd (here referred as Kd_{authi}) is expressed in equation (5).

$$Kd_{authi} = \frac{[PREE] - [PREE]_{litho}}{[DREE] * SPM} \qquad (5)$$

The comparison between Kd and Kd_{authi} is presented in Figure 5 for Nd and in Figure S3 (supplementary material) for all REE.. They display a linear relationship, varying similarly with depth, although Kd_{authi} values are roughly half of the Kd ones.

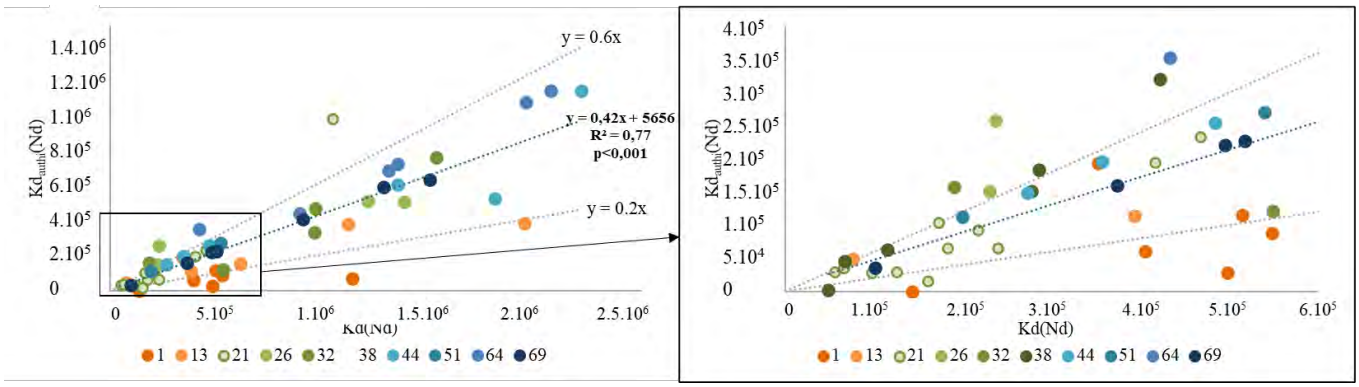


Figure 5: Relation between Kd(Nd) and Kd_{authi}(Nd) at the GEOVIDE stations.

Exceptions are observed at stations 1, 13, 21 (500 m) and 38 (60 m), where Kd_{authi} is roughly 0.2*Kd (corresponding to the lower dashed line in Figure 5). Actually, these particles are almost totally made of lithogenic material, thus quasi devoid authigenic fraction (Lagarde et al., 2020). However, Lagarde et al. (companion paper with this one, submitted) showed that the dissolution of a fraction of these lithogenic phases is leading to a DREE enrichment. This leads us to suspect that the authigenic fraction is not the only one implied in the particulate-dissolved reactions. Indeed, reactive lithogenic phases finding their source in dust inputs or remobilized sediments at the margins and the bottom of the ocean might also contribute to these processes. Thus, the lithogenic correction should be used carefully.

4. Discussion

4.1. Variations of the REE affinity for particles

In order to better describe the REE affinity for particles regardless to their abundance, Kd' (total and authigenic) were expressed as a function of the SPM concentrations. Kd' was preferred to Kd as the SPM is included in Kd expression. The result is presented in Figure 6 for Nd and in Figure S4 for Ce and Yb.

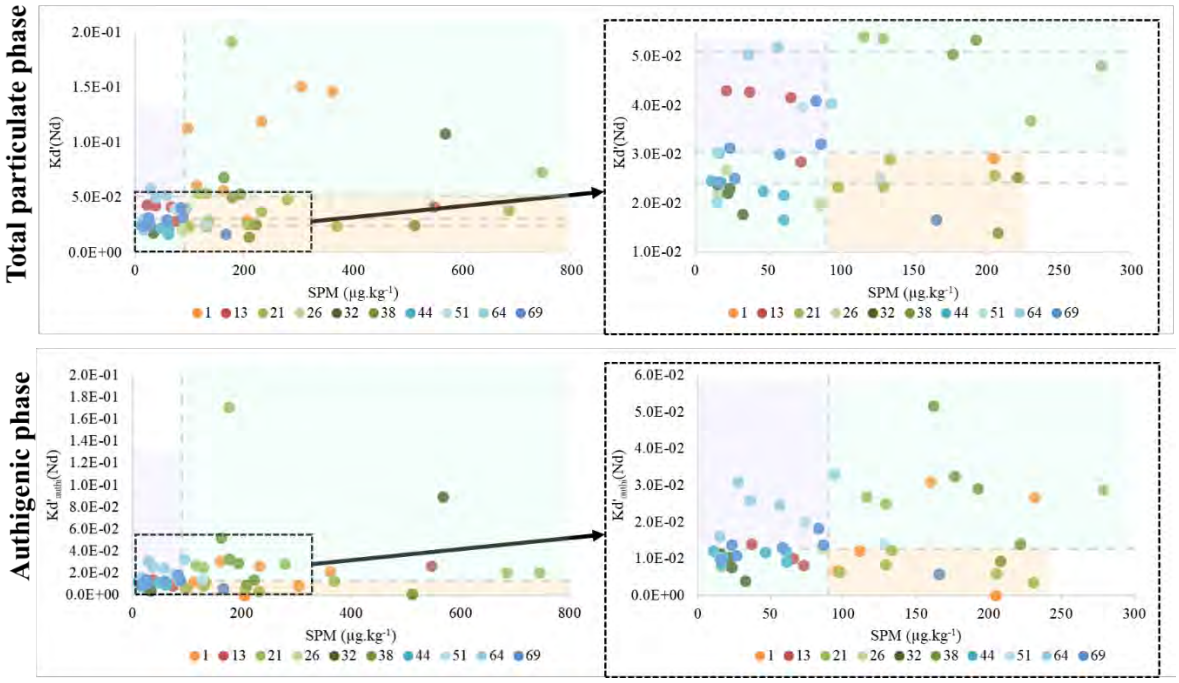


Figure 6: Neodymium particulate-to-dissolved concentration ratios in the total particulate phase (upper panels) and in the authigenic particulate phase alone (lower panels), as a function of the suspended particulate matter concentrations (SPM). The right panels are a zoom on the dotted square on the left.

In addtion, the REE affinity variations along the section were established using the median values for Kd', Kd'$_{authi}$ and SPM. The corresponding values are $\overline{Kd'} = 0.03$; $\overline{Kd'_{authi}} = 0.13$; $\overline{SPM} = 90\ \mu g.kg^{-1}$ and are represented as grey dashed lines on Figure 6. Three different types of REE behaviours are identified:

- Type 1: Kd'>$\overline{Kd'}$ and SPM< $\overline{SPM}$, reflecting a REE enrichment in the particulate phase compared to the section median PREE/DREE ratio regarding the SPM, indicating a strong REE affinity for particles. This type is shaded in purple in Figure 6;
- Type 2: Kd'>$\overline{Kd'}$ and SPM> $\overline{SPM}$ or Kd'<$\overline{Kd'}$ and SPM< $\overline{SPM}$, representing the general REE behavior along the section. Kd' and SPM vary similarly, meaning that an increase in particles concentration results in an increase of Kd' what is expected if the scavenging rate is constant. This type is shaded in blue on Figure 6;
- Type 3: Kd'<$\overline{Kd'}$ and SPM> $\overline{SPM}$, indicating a lower REE affinity for particles compared to the section mean. This type is shaded in orange on Figure 6.

For Kd', the type 1 encompasses station 13 below 800 m, station 51 at 180 m and most of the points at stations 64 and 69 (Figure 6A). Regarding Kd'$_{authi}$(Figure 6B), the arctic regions only remain in type 1. This region also corresponds to the area with the highest (hydr)oxides proportion in particles (Figure S1). The high proportion of oxides and hydroxides at stations 26 and 32 also likely explains why they have similar Kd as at stations 21 and 38, where the SPM is higher. These results underline that MnO_2 and $Fe(OH)_3$ phases are the main drivers of REE scavenging along the GEOVIDE section, confirming preceding observations (Tachikawa et al., 1999b; Bau, 1999; Bau et al., 1996; Palmer et Elderfield, 1986; Ohta et Kawabe, 2001). However, their efficiency to scavenge REE seems more linked to their relative proportions in the particle pool rather than to their absolute concentrations. This was also observed by Lagarde et al. (2020) when comparing particulate REE, MnO_2 and $Fe(OH)_3$ concentrations. In other words, the absolute concentration of the oxides and hydroxides is likely not the best indicator of the ability of the particles to react with the DREE. Instead, an increase in the MnO_2 and $Fe(OH)_3$ proportions below 800 m close to the Iberian margin and in the Iceland basin could explain the intense REE scavenging reported in Lagarde et al. (submitted, Part 1) in this area. The presence of the Arctic region in the type 1 could also reflect the enhanced affinity of REE for particles influenced by the presence of BSi, despite its lower efficiency than Mn and Fe oxides for particle scavenging. This result supports the hypothesis that silica and REE cycles are linked to some extent (Akagi, 2013).

Type 2 encompasses stations 26, 32 and 44, station 38 below 600 m, station 1 below the surface and some points at station 21. Regarding Kd'$_{authi}$, it includes in addition points of station 13 included in type 1 for Kd', and the stations 38 from the subsurface. It represents the mean DP behavior for the REE along the section.

The data points included in type 3 for Kd' are the surface of stations 1, station 21, station 38 from the surface to 300 m and the surface of station 69. Regarding Kd'$_{authi}$, it includes in

addition points from station 1 up to 300 m. These points correspond to the area with the most important proportion of POM along the section, and for station 38 the highest proportion of $CaCO_3$. These results support the previous conclusions of an attenuation of REE affinity for particles mostly composed by organic matter and $CaCO_3$, even though it as been shown that they can scavenge REE (Palmer, 1985; Zoll and Schijf, 2012).

To conclude, REE scavenging along the GEOVIDE appears to be enhanced by MnO_2 and $Fe(OH)_3$, possibly by BSi, and prevented by POM and $CaCO_3$. This link between the DREE and the different phases was investigated further using a Pearson correlation test.

4.2. Particle phases driving REE scavenging

In order to quantify the relative importance of the different phases composing the particles on the REE scavenging, a Pearson correlation test was performed on the Kd data set using XLSTAT (Addinsoft, 2022), for three REE (Ce, Nd, Yb). For each of the REE, four Pearson correlation tests were done: Kd versus particulate phase concentrations; Kd versus particulate phase abundances; Kd_{authi} versus particulate phase concentrations; Kd_{authi}-particulate phase abundance.

The coefficient values for each test, associated with their lower and upper limit in the 95% confidence interval, are shown in Figure 7.

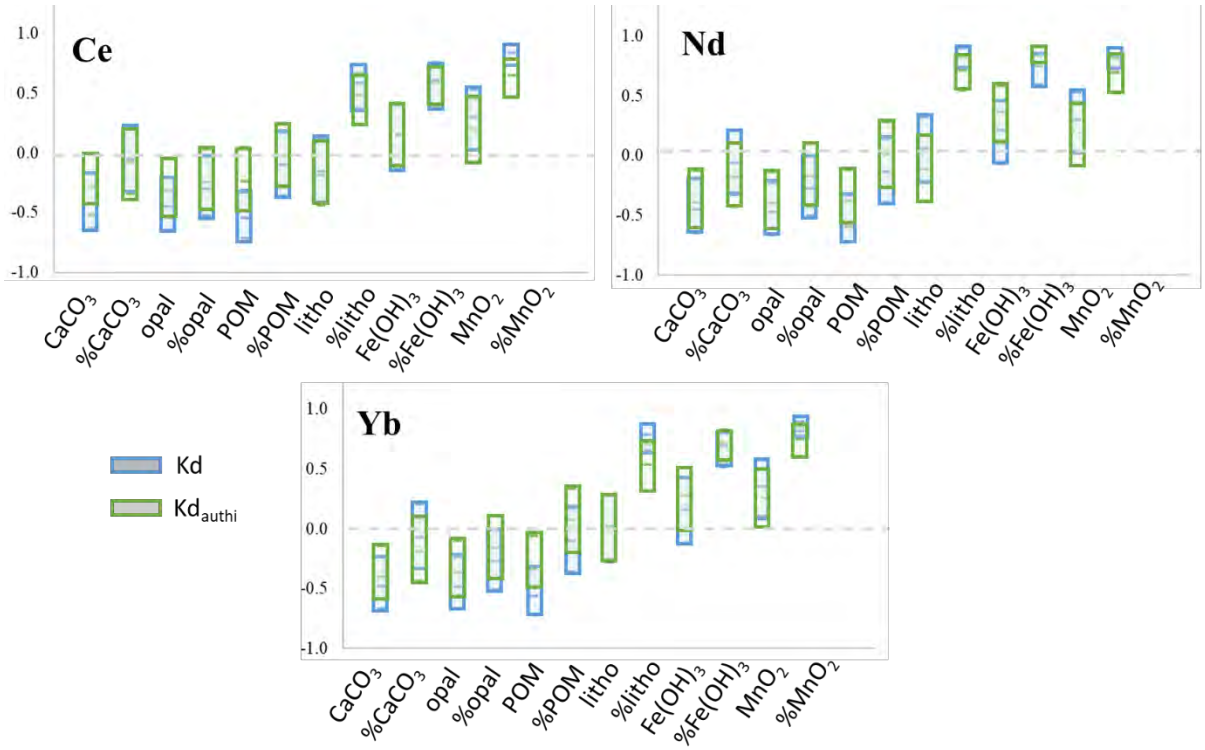


Figure 7: Cerium, neodymium and ytterbium Pearson correlation coefficients of Kd (in blue) and Kd_{authi} (in green) with particulate phase concentrations and fractions. The colored bars delimit the 95% confidence interval of the coefficients.

The Pearson correlation matrix confirms that the phases significantly correlated with Kd(REE) are the lithogenic, MnO_2 and $Fe(OH)_3$ phases (on the right in Figure 7). Interestingly, it also confirms that these correlations are significantly higher with the particulate phase fractions rather than with their total concentrations. A hypothesis is that this reflects a question of supply and demand: a larger fraction of oxides and hydroxides at the surface of particles could decrease the competition between the different molecules for the scavenging sites.

The lithogenic fraction displays the highest correlation with Kd(LREE) except for Ce, and the second most important with Kd(HREE). Kd_{authi} is also significantly correlated to the lithogenic proportion, as observed by Stichel et al. (2020). This strong influence of the lithogenic fraction can be explained by a combination of the important lithogenic inputs from margins surrounding the GEOVIDE area (Gourain et al., 2019; Lagarde et al., 2020), and the surprisingly significant

exchanges observed between the lithogenic and dissolved phases (Lagarde et al., submitted as the first part of this manuscript). It underlines the need to take this fraction into account when modelling the TM oceanic fate.

The strongest correlation for HREE and the second most important correlation for LREE is observed between Kd and MnO_2, confirming again that manganese oxides are the main REE carriers along the GEOVIDE section. This is even more pronounced for Ce, which cycle is closely linked to Mn oxides De Carlo et al., 1997; Koeppenkastrop et De Carlo, 1992 Ohta et Kawabe, 2001). As a whole, the REE correlation with the $Fe(OH)_3$ fraction is lower than with MnO_2 oxides, contradicting previous studies (Bau, 1999; Kuss et al., 2001; Koeppenkastrop et De Carlo, 1992, 1993). This discrepancy illustrates the complexity to extrapolate lab experiment results to natural environments.

Unfortunately, our present data set is too restrained to allow attributing a differential affinity for opal between HREE and LREE. It would require more samples at the surface and subsurface in both the arctic region and the Iceland basin to do a statistical comparison.

The major role of oxides and hydroxides is not considered yet in Nd cycle models (Siddall et al., 2008; Arsouze et al., 2009; Rempfer et al., 2011; Gu et al., 2017), which appears to be an important limitation in the Nd cycle representation. The present work strongly suggests that adding these phases in future model developments will be a major improvement. A first approach of Kd parametrization including these two phases is proposed in the following section.

4.3. Kd(REE) parametrization based on particle composition

This section deals with the Kd(Nd) expression as a function of the proportions of the different phases to the SPM. Unlike the direct injection of a Kd data set in models, this expression can be extrapolated to any particle field in the ocean without regard to the export, and allows going beyond a local application. This expression was established by linear regression using XLSTAT

(Addinsoft, 2022). The observed Kd(Nd) was defined as the output and the proportions of the different phases as the explicative variables in input. Two regressions were performed: one including MnO_2 and $Fe(OH)_3$ in the particulate fractions (equation 4), and one without (equation 5). We limited the linear regression to Nd only, as it is the only REE modeled so far.

$$Kd(Nd)=a_1*\%Litho+a_2*\%Opal+a_3*\%POM+a_4*\%CaCO_3+a_5*\%Fe(OH)_3+a_6*\%MNO_2 \quad (4)$$

$$Kd(Nd)=a_1*\%Litho+a_2*\%Opal+a_3*\%POM+a_4*\%CaCO_3 \quad (5)$$

The resulting coefficients and the associated errors are presented in Table 1 for the regression including oxides and hydroxides, and in Table 2 for the one without. Figure 6 presents the Kd(Nd) predicted from Equation (4) and (5) as a function of the observed Kd(Nd).

Table 1: Coefficient values for the different parameters used in determining the Kd(Nd) considering six particulate phases, with the associated errors, and coefficient limits in a 95% confidence interval.

Parameter	Coefficient	Value	Standard error	Lower limit (95%)	Upper limit (95%)
%Litho	a_1	76 443	17 229	41 782	111 104
%Opal	a_2	-30	7 214	-14 543	14 483
%POM	a_3	1 344	1 264	-1 200	3 887
%$CaCO_3$	a_4	1 935	1 724	-1 533	5 403
%$Fe(OH)_3$	a_5	438 686	286 430	-137 538	1 014 909
%MnO_2	a_6	11 643 995	210 5985	7 407 300	15 880 690

Table 2: Coefficient values for parameter in Kd(Nd) expression considering four particulate phases, with the associated errors, and coefficient limits in a 95% confidence interval.

Parameter	Coefficient	Value	Standard error	Lower limit (95%)	Upper limit (95%)
%LITHO	a_1	149562	13415	122604	176520
%OPAL	a_2	-8524	9390	-27393	10345
%POM	a_3	2728	1652	-592	6049
%CaCO3	a_4	2554	2226	-1920	7027

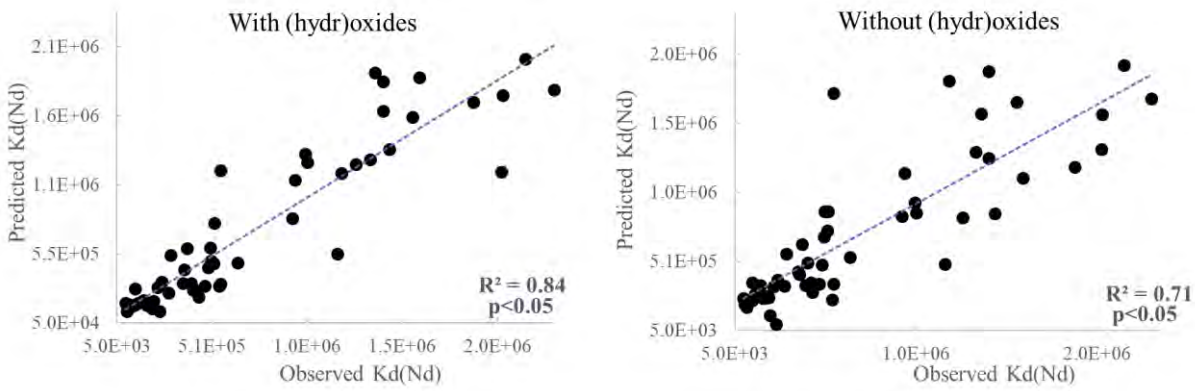


Figure 6: Comparison between observed and predicted Kd(Nd) and the associated determination coefficient, for a parametrization considering MnO_2 and $Fe(OH)_3$ (left panel) or not (right panel). The predicted Kd(Nd) were calculated following Equations (4) and (5) using coefficients in Table 1 and 2 for the left and right panels respectively.

The predicted data fit clearly better with the observed data for the parametrization including (hydr)oxides (R^2=0.84 versus R^2=0.71, Figure 6). In this parametrization, the highest coefficients are associated to the least abundant phases that scavenge REE (MnO_2, $Fe(OH)_3$ and lithogenic fraction), with a strong predominance of Mn oxides (Table 1). Indeed, the coefficient value associated to Mn oxides proportion is two to four orders of magnitude higher than other coefficients. The $Fe(OH)_3$ phase, in similar proportions as MnO_2, contributes significantly less to the Kd expression, reflecting a lower scavenging efficiency. The elevated error associated to the opal coefficient prevents its comparison with POM and $CaCO_3$ coefficients.

When (hydr)oxides are not considered in the parametrization, the lithogenic fraction is driving the Kd(Nd). Last but not least, phytoplanktonic tests and organic matter are not efficient REE scavengers.

The associated errors are inherent to the data set size, and future contribution to Kd(Nd) values are needed to better constrain this parameter.

The goal now is to compare the Kd affected to the different phases to those parametrized in models. To do that, equation (4) was extrapolated to theoretical pure end-members. The result is reported in Table 3.

Table 3: Comparison of the Kd(Nd) between Nd cycle models and this study. Arsouze et al. (2009) distinguished two classes of particles for organic matter, (s) small and (b) large. An * is specified for coefficients established in this study presenting elevated errors. In models, the Kd are applied to particle phase concentrations, whereas they are applied to particulate fractions in this study.

	Kd(Nd)	**Kd_{litho}**	**Kd_{POM}**	**Kd_{CaCO3}**	**Kd_{opal}**	**Kd_{MnO2}**	**$Kd_{Fe(OH)3}$**
Siddall et al. (2008) concentrations	1.10^5	$2.9.10^6$	0	$2.1.10^5$	6.10^5		
Arsouze et al. (2009) concentrations		$4.6.10^5$	$1.4.10^7$ (s) $5.2.10^4$ (b)	$1.6.10^5$	$3.6.10^4$		
Gu et al. (2019) concentrations		$7.5.10^5$	$3.5.10^5$	$9.7.10^4$	$1.1.10^5$		
This study with (hydr)oxides fractions	$4.9.10^4$ - $2.3.10^6$	$7.6.10^4$	$1.3.10^3$	$1.9.10^3$	-3.10^{1*}	$1.2.10^7$	$4.4.10^5$
This study without (hydr)oxides fractions		$1.5.10^5$	$2.7.10^3$	$2.5.10^3$	-8.10^{3*}		

In the models, the partition coefficients attributed to POM, $CaCO_3$ and opal are overestimated to compensate the absence of oxides and hydroxides. Siddall et al. (2008) excluded POM in the Kd(Nd) expression, and thus obtained a better fit between modeled and observed Nd parameter distributions. The results of this study support this conclusion, and extend it to opal. The modeled Kd_{litho} is also overestimated in models, but to a lesser extent, as it becomes the main phase driving REE exchanges between the dissolved and particulate phases when (hydr)oxides are not considered.

These results reinforce the need to include oxides and hydroxides into models to constrain the Nd cycle. Their omission leads to a defective representation of Nd exchanges between dissolved and particulate phases, leading to a deviation between observed and modeled profiles of Nd and its isotopic composition.

5. Conclusion

This study presents the first basin scale section of REE partition coefficients (Kd) and dissolved on particulate concentration ratios (Kd'), from the surface to 1500 m, along the GEOVIDE

section (GEOTRACES GA01, May-JUNE 2014, R/V Pourquoi Pas ?). To calculate Kd, the suspended particulate matter concentrations (SPM) were estimated by using the concentrations of the different phases that compose particles (particulate organic matter, calcium carbonate, opal, lithogenic material, Mn oxides and Fe hydroxides). Particulate and dissolved REE concentrations are from Lagarde et al. (2020) and Lagarde et al. (submitted, Part I). On vertical profiles, Kd values tend to be minimum at the surface. Non-linear variations are then observed until 400 m depth, below which Kd values increase with depth.

Particulate to dissolved concentration ratios Kd' (PREE/DREE) compared to Kd values highlight that the PREE/DREE ratio are barely representative of the REE affinity for particles, at least close to the margins where strong lithogenic inputs occur, and at the surface where organic matter is produced. In these areas, the observed high ratios are due to elevated particle concentrations. They do not reflect a higher ability of particles to scavenge REE.

The comparison between Kd' and SPM reveals that REE have a stronger affinity for particles in areas where MnO_2 and $Fe(OH)_3$ particulate proportions are the highest. Large proportions of organic matter results in a lower affinity for particles. This work clearly evidences that MnO_2 is the principal actor of REE scavenging in the ocean, for all REE. $Fe(OH)_3$ appears to be the second most important scavenging phase for all REE except Ce. Rather than their absolute concentrations, the relative proportions of these phases play a role in REE scavenging.

Finally, a Kd parametrization in function of the fractions of particulate phases shows a good fit between observed and predicted Kd values. In this parametrization, the highest contributions to Kd values are from MnO_2, $Fe(OH)_3$ and lithogenic proportions. The organic matter, calcium carbonate and opal contributions to Kd value are far less important.

This data set could be used in future works on Nd and REE cycle modeling. We indeed show that the Kd values parametrized in current models are lower than those we calculated using our

data here. We advocate that it is necessary to consider MnO_2 and $Fe(OH)_3$ abundances in particles to better constrain the REE scavenging by particles. A Kd parametrization using only organic matter, calcium carbonate, opal and dust concentrations as done earlier does not correctly represent Kd.

Although we generated the largest data set ever produced, more Kd data are needed to better constrain REE cycle models and the relative effect of the different phases on REE scavenging. For example, the potential link between HREE and silica could not be explored from this data set and remains thus elusive, and the absence of data at depth prevents exploring the effects of particle composition on reversible scavenging.

Acknowledgements

We are thankful to the captain, Gilles Ferrand, and crew of the R/V Pourquoi Pas? for their help during the GEOVIDE mission. Geraldine Sarthou and Pascale Lherminier, PIs of GEOVIDE, are acknowledged for her serene management of this long cruise. We would like to give special thanks to Pierre Branellec, Floriane Desprez de Gésincourt, Michel Hamon, Catherine Kermabon, Philippe Le Bot, Stéphane Leizour, Olivier Ménage, Fabien Pérault, and Emmanuel de Saint Léger for their technical expertise and to Catherine Schmechtig for the GEOVIDE database management. We also thank the trace metal clean sampling team.

We thank Aurelie Marquet, Camille Duquenoy, and Jerome Chmeleff for making the (sometimes capricious) HR-ICP-MS operational.

Financial support.

This research has been supported by the French National Research Agency (grant ANR-13-BS06-0014, ANR-12-PDOC-0025-01), the French National Centre for Scientific Research (grant CNRS-LEFE-CYBER), the LabexMER (grant ANR-10-LABX-19), and Ifremer. It was supported in the logistics by DT-INSU and GENAVIR.

Data availability

All the produced data are included in the manuscript and in a separate file.

Appendix A. Supplementary material

The supplementary material contains information about

1. suspended particulate matter: concentrations and abundance of the different phases
2. partition coefficient data for the REE along the GEOVIDE transect, from the surface to 1500 m
3. a comparison with SPM and Kd from the literature
4. matrixes of correlation for Ce, Nd and Yb with the different particulate phases, with the associated errors.

References

Addinsoft (2022) XLSTAT statistical and data analysis solution.

Akagi T. (2013) Rare earth element (REE)–silicic acid complexes in seawater to explain the incorporation of REEs in opal and the "leftover" REEs in surface water: New interpretation of dissolved REE distribution profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **113**, 174–192.

Akagi T., Fu F., Hongo Y. and Takahashi K. (2011) Composition of rare earth elements in settling particles collected in the highly productive North Pacific Ocean and Bering Sea: Implications for siliceous-matter dissolution kinetics and formation of two REE-enriched phases. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 4857–4876.

Anderson R. F. (2003) 6.09 - Chemical Tracers of Particle Transport. In *Treatise on Geochemistry* (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian). Pergamon, Oxford. pp. 247–273.

Anderson R. F., Bacon M. P. and Brewer P. G. (1983) Removal of 230Th and 231Pa at ocean margins. *Earth Planet. Sci. Lett.* **66**, 73–90.

Anderson, R.F., and G.M. Henderson. 2005. Program update: GEOTRACES—A Global study of the marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Oceanography* 18(3):76–79, https://doi.org/10.5670/oceanog.2005.31.Arsouze T., Dutay J.-C., Lacan F. and Jeandel C. (2009) Reconstructing the Nd oceanic cycle using a coupled dynamical – biogeochemical model. *Biogeosciences* **6**, 2829–2846.

Ayache M., Dutay J.-C., Arsouze T., Révillon S., Beuvier J. and Jeandel C. (2016) High-resolution neodymium characterization along the Mediterranean margins and modelling of <i>ε</i>_{Nd} distribution in the Mediterranean basins. *Biogeosciences* **13**, 5259–5276.

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

Bau M. (1999) Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 67–77.

Bau M. and Dulski P. (1996) Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Res.* **79**, 37–55.

Bau M. and Koschinsky A. (2009) Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochem. J.* **43**, 37–47.

Bau M., Koschinsky A., Dulski P. and Hein J. R. (1996) Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1709–1725.

Bayon G., Lemaitre N., Barrat J.-A., Wang X., Feng D. and Duperron S. (2020) Microbial utilization of rare earth elements at cold seeps related to aerobic methane oxidation. *Chem. Geol.* **555**, 119832.

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

Bruland K. W. and Lohan M. C. (2003) 6.02 - Controls of Trace Metals in Seawater. In *Treatise on Geochemistry* (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian). Pergamon, Oxford. pp. 23–47.

Bruland K. W. and Lohan M. C. (2006) 6.02 Controls of Trace Metals in Seawater. , 25.

Burnett W. C., Dulaiova H., Stringer C. and Peterson R. (2006) Submarine Groundwater Discharge: Its Measurement and Influence on the Coastal Zone. *J. Coast. Res.*, 4.

Byrne R. H. and Kim K.-H. (1990) Rare earth element scavenging in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2645–2656.

Chase Z., Anderson R. F., Fleisher M. Q. and 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.* **204**, 215–229.

De Carlo E. H., Wen X.-Y. and Irving M. (1997) The Influence of Redox Reactions on the Uptake of Dissolved Ce by Suspended Fe and Mn Oxide Particles. *Aquat. Geochem.* **3**, 357–389.

Duce R. A., Liss P. S., Merrill J. T., Atlas E. L., Buat-Menard P., Hicks B. B., Miller J. M., Prospero J. M., Arimoto R., Church T. M., Ellis W., Galloway J. N., Hansen L., Jickells T. D., Knap A. H., Reinhardt K. H., Schneider B., Soudine A., Tokos J. J., Tsunogai S., Wollast R. and Zhou M. (1991) The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles* **5**, 193–259.

Elderfield H. (1988) The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **A**, 105–126.

Garcia-Solsona E., Jeandel, Catherine, Labatut, Marie, Lacan, François, Vance, Derek, Chavagnac, Valérie, and Pradoux, Catherine (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.

Goldberg E. D. (1954) Marine Geochemistry 1. Chemical Scavengers of the Sea. *J. Geol.* **62**, 249–265.

Gourain A., Planquette H., Cheize M., Lemaitre N., Menzel Barraqueta J.-L., Shelley R., Lherminier P. and Sarthou G. (2019) Inputs and processes affecting the distribution of particulate iron in the North Atlantic along the GEOVIDE (GEOTRACES GA01) section. *Biogeosciences* **16**, 1563–1582.

Grenier M., Garcia-Solsona E., Lemaitre N., Trull T. W., Bouvier V., Nonnotte P., van Beek P., Souhaut M., Lacan F. and Jeandel C. (2018) Differentiating Lithogenic Supplies, Water Mass Transport, and Biological Processes On and Off the Kerguelen Plateau Using Rare Earth Element Concentrations and Neodymium Isotopic Compositions. *Front. Mar. Sci.* **5**, 426.

Gu S., Liu Z., Jahn A., Rempfer J., Zhang J. and Joos F. (2017) Neodymium isotopes in the ocean model of the Community Earth System Model (CESM1.3). *Geosci. Model Dev. Discuss.* **2017**, 1–41.

Henderson G. M., Anderson R. F., Adkins J., Andersson P., Boyle E. A., Cutter G., de Baar H., Eisenhauer A., Frank M., Francois R., Orians K., Gamo T., German C., Jenkins W., Moffett J., Jeandel C., Jickells T., Krishnaswami S., Mackey D., Measures C. I., Moore J. K., Oschlies A., Pollard R., van der Loeff M. R., Schlitzer R., Sharma M., von Damm K., Zhang J., Masque P. and Grp S. W. (2007) GEOTRACES - An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Chem. ERDE-Geochem.* **67**, 85–131.

Jeandel C., Bishop J. K. and Zindler A. (1995) Exchange of neodymium and its isotopes between seawater and small and large particles in the Sargasso Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 535–547.

Jeandel C., Loeff M. R. van der, Lam P. J., Roy-Barman M., Sherrell R. M., Sven Kretschmer, Chris German, and Frank Dehairs (2015) What did we learn about ocean particle dynamics in the GEOSECS–JGOFS era? *Prog. Oceanogr.*

Jeandel C. and Oelkers E. H. (2015) The influence of terrigenous particulate material dissolution on ocean chemistry and global element cycles. *Chem. Geol.* **395**, 50–66.

Jeandel C., Thouron D. and Fieux M. (1998) Concentrations and isotopic compositions of neodymium in the eastern Indian Ocean and Indonesian straits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2597–2607.

Jickells T. D., Baker A. R. and Chance R. (2016) Atmospheric transport of trace elements and nutrients to the oceans. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **374**, 20150286.

Koeppenkastrop D. and De Carlo E. H. (1992) Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach. *Chem. Geol.* **95**, 251–263.

Koeppenkastrop D. and De Carlo E. H. (1993) Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1796–1802.

Kuss J., Garbe-Schönberg C.-D. and Kremling K. (2001) Rare earth elements in suspended particulate material of North Atlantic surface waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 187–199.

Labatut M., Lacan F., Pradoux C., Chmeleff J., Radic A., Murray J. W., Poitrasson F., Johansen A. M. and Thil F. (2014) Iron sources and dissolved-particulate interactions in the seawater of the Western Equatorial Pacific, iron isotope perspectives. *Glob. Biogeochem. Cycles* **28**, 1044–1065.

Lacan F. and Jeandel C. (2001) Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Paci¢c Ocean using neodymium isotopic compositions and Rare Earth Element patterns. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 497–512.

Lagarde M., Lemaitre N., Planquette H., Grenier M., Belhadj M., Lherminier P. and Jeandel C. (2020a) Particulate rare earth element behavior in the North Atlantic (GEOVIDE cruise). *Biogeosciences* **17**, 5539–5561.

Lagarde M., Lemaitre N., Planquette H., Grenier M., Belhadj M., Lherminier P. and Jeandel C. (2020b) Particulate rare earth element behavior in the North Atlantic (GEOVIDE cruise). *Biogeosciences* **17**, 5539–5561.

Lal D. (1977) The Oceanic Microcosm of Particles. **198**, 13.

Lam P. J. and Marchal O. (2015) Insights into Particle Cycling from Thorium and Particle Data. *Annu. Rev. Mar. Sci.* **7**, 159–184.

Lam P. J., Twining B. S., Jeandel C., Roychoudhury A., Resing J. A., Santschi P. H. and Anderson R. F. (2015) Methods for analyzing the concentration and speciation of major and trace elements in marine particles. *Prog. Oceanogr.* **133**, 32–42.

Lemaitre N., Planquette H., Sarthou G., Jacquet S., García-Ibáñez M. I., Gourain A., Cheize M., Monin L., André L., Laha P., Terryn H. and Dehairs F. (2018) Particulate barium tracing of significant mesopelagic carbon remineralisation in the North Atlantic. *Biogeosciences* **15**, 2289–2307.

Libes S. (2009) *Introduction to Marine Biogeochemistry*., Academic Press.

Meyer A. C. S., Grundle D. and Cullen J. T. (2021) Selective uptake of rare earth elements in marine systems as an indicator of and control on aerobic bacterial methanotrophy. *Earth Planet. Sci. Lett.* **558**, 116756.

Moffett J. W. (1990) Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature* **345**, 421–423.

Moffett J. W. (1994) The relationship between cerium and manganese oxidation in the marine environment. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 1309–1318.

Moore C. M., Mills M. M., Arrigo K. R., Berman-Frank I., Bopp L., Boyd P. W., Galbraith E. D., Geider R. J., Guieu C., Jaccard S. L., Jickells T. D., La Roche J., Lenton T. M., Mahowald N. M., Marañón E., Marinov I., Moore J. K., Nakatsuka T., Oschlies A., Saito M. A., Thingstad T. F., Tsuda A. and Ulloa O. (2013) Processes and patterns of oceanic nutrient limitation. *Nat. Geosci.* **6**, 701–710.

Moore W. S. (1996) Large groundwater inputs to coastal waters revealed by 226Ra enrichments. *Nature* **380**, 612–614.

Ohta A. and Kawabe I. (2001) REE(III) adsorption onto Mn dioxide (□-MnO2) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by □-MnO2. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 695–703.

Palmer M. R. (1985) Rare earth elements in foraminifera tests. *Earth Planet. Sci. Lett.* **73**, 285–298.

Palmer M. R. and Elderfield H. (1986) Rare earth elements and neodymium isotopes in ferromanganese oxide coatings of Cenozoic foraminifera from the Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 409–417.

Planquette H., Statham P. J., Fones G. R., Charette M. A., Moore C. M., Salter I., Nédélec F. H., Taylor S. L., French M., Baker A. R., Mahowald N. and Jickells T. D. (2007) Dissolved iron in the vicinity of the Crozet Islands, Southern Ocean. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **54**, 1999–2019.

Pollard R., Sanders R., Lucas M. and Statham P. (2007) The Crozet Natural Iron Bloom and Export Experiment (CROZEX). *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **54**, 1905–1914.

Rempfer J., Stocker T. F., Joos F., Dutay J.-C. and Siddall M. (2011) Modelling Nd-isotopes with a coarse resolution ocean circulation model: Sensitivities to model parameters and source/sink distributions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 5927–5950.

Roy-Barman M. and Jeandel C. (2016) *Marine Geochemistry: Ocean Circulation, Carbon Cycle and Climate Change*., Oxford University Press, Oxford.

Roy-Barman M., Jeandel C., Souhaut M., Loeff M. R. van der, Voege I., Leblond N. and Freydier R. (2005) The influence of particle composition on thorium scavenging in the NE Atlantic ocean (POMME experiment). *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**, 681–693.

Roy-Barman M., Lemaître C., Ayrault S., Jeandel C., Souhaut M. and Miquel J.-C. (2009) The influence of particle composition on Thorium scavenging in the Mediterranean Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* **286**, 526–534.

Sarmiento J. L. and Gruber N. (2006) Carbon cycle. In *Ocean Biogeochemical dynamics* pp. 318–391.

Sarthou G., Lherminier P., Achterberg E. P., Alonso-Pérez F., Bucciarelli E., Boutorh J., Bouvier V., Boyle E. A., Branellec P., Carracedo L. I., Casacuberta N., Castrillejo M., Cheize M., Contreira Pereira L., Cossa D., Daniault N., De Saint-Léger E., Dehairs F., Deng F., Desprez de Gésincourt F., Devesa J., Foliot L., Fonseca-Batista D., Gallinari M., García-Ibáñez M. I., Gourain A., Grossteffan E., Hamon M., Heimbürger L. E., Henderson G. M., Jeandel C., Kermabon C., Lacan F., Le Bot P., Le Goff M., Le Roy E., Lefèbvre A., Leizour S., Lemaitre N., Masqué P., Ménage O., Menzel Barraqueta J.-L., Mercier H., Perault F., Pérez F. F., Planquette H. F., Planchon F., Roukaerts A., Sanial V., Sauzède R., Schmechtig C., Shelley R. U., Stewart G., Sutton J. N., Tang Y., Tisnérat-Laborde N., Tonnard M., Tréguer P., van Beek P., Zurbrick C. M. and Zunino P. (2018) Introduction to the French GEOTRACES North Atlantic Transect (GA01): GEOVIDE cruise. *Biogeosciences* **15**, 7097–7109.

Schijf J., Christenson E. A. and Byrne R. H. (2015) YREE scavenging in seawater: A new look at an old model. *Mar. Chem.* **177**, 460–471.

Shiller A. M., Chan E. W., Joung D. J., Redmond M. C. and Kessler J. D. (2017) Light rare earth element depletion during Deepwater Horizon blowout methanotrophy. *Sci. Rep.* **7**, 10389.

Sholkovitz E. R., Elderfield H., Szymczak R. and Casey K. (1999) Island weathering: river sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Mar. Chem.* **68**, 39–57.

Sholkovitz E. R., Landing W. M. and Lewis B. L. (1994) Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1567–1579.

Siddall M., Khatiwala S., van de Flierdt T., Jones K., Goldstein S. L., Hemming S. and Anderson R. F. (2008) Towards explaining the Nd paradox using reversible scavenging in an ocean general circulation model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **274**, 448–461.

Stichel T., Kretschmer S., Geibert W., Lambelet M., Plancherel Y., Rutgers van der Loeff M. and van de Flierdt T. (2020) Particle–Seawater Interaction of Neodymium in the North Atlantic. *ACS Earth Space Chem.* **4**, 1700–1717.

Tachikawa K., Jeandel C. and Roy-Barman M. (1999a) A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs. *Earth Planet. Sci. Lett.* **170**, 433–446.

Tachikawa K., Jeandel C., Vangriesheim A. and Dupré B. (1999b) Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in suspended particles of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site). *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* **46**, 733–755.

Tagliabue A., Buck K. N., Sofen L. E., Twining B. S., Aumont O., Boyd P. W., Caprara S., Homoky W. B., Johnson R., König D., Ohnemus D. C., Sohst B. and Sedwick P. (2023) Authigenic mineral phases as a driver of the upper-ocean iron cycle. *Nature* **620**, 104–109.

Turekian K. K. (1977) The fate of metals in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 1139–1144.

Zoll A. M. and Schijf J. (2012) A surface complexation model of YREE sorption on Ulva lactuca in 0.05–5.0M NaCl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **97**, 183–199.

Rare Earth elements in the North Atlantic, part II: partition coefficients

Lagarde Marion[a,1], Pham Viet Quoc[b] , Lemaitre, Nolwenn[a,2], Belhadj Moustafa[a,3] and Jeandel Catherine[a,4]

a LEGOS, University of Toulouse, CNRS, CNES, IRD, UPS, 14 avenue Edouard Belin, Toulouse, 31400, France.

1 marion.lagarde@legos.obs-mip.fr (corresponding author)
2 nolwenn.lemaitre@legos.obs-mip.fr
3 moustafa.belhadj@legos.obs-mip.fr
4 catherine.jeandel@legos.obs-mip.fr

b b Institute of Environmental Technology, 18 Hoàng Quốc Việt street, Cầu Giấy, Hanoi, Vietnam. viet.pham@legos.obs-mip.fr

keywords: Rare earth elements; dissolved particulate exchanges; partition coefficients; suspended particle mass; manganese oxides; iron hydroxides; GEOTRACES; GEOVIDE

APPENDIX A: Supplementary material

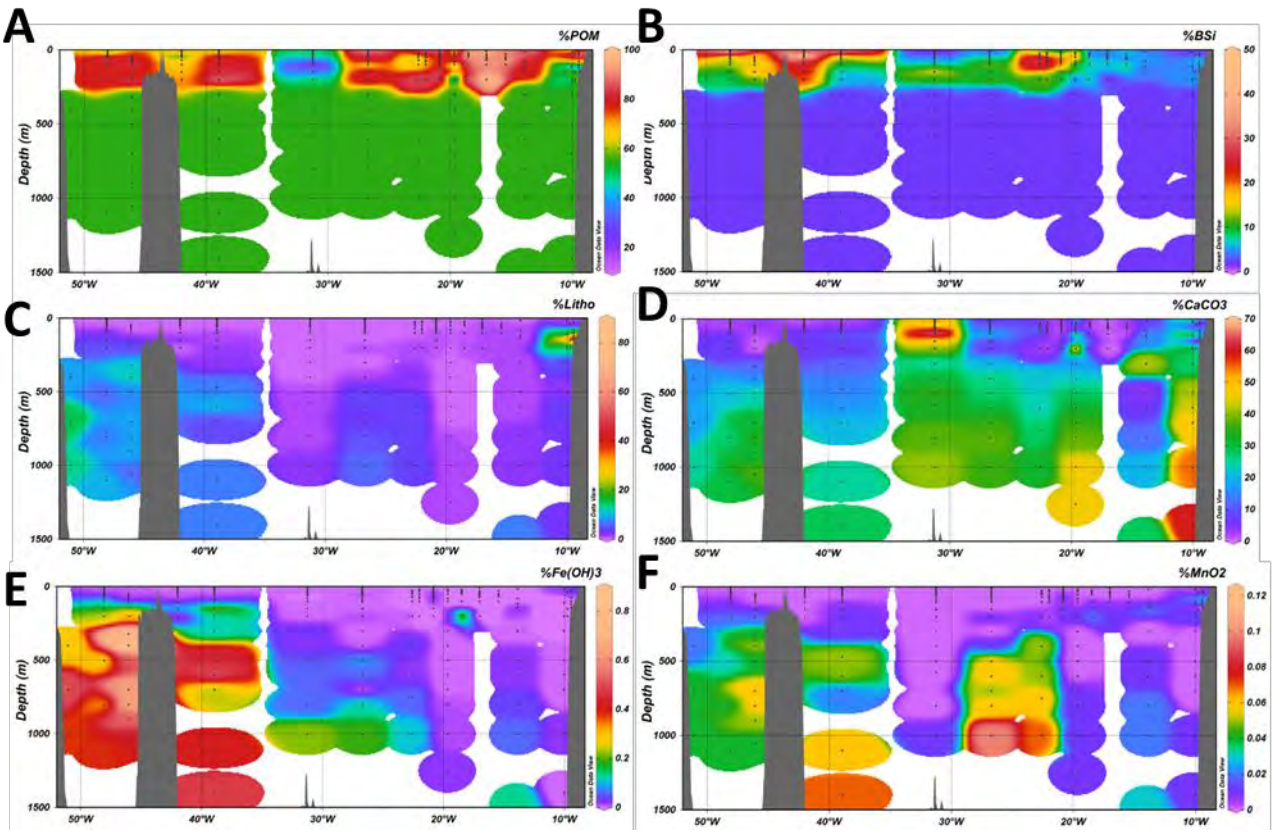


Figure S1: Relative contributions of the main particulate phases to the SPM: **A.** Particulate organic matter (POM) **B.** Biogenic silica **C.** Lithogenic component **D.** Calcium carbonate **E.** Fe hydroxides and **F.** Mn oxides

Table S1: Suspended particle mass (SPM) values along the GEOVIDE transect (µg.L^{-1})

Station	longitude	latitude	Depth [m]	$CaCO_3$	Opal	POM	LITHO	$Fe(OH)_3$	MnO_2	SPM
1	-10.036	40.333	16	86.74	3.97	112.87	1.18	0.003	0.002	204.76
1			110	58.87	3.72	45.13	3.45	0.013	0.014	111.20
1			200	53.87	3.32	27.94	10.30	0.015	0.013	95.46
1			300	85.80	19.96	184.27	13.39	0.009	0.009	303.44
1			499	151.23	13.70	189.90	6.03	0.000	0.001	360.86
1			597	101.76	5.61	115.14	8.84	0.002	0.005	231.36
1			700	96.17	1.96	93.94	6.80	0.007	0.007	198.88
1			1001	120.61	0.00	90.36	6.52	0.035	0.012	217.54
1			1400	62.20	0.00	37.32	3.58	0.000	0.006	103.09
2	-9.460	40.333	25	0.00	4.89	145.34	2.26	0.124	0.015	152.63
2			35	0.79	5.49	151.67	2.11	0.032	0.013	160.10
2			77	5.67	5.69	54.24	7.30	0.032	0.019	72.95
2			100	12.73	3.86	38.62	10.30	0.000	0.019	65.51
2			120	11.65	4.41	31.40	26.26	0.000	0.024	73.67
4	-9.767	40.333	36	22.07	4.24	147.17	1.28	0.000	0.001	174.75
4			150	1.93	3.21	40.96	5.32	0.000	0.011	51.41
4			199	0.91	4.18	45.81	7.70	0.000	0.011	58.59
11	-12.219	40.333	15	0.00	1.38	147.15	2.16	0.000	0.002	150.67
11			25	6.68	1.58	165.04	1.03	0.000	0.002	174.29
11			54	11.61	4.40	106.66	0.07	0.000	0.001	122.74
11			75	12.62	4.47	71.29	0.61	0.000	0.003	88.99
11			84	0.45	1.69	52.98	0.61	0.000	0.003	55.72
11			100	5.43	2.41	44.43	0.51	0.000	0.006	52.77
11			200	0.00	2.26	42.91	0.53	0.000	0.007	45.70
13	-13.888	41.383	15	26.10	12.60	243.84	0.53	0.000	0.005	283.05
13			80	15.12	5.53	94.42	1.20	0.000	0.005	116.24
13			116	13.57	3.19	64.23	0.57	0.007	0.010	81.57
13			140	11.38	2.73	55.52	0.65	0.014	0.011	70.31
13			300	15.47	150.05	415.01	0.89	0.008	0.010	581.44
13			500	5.82	39.95	114.90	1.14	0.032	0.018	161.87
13			600	8.19	25.66	75.04	1.29	0.021	0.013	110.22
13			798	8.80	13.42	41.57	1.59	0.026	0.010	65.42
13			1000	7.49	6.53	22.13	0.73	0.021	0.008	36.91
13			1500	6.02	2.28	11.40	1.58	0.028	0.007	21.31
15	-15.461	42.581	30	5.85	13.03	177.39	0.95	0.000	0.007	197.19
15			50	6.82	10.70	148.22	0.87	0.000	0.003	166.56
15			60	5.50	5.76	142.18	0.83	0.000	0.003	154.24
15			66	0.47	5.65	120.66	1.06	0.000	0.006	127.84
15			101	0.00	6.30	65.52	0.66	0.000	0.007	72.47
17	-17.032	43.780	10	2.83	11.61	186.41	0.99	0.000	0.006	201.79
17			30	0.00	5.81	127.76	1.18	0.000	0.006	134.74
17			40	0.00	2.72	110.15	0.70	0.000	0.004	113.55
17			50	0.00	4.21	95.90	0.70	0.000	0.004	100.79
17			60	3.88	5.07	64.77	0.89	0.000	0.002	74.58
17			69	0.00	6.18	71.24	0.59	0.000	0.001	77.99
17			100	0.00	4.43	66.58	0.56	0.000	0.004	71.54
17			200	0.00	2.23	95.30	0.74	0.000	0.005	98.25
19	-18.505	45.051	20	0.00	8.62	247.68	0.32	0.000	0.003	256.60
19			29	0.00	6.19	209.04	0.30	0.000	0.003	215.52
19			39	5.51	5.69	116.69	0.24	0.000	0.003	128.12
19			50	0.00	4.96	104.08	0.33	0.000	0.003	109.36
19			100	0.68	4.65	69.52	0.54	0.000	0.006	75.40
21	-19.672	46.544	18	302.20	36.10	405.72	0.59	0.000	0.014	744.58
21			100	97.52	7.82	69.61	0.68	0.000	0.003	175.60
21			200	75.37	4.66	48.20	0.57	0.000	0.010	128.81
21			300	117.80	45.02	520.75	0.60	0.000	0.011	684.19
21			400	85.16	19.09	263.45	0.60	0.000	0.005	368.30
21			499	64.46	8.75	156.67	0.48	0.000	0.006	230.36
21			600	89.95	6.64	181.24	0.67	0.000	0.009	278.51
21			700	73.79	2.02	128.40	0.82	0.008	0.011	205.05
21			799	52.36	0.00	80.66	0.78	0.010	0.013	133.29
21			1000	52.81	0.00	65.89	0.71	0.016	0.010	115.71
21			1250	44.74	0.00	52.16	0.78	0.018	0.010	97.70
23	-20.848	48.039	9	0.00	22.03	530.43	2.23	0.014	0.008	554.71
23			15	11.32	15.04	476.25	2.90	0.000	0.009	505.49
23			25	6.61	38.11	328.08	4.53	0.000	0.015	377.30
23			34	2.35	41.95	167.24	0.73	0.074	0.011	212.36
23			44	8.08	29.54	143.83	0.63	0.036	0.010	182.13
23			54	3.99	24.91	109.91	0.63	0.041	0.009	139.50
23			66	0.14	33.56	102.76	0.61	0.033	0.010	137.10
23			75	0.00	25.55	84.27	0.67	0.033	0.010	110.53
23			84	0.00	22.22	96.76	0.62	0.041	0.009	119.65
23			100	0.00	12.56	59.85	0.54	0.013	0.010	72.98
23			150	0.00	8.01	76.74	0.44	0.000	0.009	85.19
23			200	1.80	5.18	50.76	0.44	0.000	0.008	58.17

Table S1: end

Station	longitude	latitude	Depth [m]	$CaCO_3$	Opal	POM	LITHO	$Fe(OH)_3$	MnO_2	SPM
25	-22.017	49.529	20	2.43	35.53	380.30	0.55	0.000	0.014	418.83
25			30	0.00	35.67	346.53	0.63	0.000	0.012	382.83
25			50	0.32	30.17	81.83	0.53	0.000	0.002	112.82
25			70	1.88	32.07	71.58	0.53	0.000	0.002	106.05
25			80	0.00	29.61	85.16	0.53	0.000	0.002	115.29
25			101	0.00	21.29	54.16	0.59	0.000	0.002	76.03
25			200	0.34	7.69	49.12	0.36	0.000	0.003	57.50
26	-22.605	50.278	25	46.88	36.13	456.74	0.50	0.007	0.009	540.27
26			50	72.83	80.13	135.71	0.33	0.000	0.004	289.00
26			70	26.83	51.33	80.34	0.14	0.000	0.003	158.64
26			100	12.34	18.41	54.46	0.10	0.005	0.000	85.32
26			200	3.89	7.84	69.66	0.53	0.004	0.006	81.93
26			400	4.45	0.00	15.63	0.44	0.005	0.010	19.98
26			600	5.43	0.00	16.00	0.85	0.005	0.011	22.30
26			750	5.86	0.00	14.51	0.87	0.013	0.013	21.26
26			1000	4.95	0.00	9.87	0.66	0.018	0.011	15.51
32	-26.730	55.515	25	110.10	13.71	444.15	0.24	0.010	0.005	568.22
32			45	37.93	8.88	132.02	0.16	0.009	0.003	179.01
32			100	24.88	15.00	63.81	0.35	0.001	0.002	104.05
32			150	7.29	8.78	76.33	0.42	0.003	0.003	92.84
32			200	6.11	8.25	57.88	0.46	0.005	0.007	72.71
32			300	7.46	0.95	28.12	0.00	0.001	0.000	36.53
32			401	8.28	0.39	23.48	0.31	0.000	0.004	32.45
32			500	5.92	0.00	15.17	0.96	0.017	0.014	22.04
32			600	6.63	0.00	13.93	0.88	0.013	0.012	21.13
32			700	8.73	0.00	15.38	0.84	0.000	0.012	24.23
32			800	8.88	0.00	14.27	1.09	0.031	0.014	23.26
32			1000	5.42	0.00	8.69	0.88	0.029	0.015	15.04
38	-31.266	58.843	10	1481.24	7.29	230.50	0.13	0.016	0.003	1719.16
38			60	430.21	12.95	68.43	0.20	0.008	0.003	511.82
38			100	138.01	21.06	48.41	0.36	0.003	0.002	207.84
38			200	45.24	11.74	57.75	0.28	0.002	0.001	115.01
38			300	54.40	0.00	168.90	1.05	0.073	0.004	221.33
38			400	57.02	0.00	133.37	0.70	0.038	0.003	185.94
38			500	57.50	0.00	110.94	1.02	0.084	0.006	162.72
38			575	64.10	0.00	126.97	1.34	0.106	0.008	192.53
38			800	62.18	0.00	98.14	1.28	0.095	0.007	161.70
38			1000	71.56	0.00	100.94	3.75	0.391	0.019	176.66
44	-38.954	59.620	20	31.40	210.76	362.41	1.16	0.027	0.033	605.79
44			100	7.11	4.14	48.94	0.97	0.063	0.007	61.23
44			150	5.29	3.26	51.29	0.82	0.140	0.005	60.80
44			200	2.92	2.34	44.99	0.88	0.062	0.006	51.20
44			300	5.52	0.00	40.50	0.97	0.057	0.006	46.50
44			470	3.79	0.00	20.20	1.83	0.114	0.014	25.13
44			600	1.88	0.00	8.22	1.08	0.054	0.006	10.72
44			700	4.27	0.00	14.92	0.81	0.045	0.005	20.06
44			1100	4.31	0.00	11.75	1.23	0.073	0.011	17.37
44			1400	4.67	0.00	10.36	1.06	0.078	0.011	16.18
60	-42.013	59.800	17	18.35	175.81	578.23	0.48	0.000	0.017	772.85
60			40	13.36	187.69	206.18	0.38	0.034	0.002	407.64
60			100	9.73	33.20	82.83	1.17	0.043	0.002	126.98
60			150	5.38	23.49	62.72	1.52	0.093	0.004	93.21
60			200	5.08	16.13	52.30	0.00	0.004	0.000	73.51
64	-46.083	59.070	55	5.53	19.11	89.60	0.05	0.00	0.001	114.29
64			80	5.65	22.64	89.79	0.29	0.00	0.001	118.37
64			320	4.40	0.58	26.62	4.13	0.270	0.015	36.01
64			400	4.42	0.18	19.24	3.19	0.226	0.014	27.26
64			500	5.53	0.00	14.73	1.65	0.116	0.008	21.91
64			700	4.66	0.00	9.34	1.36	0.098	0.010	15.02
64			800	5.37	0.00	9.56	1.50	0.110	0.010	15.89
64			900	4.80	0.00	8.78	1.36	0.080	0.008	15.02
64			1050	5.17	0.00	7.84	0.90	0.060	0.006	13.97
69	-48.093	55.840	22	45.92	202.53	303.22	1.38	0.025	0.007	553.08
69			40	6.75	17.38	139.14	2.20	0.051	0.009	165.53
69			80	3.04	10.72	69.36	2.92	0.111	0.012	86.16
69			100	8.01	12.23	70.04	2.79	0.126	0.009	93.21
69			150	6.55	7.64	65.51	2.91	0.145	0.009	82.76
69			200	4.35	4.78	46.01	2.71	0.140	0.010	58.00
69			501	5.69	0.00	19.21	1.70	0.073	0.008	26.67
69			801	6.42	0.00	15.25	1.72	0.074	0.008	23.47
69			1100	4.64	0.00	9.41	1.51	0.061	0.007	15.63
77	-51.095	52.990	400	5.49	0.00	26.23	2.97	0.098	0.006	34.80
77			700	3.59	0.00	13.58	2.99	0.104	0.008	20.27
77			1000	4.64	0.00	11.43	2.39	0.071	0.007	18.53

Table S2: Partition coefficient Kd of REE along the GEOVIDE transect

Station	Depth [m]	longitude	latitude	Kd(La)	Kd(Ce)	Kd(Pr)	Kd(Nd)	Kd(Sm)	Kd(Eu)	Kd(Gd)	Kd(Tb)	Kd(Dy)	Kd(Ho)	Kd(Er)	Kd(Tm)	Kd(Yb)	Kd(Lu)
1	20	-10.0359	40.333	2.21E+05	3.12E+05	1.79E+05	1.43E+05	1.46E+05	1.25E+05	8.88E+04	8.97E+04	7.72E+04	6.21E+04	5.20E+04	5.83E+04	6.27E+04	4.05E+04
1	40			5.11E+05	6.38E+05	4.14E+05	3.52E+05	4.19E+05	3.13E+05	2.30E+05	2.28E+05	1.84E+05	1.49E+05	1.30E+05	1.27E+05	1.36E+05	8.01E+04
1	151			6.68E+05	2.72E+06	6.87E+05	5.48E+05	5.80E+05	4.20E+05	2.89E+05	4.75E+05	1.96E+05	1.42E+05	1.24E+05	1.16E+05	1.33E+05	1.01E+05
1	200			1.37E+06	4.01E+06	1.46E+06	1.18E+06	1.03E+06	8.53E+05	5.71E+05	5.15E+05	3.99E+05	2.89E+05	2.51E+05	2.42E+05	2.72E+05	2.23E+05
1	249			5.87E+05	1.47E+06	6.62E+05	4.98E+05	3.71E+05	3.57E+05	2.44E+05	2.15E+05	1.73E+05	1.26E+05	1.01E+05	1.13E+05	1.20E+05	9.71E+04
1	499			4.65E+05	3.69E+06	4.99E+05	4.06E+05	3.98E+05	2.71E+05	1.89E+05	1.72E+05	1.22E+05	8.61E+04	7.09E+04	7.18E+04	7.17E+04	5.68E+04
1	1000			6.68E+05	4.78E+06	6.54E+05	5.15E+05	4.70E+05	4.04E+05	2.31E+05	2.22E+05	1.59E+05	1.15E+05	9.61E+04	9.15E+04	9.18E+04	7.22E+04
13	100	-13.8876	41.383	6.89E+05	2.06E+06	5.29E+05	3.93E+05	3.95E+05	3.49E+05	3.31E+05	2.45E+05	2.10E+05	1.79E+05	1.77E+05	1.89E+05	2.42E+05	2.30E+05
13	250			3.09E+05	3.57E+05	1.24E+05	7.59E+04	3.89E+04	9.19E+04	3.91E+04	3.43E+04	3.15E+04	2.88E+04	3.02E+04	2.86E+04	3.26E+04	2.84E+04
13	850			1.05E+06	1.30E+07	8.59E+05	6.37E+05	6.01E+05	4.93E+05	4.26E+05	3.13E+05	2.40E+05	1.84E+05	1.56E+05	1.59E+05	1.62E+05	1.22E+05
13	1000			1.78E+06	2.49E+07	1.55E+06	1.16E+06	1.06E+06	1.23E+06	7.69E+05	5.73E+05	4.16E+05	3.09E+05	2.96E+05	2.65E+05	2.59E+05	1.95E+05
13	1501			2.86E+06	1.58E+07	2.58E+06	2.02E+06	1.88E+06	1.63E+06	1.50E+06	1.23E+06	7.06E+05	5.20E+05	4.26E+05	4.42E+05	4.49E+05	3.24E+05
21	15	-19.6724	46.544	3.60E+05	2.19E+06	1.44E+05	9.80E+04	9.76E+04	1.18E+05	1.04E+05	9.96E+04	5.35E+04	4.35E+04	4.01E+04	4.65E+04	5.58E+04	5.49E+04
21	40			2.39E+05	8.15E+05	1.65E+05	1.25E+05	1.33E+05	1.31E+05	1.16E+05	0.00E+00	6.82E+04	5.52E+04	5.29E+04	5.57E+04	7.11E+04	6.54E+04
21	100			3.01E+06	1.31E+07	1.67E+06	1.09E+06	2.52E+05	2.24E+05	2.06E+05	1.46E+05	1.04E+05	7.82E+04	6.89E+04	6.96E+04	7.28E+04	5.96E+04
21	150			4.85E+05	3.99E+06	5.15E+05	4.17E+05	3.16E+05	3.79E+05	2.23E+05	1.97E+05	1.39E+05	1.02E+05	8.33E+04	9.15E+04	9.15E+04	7.63E+04
21	150			1.87E+05	1.26E+06	2.34E+05	1.83E+05	2.14E+05	3.12E+05	1.24E+05	1.21E+05	8.84E+04	6.78E+04	5.87E+04	5.44E+04	6.40E+04	4.59E+04
21	300			5.98E+04	5.91E+05	6.87E+04	5.62E+04	5.63E+04	6.77E+04	4.94E+04	3.34E+04	2.58E+04	1.98E+04	1.73E+04	1.59E+04	1.76E+04	1.36E+04
21	400			1.48E+05	8.93E+05	8.39E+04	6.59E+04	7.30E+04	1.05E+05	5.52E+04	3.81E+04	2.91E+04	2.20E+04	1.91E+04	1.85E+04	1.97E+04	1.38E+04
21	500			1.94E+05	1.30E+06	2.05E+05	1.60E+05	1.66E+05	1.99E+05	1.15E+05	1.91E+05	6.55E+04	4.79E+04	4.03E+04	3.97E+04	4.11E+04	3.45E+04
21	600			3.13E+05	2.21E+06	2.48E+05	1.73E+05	1.08E+05	1.17E+05	9.42E+04	7.83E+04	5.16E+04	4.11E+04	3.39E+04	3.53E+04	3.57E+04	2.88E+04
21	800			3.63E+05	5.56E+06	2.81E+05	2.18E+05	2.22E+05	2.65E+05	1.67E+05	1.21E+05	9.58E+04	7.29E+04	6.35E+04	6.47E+04	6.26E+04	5.02E+04
21	1000			5.39E+05	5.25E+06	5.91E+05	4.68E+05	4.58E+05	5.67E+05	3.20E+05	2.36E+05	1.69E+05	1.22E+05	1.02E+05	1.01E+05	9.79E+04	7.75E+04
21	1203			2.96E+05	3.25E+06	3.14E+05	2.40E+05	2.25E+05	2.24E+05	1.83E+05	1.27E+05	1.07E+05	8.20E+04	7.14E+04	7.00E+04	7.47E+04	5.65E+04
26	100	-22.6046	50.278	3.07E+05	4.89E+05	2.70E+05	2.37E+05	2.61E+05	2.39E+05	2.14E+05	1.70E+05	1.30E+05	1.04E+05	8.93E+04	8.92E+04	8.87E+04	7.47E+04
26	100			3.22E+05	5.55E+05	2.90E+05	2.30E+05	2.52E+05	2.50E+05	2.48E+05	1.61E+05	1.25E+05	1.01E+05	8.64E+04	8.70E+04	8.97E+04	7.48E+04
26	744			1.24E+06	1.21E+07	1.41E+06	1.26E+06	1.35E+06	1.42E+06	8.32E+05	8.10E+05	5.85E+05	4.43E+05	3.67E+05	3.59E+05	3.65E+05	2.71E+05
26	1000			1.31E+06	2.25E+07	1.64E+06	1.44E+06	1.60E+06	2.01E+06	9.97E+05	9.28E+05	6.86E+05	5.13E+05	4.32E+05	3.99E+05	3.94E+05	2.72E+05
32	20	-26.73	55.515	3.04E+05	4.07E+05	2.24E+05	1.90E+05	2.05E+05	1.78E+05	1.37E+05	1.32E+05	1.08E+05	8.56E+04	7.82E+04	8.00E+04	8.82E+04	8.09E+04
32	380			7.21E+05	4.61E+06	6.62E+05	5.49E+05	5.75E+05	5.79E+05	4.78E+05	4.54E+05	2.96E+05	2.25E+05	1.94E+05	1.81E+05	1.79E+05	1.24E+05
32	450			1.01E+06	1.50E+07	1.20E+06	1.00E+06	1.12E+06	1.15E+06	8.66E+05	7.08E+05	4.83E+05	3.65E+05	3.09E+05	2.91E+05	2.93E+05	2.14E+05
32	850			1.05E+06	1.45E+07	1.21E+06	9.96E+05	1.00E+06	1.28E+06	6.73E+05	6.25E+05	4.69E+05	3.35E+05	2.81E+05	2.53E+05	2.64E+05	1.98E+05
32	1000			1.49E+06	1.85E+07	1.82E+06	1.59E+06	1.38E+06	1.59E+06	1.08E+06	1.28E+06	7.53E+05	5.67E+05	4.69E+05	4.47E+05	4.48E+05	2.88E+05
38	60	-31.2661	58.843	4.87E+04	8.63E+04	5.55E+04	4.85E+04	5.29E+04	4.24E+04	3.09E+04	2.53E+04	2.10E+04	1.46E+04	1.16E+04	1.17E+04	1.05E+04	6.08E+03
38	110			8.52E+04	2.15E+06	8.05E+04	6.71E+04	7.10E+04	6.48E+04	4.81E+04	4.11E+04	3.25E+04	2.52E+04	2.14E+04	2.06E+04	2.05E+04	1.27E+04
38	300			1.71E+05	7.59E+05	1.30E+05	1.15E+05	1.26E+05	1.83E+05	8.23E+04	8.10E+04	5.93E+04	4.36E+04	3.89E+04	3.62E+04	3.62E+04	2.48E+04
38	650			3.31E+05	3.08E+06	3.14E+05	2.78E+05	2.91E+05	3.74E+05	1.95E+05	1.97E+05	1.45E+05	1.03E+05	8.80E+04	8.10E+04	8.01E+04	5.88E+04
38	850			6.33E+05	7.07E+06	5.45E+05	4.22E+05	2.71E+05	2.59E+05	1.78E+05	2.17E+05	1.25E+05	9.03E+04	7.54E+04	6.53E+04	6.52E+04	4.68E+04
38	1000			2.14E+05	1.43E+06	3.14E+05	2.86E+05	3.14E+05	3.15E+05	2.18E+05	2.14E+05	1.57E+05	1.12E+05	9.50E+04	8.52E+04	8.42E+04	6.14E+04
44	150	-38.954	59.62		2.45E+06	4.02E+05	2.73E+05	2.45E+05	4.66E+05	1.68E+05	1.39E+05	1.13E+05	8.57E+04	7.57E+04	7.18E+04	7.73E+04	4.80E+04
44	150				1.31E+07	5.80E+05	3.58E+05	2.68E+05	3.34E+05	2.01E+05	0.00E+00	1.29E+05	9.85E+04	8.91E+04	9.06E+04	8.73E+04	6.04E+04
44	300			7.28E+05	4.33E+06	6.08E+05	4.84E+05	5.26E+05	5.46E+05	3.32E+05	3.22E+05	2.29E+05	1.69E+05	1.45E+05	1.31E+05	1.34E+05	8.52E+04
44	600				1.98E+07	2.90E+06	2.30E+06	2.35E+06	2.05E+06	1.49E+06	1.51E+06	8.57E+05	5.84E+05	4.78E+05	4.49E+05	4.49E+05	2.63E+05
44	1100				1.75E+07	1.88E+06	1.40E+06	1.43E+06	1.08E+06	9.64E+05	9.52E+05	5.91E+05	4.28E+05	3.69E+05	3.35E+05	3.50E+05	1.83E+05
44	1400			3.04E+06	2.47E+07	2.30E+06	1.88E+06	2.01E+06	3.34E+06	1.24E+06	1.09E+06	8.15E+05	6.20E+05	4.89E+05	4.59E+05	4.40E+05	2.66E+05
60	100	-42.013	59.8	2.90E+05	1.31E+06	2.47E+05	1.99E+05	2.06E+05	1.97E+05	1.34E+05	1.69E+05	9.43E+04	6.83E+04	5.77E+04	5.93E+04	6.54E+04	5.16E+04
60	180			7.26E+05	3.12E+06	6.73E+05	5.40E+05	5.45E+05	5.12E+05	3.28E+05	2.86E+05	2.20E+05	1.59E+05	1.36E+05	1.22E+05	1.29E+05	9.05E+04
64	97	-46.083	59.07	2.55E+06	8.04E+06	6.15E+05	4.33E+05	1.72E+05	1.57E+05	1.30E+05	1.06E+05	8.05E+04	5.98E+04	5.33E+04	4.77E+04	5.39E+04	2.99E+04
64	195			1.55E+06	7.11E+06	1.10E+06	9.26E+05	9.78E+05	8.91E+05	5.84E+05	6.69E+05	4.06E+05	3.07E+05	2.51E+05	2.44E+05	2.39E+05	1.83E+05
64	345			4.76E+06	1.26E+07	1.63E+06	1.40E+06	1.32E+06	1.39E+06	9.05E+05	7.01E+05	5.47E+05	4.09E+05	3.58E+05	3.47E+05	3.41E+05	2.25E+05
64	444			6.20E+06	1.65E+07	2.58E+06	2.15E+06	2.12E+06	2.02E+06	1.29E+06	9.97E+05	7.39E+05	5.48E+05	4.71E+05	4.44E+05	4.42E+05	2.84E+05
64	642			4.00E+06	1.71E+07	1.77E+06	1.36E+06	9.48E+05	1.39E+06	9.42E+05	7.64E+05	5.89E+05	4.52E+05	3.74E+05	3.56E+05	3.42E+05	1.84E+05
64	889			4.92E+06	1.69E+07	2.54E+06	2.03E+06	2.05E+06	2.03E+06	1.31E+06	1.10E+06	8.66E+05	6.15E+05	5.13E+05	4.70E+05	4.70E+05	2.91E+05
69	45	-48.093	55.84		5.67E+05	1.25E+05	1.01E+05	1.04E+05	9.54E+04	6.71E+04	5.81E+04	4.90E+04	3.59E+04	3.38E+04	3.05E+04	3.79E+04	2.71E+04
69	80			7.48E+05	5.13E+06	4.98E+05	3.73E+05	3.51E+05	3.49E+05	2.18E+05	1.82E+05	1.48E+05	1.07E+05	9.23E+04	9.09E+04	9.30E+04	6.70E+04
69	140			8.40E+05	3.29E+06	5.73E+05	4.95E+05	4.81E+05	4.65E+05	2.84E+05	3.67E+05	1.92E+05	1.41E+05	1.15E+05	5.05E+04	9.58E+04	1.24E+04
69	180			1.35E+06	4.71E+06	7.07E+05	5.18E+05	4.84E+05	4.40E+05	2.79E+05	2.27E+05	1.87E+05	1.35E+05	1.12E+05	1.03E+05	1.10E+05	7.21E+04
69	451			1.19E+06	7.69E+06	1.14E+06	9.42E+05	9.17E+05	7.93E+05	5.32E+05	4.63E+05	3.61E+05	2.71E+05	2.22E+05	2.03E+05	1.98E+05	1.24E+05
69	750			1.43E+06	1.08E+07	1.66E+06	1.33E+06	1.15E+06	2.14E+06	7.95E+05	6.72E+05	5.30E+05	3.67E+05	3.18E+05	2.87E+05	2.87E+05	1.87E+05
69	1000			1.69E+06	1.25E+07	2.03E+06	1.56E+06	1.58E+06	1.67E+06	9.34E+05	8.18E+05	6.27E+05	4.43E+05	3.63E+05	3.13E+05	3.27E+05	1.94E+05

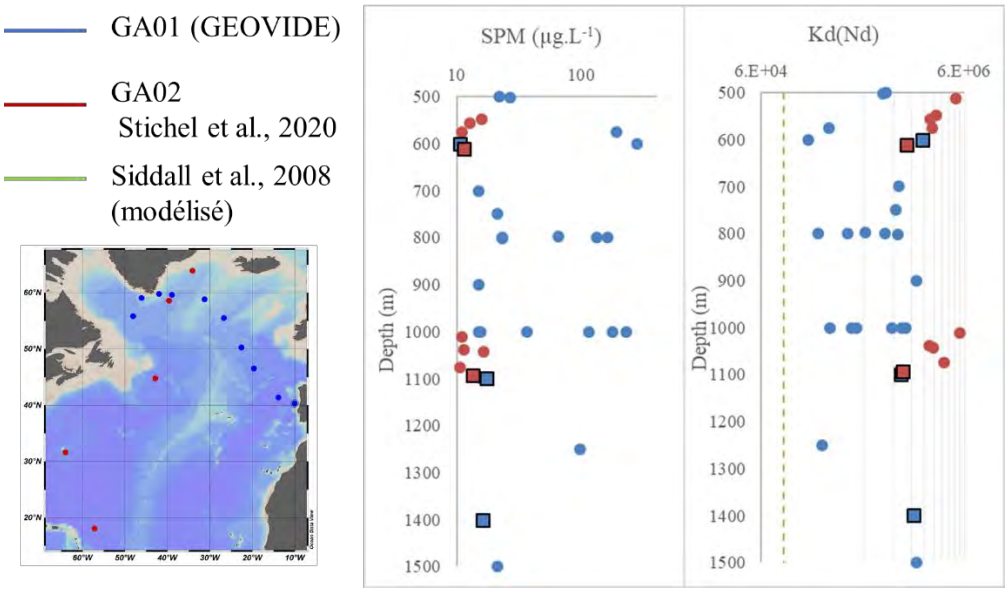


Figure S2: Comparison of the SPM and Kd presented in this study (in blue) with those published by Stichel et al. (2020, in red) and to the Kd modeled by Siddall et al. (2008, in green).

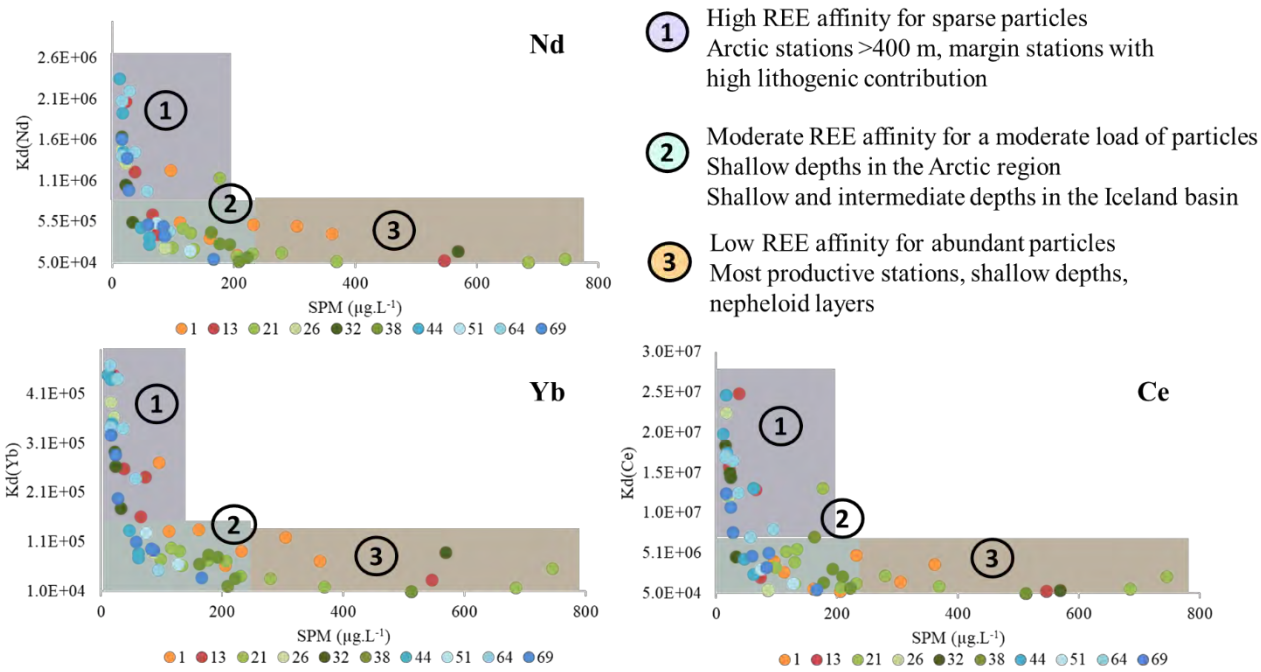


Figure S3: Partition coefficients Kd of Nd, Ce and Yb in function of the suspended particle mass (SPM) for the GEOVIDE stations (dots coloured per station). Three types of REE behavior are highlighted : 1) in purple areas with a high REE affinity for particles 2) in blue areas with moderate REE affiinty for particles 3) in orange areas with low REE affinity for particles.

Table S3: Matrix of correlation between Kd(Nd) and the proportions of the different particulate phases, with the associated confidence intervals (95%).

Variables	Kd(Nd)	%LITHO	%OPAL	%POM	%CaCO3	%Fe(OH)3	%MNO2
Nd	**1**	0.840	-0.270	-0.134	-0.059	0.748	0.834
%LITHO	0.840	**1**	-0.211	-0.085	-0.109	0.765	0.677
%OPAL	-0.270	-0.211	**1**	0.340	-0.403	-0.148	-0.306
%POM	-0.134	-0.085	0.340	**1**	-0.842	0.000	-0.121
%CaCO3	-0.059	-0.109	-0.403	-0.842	**1**	-0.193	-0.002
%Fe(OH)3	0.748	0.765	-0.148	0.000	-0.193	**1**	0.624
%MNO2	0.834	0.677	-0.306	-0.121	-0.002	0.624	**1**
Confidence intervals (95%) / Lower limit :							
Variables	Kd(Nd)	%LITHO	%OPAL	%POM	%CaCO3	%Fe(OH)3	%MNO2
Nd	**1**	0.738	-0.504	-0.390	-0.324	0.599	0.728
%LITHO	0.738	**1**	-0.455	-0.347	-0.368	0.624	0.498
%OPAL	-0.504	-0.455	**1**	0.076	-0.607	-0.402	-0.532
%POM	-0.390	-0.347	0.076	**1**	-0.906	-0.270	-0.379
%CaCO3	-0.324	-0.368	-0.607	-0.906	**1**	-0.441	-0.272
%Fe(OH)3	0.599	0.624	-0.402	-0.270	-0.441	**1**	0.425
%MNO2	0.728	0.498	-0.532	-0.379	-0.272	0.425	**1**
Confidence intervals (95%) / upper limit :							
Variables	Kd(Nd)	%LITHO	%OPAL	%POM	%CaCO3	%Fe(OH)3	%MNO2
Nd	**1**	0.905	0.000	0.142	0.214	0.847	0.901
%LITHO	0.905	**1**	0.063	0.190	0.166	0.858	0.801
%OPAL	0.000	0.063	**1**	0.559	-0.149	0.127	-0.039
%POM	0.142	0.190	0.559	**1**	-0.740	0.270	0.154
%CaCO3	0.214	0.166	-0.149	-0.740	**1**	0.081	0.268
%Fe(OH)3	0.847	0.858	0.127	0.270	0.081	**1**	0.765
%MNO2	0.901	0.801	-0.039	0.154	0.268	0.765	**1**

Table S4: Matrix of correlation between Kd(Ce) and the proportions of the different particulate phases, with the associated confidence intervals (95%).

Variables	Kd(Ce)	%LITHO	%OPAL	%POM	%CaCO3	%Fe(OH)3	%MNO2
Kd(Ce)	**1**	0.586	-0.299	-0.100	-0.055	0.612	0.839
%LITHO	0.586	**1**	-0.211	-0.085	-0.109	0.765	0.677
%OPAL	-0.299	-0.211	**1**	0.340	-0.403	-0.148	-0.306
%POM	-0.100	-0.085	0.340	**1**	-0.842	0.000	-0.121
%CaCO3	-0.055	-0.109	-0.403	-0.842	**1**	-0.193	-0.002
%Fe(OH)3	0.612	0.765	-0.148	0.000	-0.193	**1**	0.624
%MNO2	0.839	0.677	-0.306	-0.121	-0.002	0.624	**1**
Confidence intervals (95%) / Lower limit :							
Variables	Kd(Ce)	%LITHO	%OPAL	%POM	%CaCO3	%Fe(OH)3	%MNO2
Kd(Ce)	**1**	0.375	-0.527	-0.360	-0.320	0.410	0.735
%LITHO	0.375	**1**	-0.455	-0.347	-0.368	0.624	0.498
%OPAL	-0.527	-0.455	**1**	0.076	-0.607	-0.402	-0.532
%POM	-0.360	-0.347	0.076	**1**	-0.906	-0.270	-0.379
%CaCO3	-0.320	-0.368	-0.607	-0.906	**1**	-0.441	-0.272
%Fe(OH)3	0.410	0.624	-0.402	-0.270	-0.441	**1**	0.425
%MNO2	0.735	0.498	-0.532	-0.379	-0.272	0.425	**1**
Confidence intervals (95%) / upper limit :							
Variables	Kd(Ce)	%LITHO	%OPAL	%POM	%CaCO3	%Fe(OH)3	%MNO2
Kd(Ce)	**1**	0.739	-0.031	0.175	0.219	0.757	0.904
%LITHO	0.739	**1**	0.063	0.190	0.166	0.858	0.801
%OPAL	-0.031	0.063	**1**	0.559	-0.149	0.127	-0.039
%POM	0.175	0.190	0.559	**1**	-0.740	0.270	0.154
%CaCO3	0.219	0.166	-0.149	-0.740	**1**	0.081	0.268
%Fe(OH)3	0.757	0.858	0.127	0.270	0.081	**1**	0.765
%MNO2	0.904	0.801	-0.039	0.154	0.268	0.765	**1**

Table S3: Matrix of correlation between Kd(Yb) and the proportions of the different particulate phases, with the associated confidence intervals (95%).

Variables	Kd(Yb)	%LITHO	%OPAL	%POM	%CaCO3	%Fe(OH)3	%MNO2
Kd(Yb)	**1**	0.787	-0.274	-0.101	-0.069	0.691	0.889
%LITHO	0.787	**1**	-0.211	-0.085	-0.109	0.765	0.677
%OPAL	-0.274	-0.211	**1**	0.340	-0.403	-0.148	-0.306
%POM	-0.101	-0.085	0.340	**1**	-0.842	0.000	-0.121
%CaCO3	-0.069	-0.109	-0.403	-0.842	**1**	-0.193	-0.002
%Fe(OH)3	0.691	0.765	-0.148	0.000	-0.193	**1**	0.624
%MNO2	0.889	0.677	-0.306	-0.121	-0.002	0.624	**1**
Confidence intervals (95%) / Lower limit :							
Variables	Kd(Yb)	%LITHO	%OPAL	%POM	%CaCO3	%Fe(OH)3	%MNO2
Kd(Yb)	**1**	0.656	-0.507	-0.362	-0.333	0.518	0.815
%LITHO	0.656	**1**	-0.455	-0.347	-0.368	0.624	0.498
%OPAL	-0.507	-0.455	**1**	0.076	-0.607	-0.402	-0.532
%POM	-0.362	-0.347	0.076	**1**	-0.906	-0.270	-0.379
%CaCO3	-0.333	-0.368	-0.607	-0.906	**1**	-0.441	-0.272
%Fe(OH)3	0.518	0.624	-0.402	-0.270	-0.441	**1**	0.425
%MNO2	0.815	0.498	-0.532	-0.379	-0.272	0.425	**1**
Confidence intervals (95%) / upper limit :							
Variables	Kd(Yb)	%LITHO	%OPAL	%POM	%CaCO3	%Fe(OH)3	%MNO2
Kd(Yb)	**1**	0.872	-0.004	0.174	0.205	0.810	0.935
%LITHO	0.872	**1**	0.063	0.190	0.166	0.858	0.801
%OPAL	-0.004	0.063	**1**	0.559	-0.149	0.127	-0.039
%POM	0.174	0.190	0.559	**1**	-0.740	0.270	0.154
%CaCO3	0.205	0.166	-0.149	-0.740	**1**	0.081	0.268
%Fe(OH)3	0.810	0.858	0.127	0.270	0.081	**1**	0.765
%MNO2	0.935	0.801	-0.039	0.154	0.268	0.765	**1**

5.3. Quelques considérations pour élargir ce travail : la remise en suspension au niveau des marges par les ondes internes, un phénomène à considérer à l'échelle globale ?

Les ondes internes de marée sont un phénomène permanent et global. Elles sont donc potentiellement à l'origine de remises en suspension de sédiments au niveau d'autres marges. Pour évaluer l'impact de ces ondes sur les distributions de traceurs à l'échelle de l'océan mondial, une comparaison des zones de générations d'ondes internes avec les données de traceurs lithogéniques disponibles a été réalisée. L'identification des zones de génération s'appuie sur les résultats de la modélisation des zones de dissipation d'énergie de la marée barotrope, qui est alors convertie en onde interne de marée (de Lavergne et al., 2019, Figure 5-2). Cette sortie de modèle a été préférée à un snapshot de l'amplitude de la marée interne, car celui-ci est établi à partir de moyennes de séries temporelles de vingt à trente ans, ce qui ne permet pas d'identifier les zones où cette amplitude est très variable. Nous nous concentrerons uniquement sur les marges, relativement aux résultats obtenus précédemment.

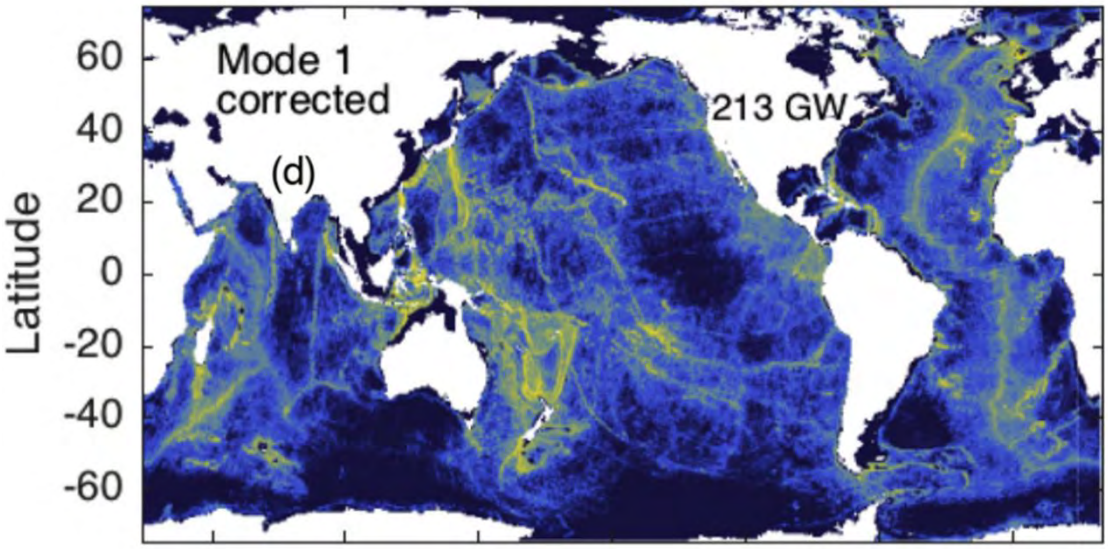


Figure 5-2 : Modélisation de l'énergie de la marée barotrope convertie vers le mode 1 de la marée interne. Extrait de De Lavergne et al. (2019).

Au niveau des traceurs, ce sont les concentrations particulaires d'éléments lithogéniques qui sont recherchées en premier (REE, Fe, Al). Pour cela, j'ai bénéficié i) des données compilées dans le cadre des campagnes GEOTRACES (Intermediate Data Product 2021) et ii) de données antérieures à GEOTRACES mais publiées dans la littérature. Les données de traceurs particulaires restent cependant bien moins abondantes que leurs concentrations dissoutes, celles-ci ont également été considérées, bien que, comme démontré dans mon travail, leur caractère plus diffus -en raison des redistributions entre dissous et particules (dissolution, diffusion, biologie…)- rend plus délicat l'identification du processus à l'origine des enrichissements.

Distributions des traceurs et zones de générations sont comparées par océan, en commençant par l'Atlantique, puis l'Indien pour finir par le Pacifique.

a) L'océan Atlantique

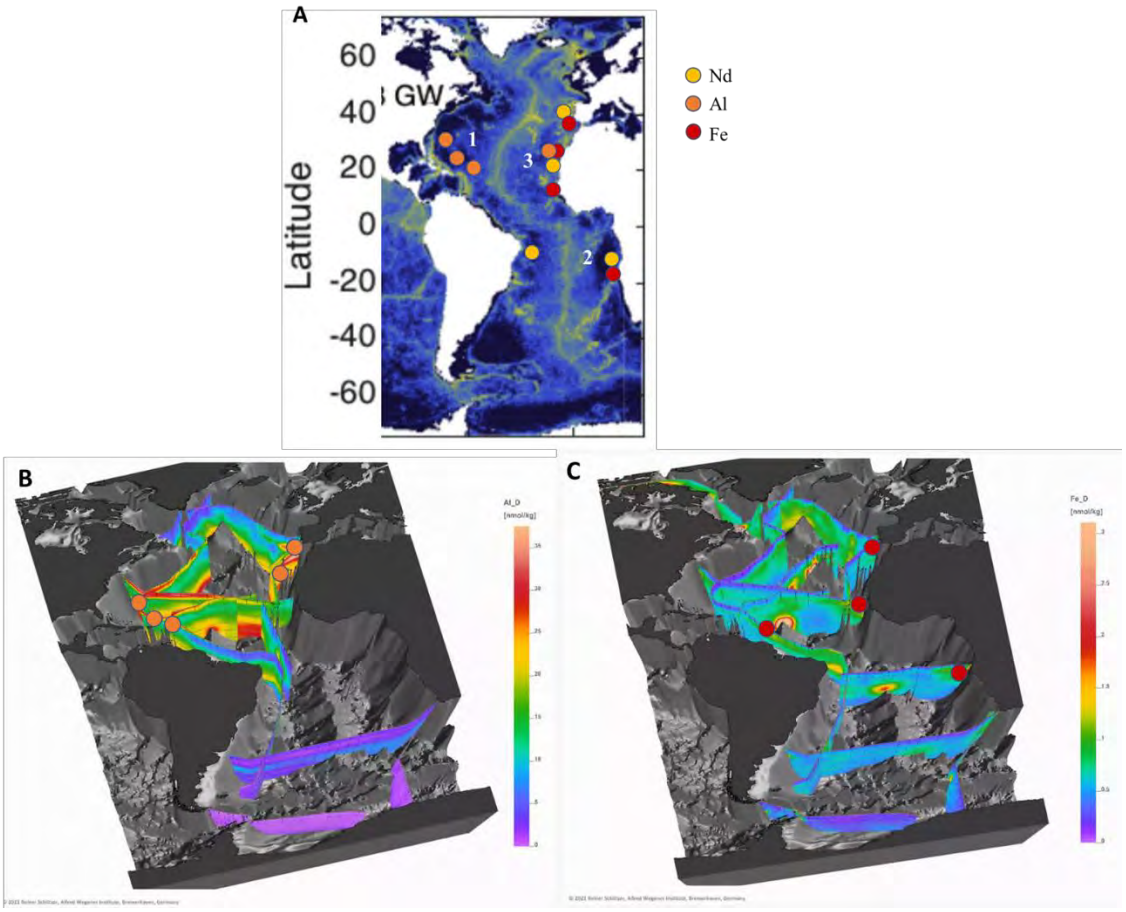


Figure 5-3 : A. Zones de générations d'ondes internes ou des apports de néodyme, fer ou aluminium ont été identifiés dans l'océan Atlantique B. Vue d'ensemble des sections de concentrations d'Al dissous dans l'Atlantique C. Vue d'ensemble des sections de concentrations de Fe dissous dans l'Atlantique. Les zones d'apports par les ondes internes sont identifiées par des points : en jaune pour le néodyme, en orange pour l'aluminium, en rouge pour le fer. Vues extraites de l'atlas eGEOTRACES (Schlitzer, 2021).

Dans l'océan Atlantique, les principales zones de génération d'ondes internes de marée se situent 1) au niveau de l'arc caribéen jusqu'au cap Hatteras 2) au niveau de l'Angola et 3) de la Guinée jusqu'au seuil de Rockall entre l'Ecosse et l'Islande. Les données de traceurs dans ces bassins sont les suivantes (Figure 5-3) :

1) La marge subtropicale ouest

Pour l'arc caribéen :

- source d'Al dissous provenant de cette zone identifiée utilisant une eOMPA, de 400 m à 500 m, attribuée à de la dissolution de produits d'érosion provenant de la marge (Artigue et al., 2021). L'OMPA est appliquée à partir de 400 m, mais les concentrations d'Al dissoutes présentent sont maximales de la surface à 100 m, puis de 200 m à 400 m.
- apports ont également été observés par Middag et al. (2015), à partir des concentrations en Al dissous le long du transect GA02, qui traverse tout le bassin ouest de l'Atlantique. Ces auteurs observent des enrichissements de la surface à environ 800 m au niveau des Bermudes, de 15°N à 30°N.

Suggérer que les ondes internes sont un acteur de ces remises en suspension est donc très cohérent ici.

Plus au sud, Zheng et al. (2016) font état d'un léger enrichissement en REE dissoutes dans le bassin brésilien, à 10°S.

2) La marge angolaise

- enrichissement en DREE dans l'OMZ (Zheng et al., 2016)

- enrichissements en Fe, Mn et Co (Noble et al., 2012). Dans cette dernière étude, les apports atmosphériques sont limités, soutenant un apport par la marge plutôt que par l'atmosphère en éléments traces particulaires ensuite désorbés dans l'OMZ, comme suggéré par Lam et al. (2020).

3) La marge nord-est

- maximums de concentrations en Fe dissous dans l'OMZ au large du Sénégal, de 40 m à 900 m, attribués à de la reminéralisation particulaire, de l'advection d'eaux riches depuis le plateau continental, et de la dissolution depuis les particules (Klar et al., 2018). Ces particules peuvent avoir été remises en suspension par les ondes internes.

- signal lithogénique en REE dans les particules en suspension au niveau d'une station proche de la Mauritanie, attribué à de la resuspension (Tachikawa et al., 1999b).

- de la Mauritanie au sud du Portugal : apports lithogéniques montrés par les concentrations en Fe et Al particulaires (Ohnemus et Lam, 2015). Cet enrichissement a également été observé en Fe dissous par Rijkenberg et al. (2012). Les données d'Al dissous établies par Measures et al. (2015) font également état d'un enrichissement localisé entre 200 m et 400 m, plus marqué au niveau des Canaries.

4) Autres zones d'apport potentiels

Les projets SEEP (1983-1984) et OMEX (1993-2000) ont été dédiés à l'étude des échanges entre marge et océan, au niveau de la marge européenne et au niveau de la marge nord-est des

Etats-Unis respectivement. Les campagnes réalisées ont mis en évidence la formation de couches néphéloïdes intermédiaires dans ces deux zones, par transmissiométrie (McCave et al., 2001; McCave et Hall, 2002; Biscaye et al., 1994). Pour la marge des Etats-Unis, le rôle potentiel des ondes internes est déjà évoqué (Biscaye et al., 1994).

b) L'océan Indien

L'ouest de l'océan Indien est une zone riche en ondes internes tout autour de Madagascar ainsi que de l'île Maurice et de l'île de la Réunion. Les autres zones de génération se trouvent au nord de la Somalie et à l'est de l'Inde. L'est de l'océan Indien est également une zone riche en générations, au niveau de la d'Andaman qui est bordée d'un relief sous-marin important, ainsi qu'entre l'Australie et le Kalimantan. Cette dernière zone est caractérisée par de nombreuses îles appartenant principalement à l'Indonésie et aux Philippines, avec d'abondants reliefs sous-marins délimitant des bassins, favorables à la génération d'ondes internes.

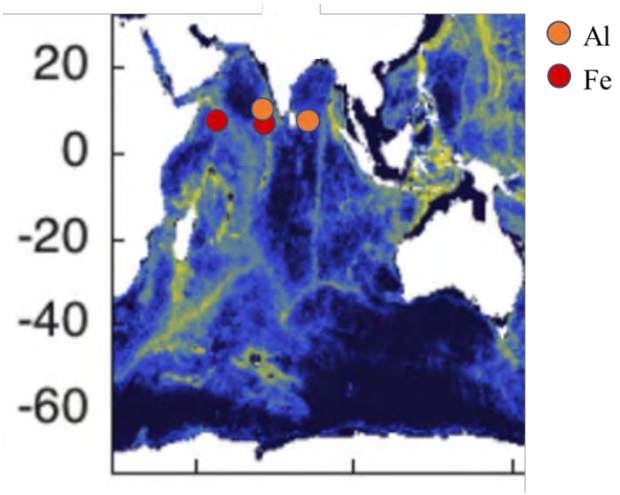


Figure 5-4 : Zones de générations d'ondes internes ou des apports de fer ou d'aluminium ont été identifiés dans l'océan Indien

Des apports lithogéniques ont été identifiés entre 100 m et 200 m dans trois zones (Figure 5-4) :

- dans la baie du Bengale attribués à de la dissolution des sédiments, visibles sur les distributions de des concentrations en Al dissous (Singh et al., 2020)
- au sud-est de l'Inde, ou un signal lithogénique est visible sur les concentrations en Al (Singh et al., 2020) et en Fe (Chinni et al., 2019; Chinni et Singh, 2022; Moffett et German, 2020) dissous. Pour le Fe, les auteurs évoquent la dissolution de particules lithogénique pour expliquer l'apport.
- en mer d'Arabie, Moffett et German (2020) mettent également en évidence un enrichissement en Fe dissous

Les études manquent autour de Madagascar, la Réunion et l'île Maurice, ainsi qu'entre l'Australie et la Malaisie, qui seraient des zones intéressantes à explorer car riches en ondes internes.

c) L'océan Pacifique

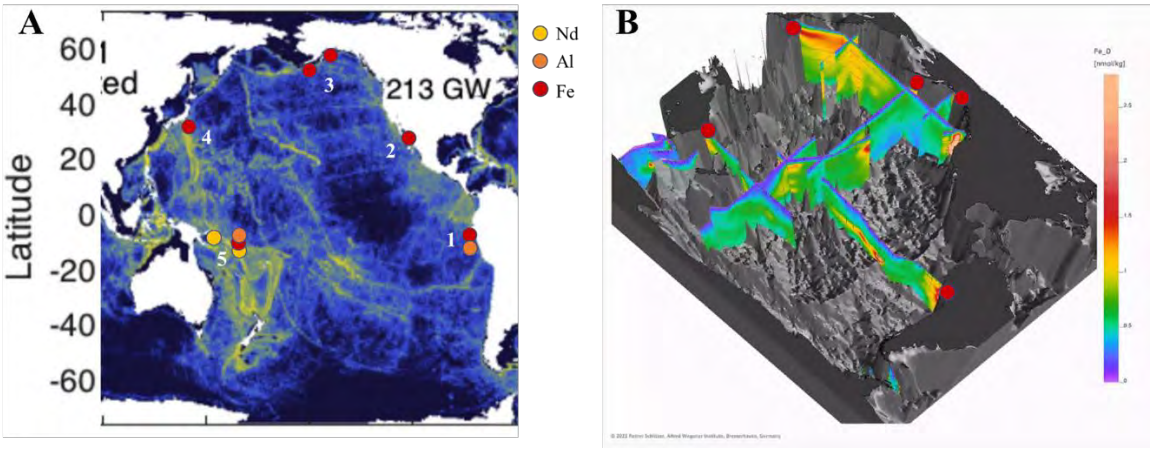


Figure 5-5 : A. Zones de générations d'ondes internes ou des apports de néodyme, fer ou aluminium ont été identifiés dans l'océan Pacifique B. Vue d'ensemble des sections de concentrations de Fe dissous dans le Pacifique. Les zones d'apports par les ondes internes sont identifiées par des points : en jaune pour le néodyme, en orange pour l'aluminium, en rouge pour le fer. Vues extraites de l'atlas eGEOTRACES (Schlitzer, 2021).

Les données de traceurs permettent de mettre en évidence des apports dans des zones riches en générations d'ondes internes de marée au niveau des marges suivantes : celle du Pérou, du nord-est du Pacifique, à l'est de Japon et au niveau de la Papouasie Nouvelle-Guinée (Figure 5-5).

1) Marge du Pérou

Les concentrations particulaires de Fe et d'Al particulaire (Lam et al., 2020) ainsi que de Fe dissous (Heller et al., 2017) montrent des enrichissements. Lam et al. (2020) évoquent directement le rôle des ondes internes observé au niveau de la marge, et souligne l'importance des ondes internes comme un mécanisme d'apport d'éléments traces au niveau des marges dans l'océan global.

2) Le Japon

Plusieurs études mettent en évidence des apports lithogéniques dans cette zone riche en ondes internes de marée, notamment celle sur le Fe dissous publiée par Zheng et Sohrin (2019), celle sur les distributions d'isotopes de longue vie du thorium (Hayes et al., 2013).

3) Le Pacifique nord-est

Zheng et Sohrin (2019) observent des enrichissements en Fe dissous au niveau de cette marge.

4) Mers des Salomon et Papouasie Nouvelle-Guinée

- apports lithogéniques depuis la marge de Papouasie Nouvelle-Guinée autour de 150 m mis en évidence par les isotopes du Nd (Lacan et Jeandel, 2001) et les concentrations de Fe et d'Al (Wells et al., 1999).

- en mer des Salomon, qui borde l'est de la Papouasie Nouvelle-Guinée, des apports lithogéniques sont également montrés entre 300 m et 1000 m (Pham, 2020), attribués à l'érosion de la marge.

En conclusion, le rôle des ondes internes dans les apports en éléments traces est donc sous-estimé à l'échelle de l'océan global, comme ces apports par les couches néphéloïdes sont encore peu considérés, notamment dans les OMZ où les faibles concentrations en oxygène favorisent la libération des REE depuis les particules quand les taux de dissolution relativement faibles dans des eaux plus oxygénées.

Il existe aussi d'autres types d'ondes internes, comme les ondes internes solitaires, rapportées comme pouvant également être responsable de la formation de couches néphéloïdes intermédiaires. Dans ce cas, comme il ne s'agit pas d'un phénomène permanent, il est plus difficile d'établir si leur impact dépasse une échelle très locale de façon ponctuelle.

Chapitre 6 : Compositions isotopiques de Nd : échanges à la marge ibérique

6.1. Introduction : pourquoi étudier les compositions isotopiques de Nd dans l'Atlantique Nord ?

Dans le chapitre introductif de la thèse, il a été vu que les masses d'eau acquièrent leur composition isotopique (C.I.) de Nd par interactions avec les produits de l'érosion continentale (poussières, sédiments déposés aux marges et au fond des océans) et la croûte océanique basaltique, en d'autres termes cette C.I. est modifiée par les sources de Nd à l'océan, qui sont lithogéniques. Si la relation entre composition isotopique d'une masse d'eau et proximité des marges et des basaltes est claire, et est à l'origine de la variabilité spatiale des C.I. entre différents bassins océaniques, le mécanisme d'acquisition de cette composition est encore mal contraint (van de Flierdt et al., 2016; Jeandel et al., 2007; Jeandel, 2016). Une fois éloigné de ces sources, ε_{Nd} se comporte comme un traceur conservatif, et ne sera modifié que par mélange des masses d'eau (Piepgras et Wasserburg, 1982; Jeandel, 1993; von Blanckenburg, 1999; Amakawa et al., 2004; Lacan et Jeandel, 2004 ; van de Flierdt et al., 2016; Tachikawa et al., 2017).

La C.I. isotopique de Nd étant liée au cycle de l'élément chimique Nd, les résultats précédemment obtenus sur les distributions des concentrations dissoutes et particulaires posent les questions suivantes :

- Quelle est l'influence des apports par les marges, notamment la marge ibérique au long de laquelle des enrichissements de REE, tant dissoutes que particulaires, sont observées ? Observe-t-on une modification de la C.I. de Nd marquée au niveau des couches néphéloïdes ?
- La C.I. acquise par les masses d'eau étant caractéristique des marges avec lesquelles elles ont été en contact, quelle est l'origine des particules lithogéniques observées à la station 21, qui ne proviennent pas la marge (voir chapitre 4) ?
- Observe-t-on un effet des particules, abondantes dans la zone d'étude, sur les C.I. de Nd ?
- Circulation des masses d'eau profondes : les C.I. isotopiques dans l'ISOW et la DSOW montrent-elles des apports ?

Dans le cadre de ma thèse, seuls les profils de C.I. de Nd des stations 1 et 2 ont pu être établis. Dans ce chapitre, le profil de la station 1 est discuté au regard des apports et soustractions de REE mises en évidence avec les concentrations au chapitre précédent.

6.2. Résultats : échanges avec la marge ibérique

6.2.1. Signature isotopique des sources d'enrichissements « nets » en REE observés le long de la marge ibérique déduites des calculs OMPA

Les données utilisées dans cette section décrivent les signatures isotopiques aux stations 1 et 2 et à trois profondeurs de la station 13 (Figure 6-1)[1]. La suite de ce chapitre discute principalement le profil établi à la station 1.

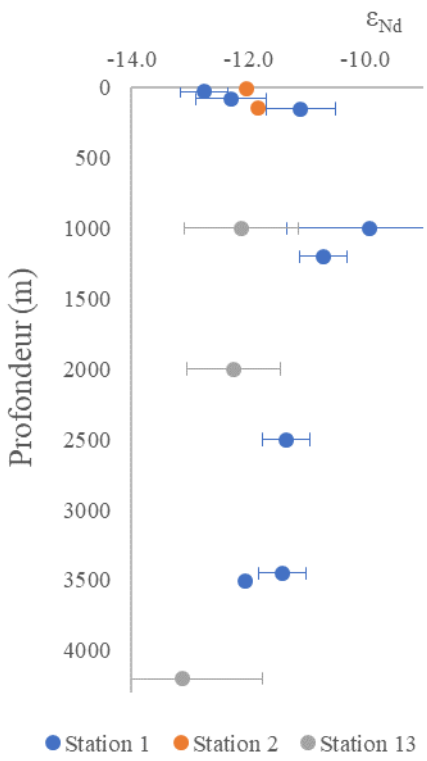


Figure 6-1 : εNd aux stations 1, 2 et 13 de la section GEOVIDE

De la même façon qu'avec les concentrations en REE, il est possible, en utilisant l'analyse optimisée multiparamétriques (OMPA, voir Chapitre 4, García-Ibáñez et al., 2018), de calculer la C.I de Nd théorique à laquelle aboutirait un mélange de masses d'eaux, sans apports de Nd. Cette C.I théorique sera comparée aux C.I. mesurées, ce qui permettra de déduire la signature des sources de matière à l'origine des enrichissements en REE observées le long de la marge, et calculées au chapitre précédent.

[1] Des dégradations dans le protocole en décembre 2021 n'ont pas permis d'acquérir plus de données (nous attendons l'accès à l'ICPMS depuis le 7/12 à la date du 31/03).

A cette station, les valeurs d'ε_{Nd} dans les eaux sources identifiées par García-Ibáñez et al., (2018) sont les suivantes :

-$ENACW_{12}$ et $ENACW_{16}$: une valeur d'ε_{Nd} identique a été choisie pour ces deux masses d'eau, qui représentent la diversité des eaux centrales transportées par le NAC (García-Ibáñez et al., 2015). Dans la zone de formation de l'ENACW, Copard et al. (2011) rapportent une valeur de ε_{Nd} = -12,0 ± 0,3.

- SPMW8 : la C.I. de cette eau a été caractérisée par Lacan et Jeandel (2004b). Parmi les valeurs reportées, qui sont moyennées aux profondeurs où la SPMW a été identifiée, deux stations présentent une température potentielle et une salinité moyenne caractéristiques de cette masse d'eau selon les critères de l'OMPA (aux stations 22 et 23). La C.I moyenne de cette masse d'eau obtenue est de -13,0 ± 0,6.

- ISOW : Lacan et Jeandel (2004) et van de Flierdt et al. (2016) reportent une valeur de ε_{Nd} = -8,2 ± 0,2 pour cette masse d'eau.

- LSW et NEADWL : les données publiées dans Filippova et al. (2017) permettent d'évaluer la C.I. de ces masses d'eaux à ε_{Nd} = -14,2 ± 0,5 pour la LSW et ε_{Nd} = -12,5 ± 0,5 pour la NEADWL (stations 15.5 et 17.5, moyennes de 8 mesures et 3 mesures respectivement). Ces valeurs sont en accord avec celle de van de Flierdt et al. (2016, ε_{Nd} = -14,2 ± 0,1) pour la LSW et celle de Lacan et Jeandel (2005, ε_{Nd} = -12,8 ± 0,4) pour la NEADW.

- MW : la C.I. de cette eau source est définie en moyennant les valeurs de Piepgras and Wasserburg (1983) à la station AII, 109-1, à 200 m et 650 m. Cela donne ε_{Nd} = -9.3 ± 0,4.

La comparaison du profil théorique avec le profil mesuré est présentée en Figure 6-2.

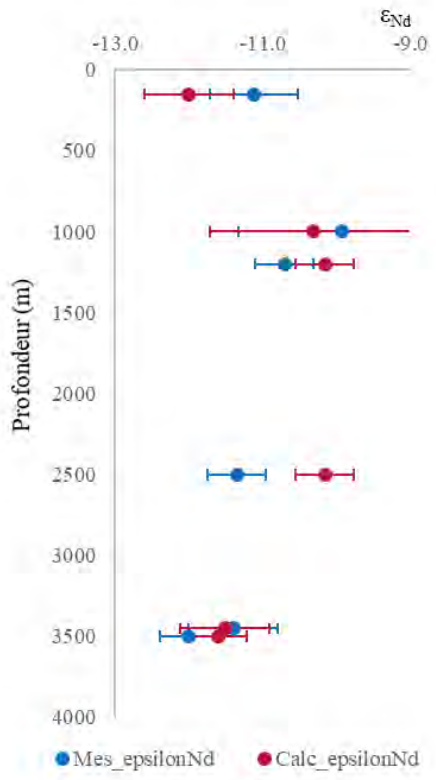


Figure 6-2 : Comparaison entre données d'εNd mesurées (en bleu) et calculées avec l'OMPA (en rouge) à la station 1 de la section GEOVIDE.

Dans la couche impactée par les forts apports lithogéniques venant de la marge, la C.I. de Nd à 151 m est plus radiogénique que celle attendue par mélange des masses d'eau (-11,1 au lieu de -12,0). A cette profondeur, l'OMPA appliquée au DREE a permis de déterminer un apport net de 3,4 pmol.L^{-1} de Nd par dissolution des particules remises en suspension à la marge, qui représente 20% de la concentration mesurée en ce point. Il est ensuite possible de déterminer la composition isotopique du matériel plus radiogénique à l'origine de l'écart observé entre ε_{Nd} mesuré et ε_{Nd} calculé, selon l'équation (5.1.).

$$\varepsilon_{Nd,part} = \frac{\varepsilon_{Nd,mes} - 0{,}8 * \varepsilon_{Nd,ENACW}}{0{,}2} \qquad (6.1)$$

Le résultat indique un $\varepsilon_{Nd,part}$ d'une valeur de -7,6 ± 0.7. A cette profondeur, les particules proviennent de la remise en suspension au niveau du plateau d'Aveiro, à 41°N (Figure 4, Barbot et al., 2022, section 4.2.2). A ce niveau du talus, les sédiments proviennent de roches magmatiques et métamorphiques datant du paléozoïque, provenant des plateaux du nord-est du Portugal, ainsi que des roches sédimentaires du Trias provenant du bassin Lusitanien, qui se trouve entre Porto et Lisbonne (Dias et Nittrouer, 1984). Au nord-est du Portugal, dans le bassin versant du Douro, les C.I. de Nd rapportées par Montero et al. (2007), extraites de la base de données géologiques EarthChem (http://portal.earthchem.org/) varient de ε_{Nd} = -9,7 à ε_{Nd} = -7,9

pour quatre points de données seulement. Bien qu'un peu moins radiogéniques, ces valeurs sont cohérentes avec celle attendue par calcul avec l'OMPA, ces apports lithogéniques sont donc très probablement à l'origine de l'acquisition d'un signal plus radiogénique dans les masses d'eau au contact de la marge.

A 1000 m et 1200m, au cœur de la MW, la présence des eaux d'origine méditerranéenne se traduit par un signal plus radiogénique (Henry et al., 1994; Tachikawa et al., 2004; Garcia-Solsona et Jeandel, 2020; Montagna et al., 2022). Les C.I. calculées se situent dans la barre d'erreur des C.I. isotopiques mesurées ; de même que pour les concentrations, le signal est déterminé par le mélange des masses d'eau, comme cela était le cas pour les concentrations en DREE.

A 3500 m et 3450 m, les ε_{Nd} mesurés sont similaires à ceux calculés avec l'OMPA, une cohérence qui valide la définition des signatures de nos eaux-sources. A ces profondeurs, les concentrations révélaient un scavenging de l'ordre de 6 pmol.L^{-1}. Ce résultat confirme aussi que le scavenging n'affecte pas les C.I. de Nd.

6.2.2. Quantification des échanges avec la marge sur la base des C.I de Nd et des modèles de circulation développés au chapitre 4

L'OMPA appliquée aux concentrations en DREE a permis de calculer un enrichissement « net » des concentrations de REE dans les eaux proches de la marge ibérique. Cet enrichissement en REE (ici plus spécifiquement en Nd) est le bilan de deux flux relatifs, celui de l'apport par la marge et celui de la soustraction par scavenging. Ci-dessus, nous estimons que sa signature isotopique est de -7,6 ± 0,7. Converti en flux de sédiments à remobiliser sur la marge, nous avons estimé qu'il était de 950 t.an^{-1} à 150 m depuis le site de remise en suspension des sédiments d'Aveiro.

Ce bilan ne permet cependant pas de distinguer l'importance relative des flux apportés et des flux soustraits par scavenging. Seule la combinaison des C.I de Nd avec un modèle de transport

dynamique permet de calculer apports externes et puits internes, les deux mécanismes illustrant le « Boundary Exchange » (Figure 6-3, voir section 1.2.1.2.).

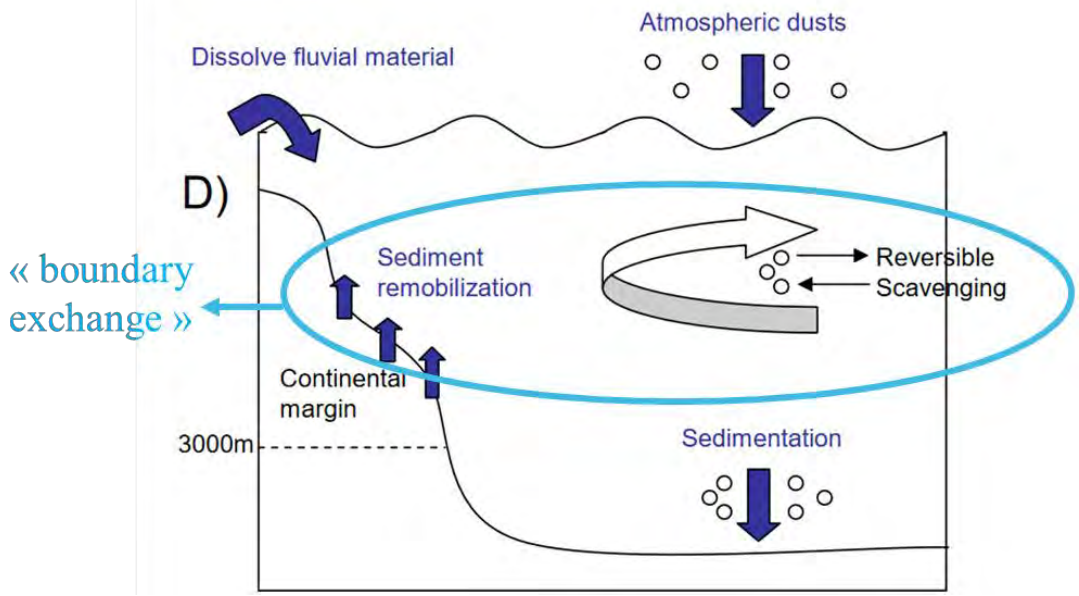


Figure 6-3 : Processus susceptibles d'expliquer le boundary exchange au niveau des marges continentales. Adapté de Arsouze et al. (2009).

Nous avons appliqué ce calcul à la station 1 à 150 m, dans l'ENACW. Pour cela, on considère une boîte allant du site de remise en suspension d'Aveiro à la station 1 en suivant la circulation, de 100 m d'épaisseur centrée sur 150 m de profondeur, et de 100 m de large. Le bilan de la concentration en Nd et de sa C.I. entre l'entrée de la boîte et sa sortie est décrit par les équations (6.2) et (6.3) (Figure 6-4).

$$W.[Nd]_{SW} + F_{ex} - F_{sc} = W.[Nd]_1 \quad (6.2)$$

$$W.[Nd]_{SW}.\varepsilon_{SW} + F_{ex}.\varepsilon_{ex} - F_{sc}.\varepsilon_{sc} = W.[Nd]_1.\varepsilon_1 \quad (6.3)$$

Ou W correspond au débit, $[Nd]_{SW}$ et ε_{SW} à la concentration en Nd et à la C.I dans l'ENACW avant contact avec la marge, $[Nd]_1$ et ε_1 à ces mêmes paramètres mesurés à la station 1, F_{ex} au flux de Nd apporté par la marge et F_{sc} à celui soustrait par scavenging.

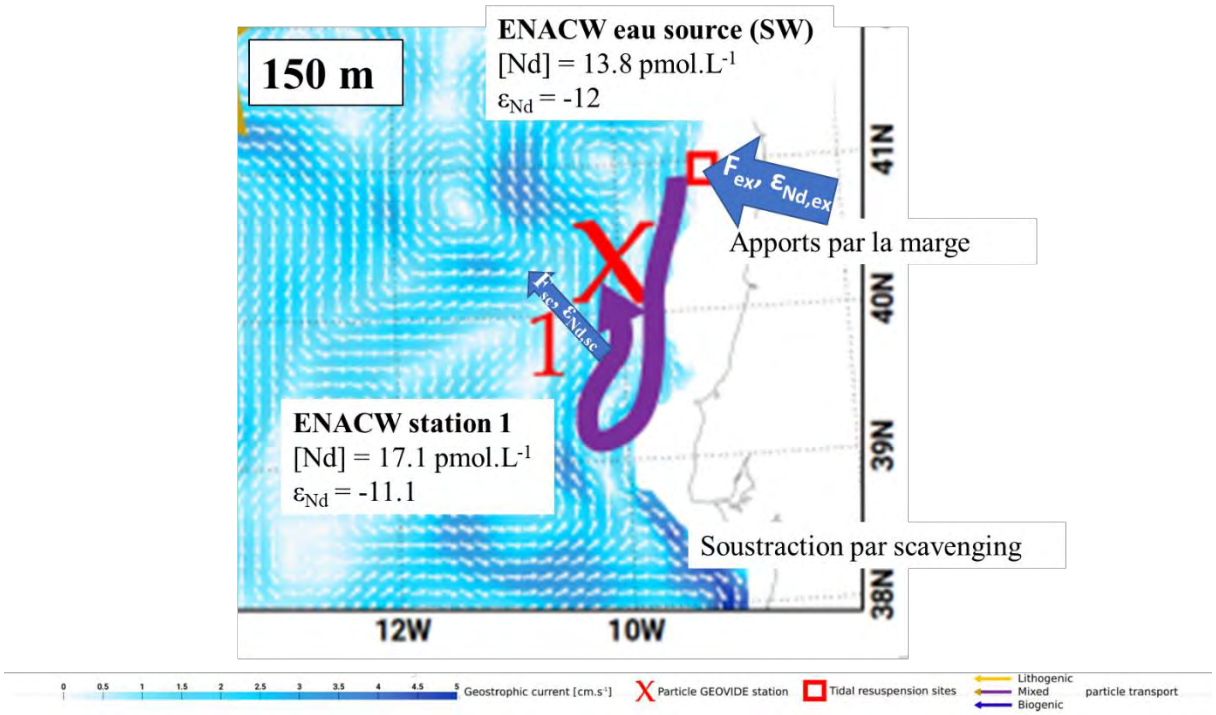


Figure 6-4 : Carte des flux à 150 m entre la marge et la stations 1. Adapté de Barbot et al. (2022).

F_{ex} et F_{sc} sont exprimés en fonction des paramètres connus en combinant les équations (6.2) et (6.3). Parmi ces paramètres, la C.I. du flux amené par la marge est celui présentant la plus forte incertitude, avec des valeurs pouvant varier de -9,7 à -6,9 (la valeur de -9,7 est la moins radiogénique trouvée sur EarthChem, et celle de -6,9 est la borne la plus radiogénique déduite de l'OMPA). F_{ex} et F_{sc} ont donc été calculés pour cette plage de valeur, pour des débits variant de 200 $m^3.s^{-1}$ à 500 $m^3.s^{-1}$ (correspondant à des vitesses de 2 $cm.s^{-1}$ à 5 $cm.s^{-1}$, d'après Zunino et al. (2017) et Barbot et al. (2022). Les résultats sont présentés en Figure 6-5 et les paramètres correspondants en Tableau 6-1.

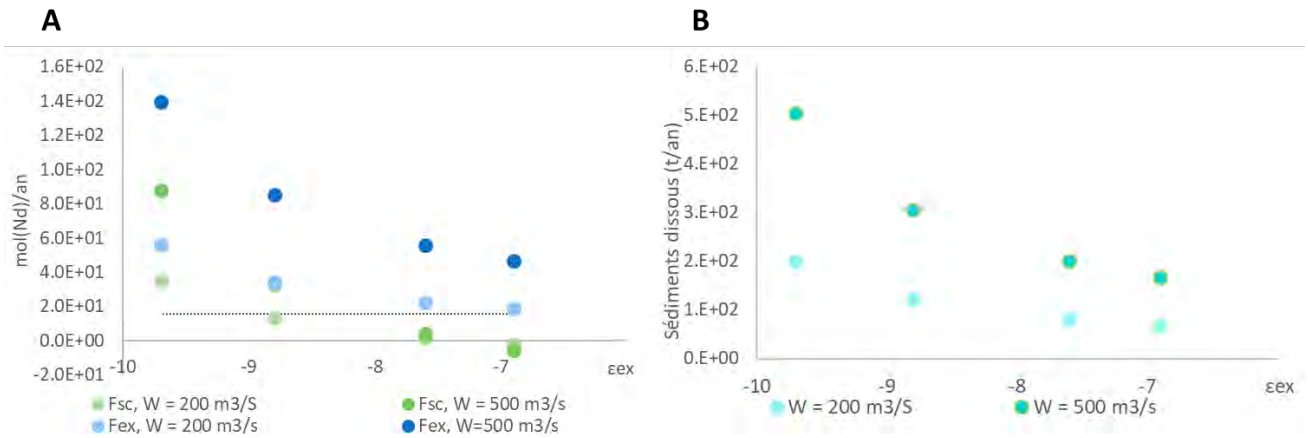


Figure 6-5 : A. Flux de Nd apporté par la marge (F_{ex}) et soustrait par scavenging (F_{sc}) en fonction de la C.I. de Nd du matériel apporté (ε_{ex}) et du débit (W). La droite en pointillés représente l'apport externe calculé à partir des concentrations en DREE, soit le bilan « net » des échanges avec la marge. B. Flux de sédiments apportés par la marge qu'il est nécessaire de dissoudre pour expliquer les variations d'ε_{Nd} et de concentrations observées.

Tableau 6-1: Flux de Nd apportés par la marge et soustraits par scavenging et flux de sédiments qu'il est nécessaire de remobiliser en fonction des différents débits et des C.I. du matériel source.

vitessse	m/s	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.05	0.05	0.05
débit	m3/s	200	200	200	200	500	500	500	500
[Nd]SW	pmol/L	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8
[Nd]SW	pmol/m3	13800	13800	13800	13800	13800	13800	13800	13800
[Nd]1	pmol/L	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1
[Nd]1	pmol/m3	17100	17100	17100	17100	17100	17100	17100	17100
ε(Nd)SW	-	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12
ε(Nd)1	-	-11.1	-11.1	-11.1	-11.1	-11.1	-11.1	-11.1	-11.1
ε(Nd)ex	-	-6.9	-7.6	-8.8	-9.7	-6.9	-7.6	-8.8	-9.7
ε(Nd)sc	-	-11.1	-11.1	-11.1	-11.1	-11.1	-11.1	-11.1	-11.1
F(Nd)sc	pmol/s	-6.9E+04	5.0E+04	4.2E+05	1.1E+06	-1.7E+05	1.2E+05	1.1E+06	2.8E+06
F(Nd)ex	pmol/s	5.9E+05	7.1E+05	1.1E+06	1.8E+06	1.5E+06	1.8E+06	2.7E+06	4.4E+06
F(Nd)sc	**mol/an**	**-2.2E+00**	**1.6E+00**	**1.3E+01**	**3.5E+01**	**-5.4E+00**	**3.9E+00**	**3.3E+01**	**8.8E+01**
F(Nd)ex	**mol/an**	**1.9E+01**	**2.2E+01**	**3.4E+01**	**5.6E+01**	**4.7E+01**	**5.6E+01**	**8.5E+01**	**1.4E+02**
F(Nd)sc	t/an	-3.11E-04	2.26E-04	1.91E-03	5.06E-03	-7.79E-04	5.65E-04	4.77E-03	1.27E-02
F(Nd)ex	t/an	2.69E-03	3.22E-03	4.91E-03	8.06E-03	6.72E-03	8.06E-03	1.23E-02	2.01E-02
FNd net	mol/an	2.1E+01	2.1E+01	2.1E+01	2.1E+01	5.2E+01	5.2E+01	5.2E+01	5.2E+01
Sédiments dissous	**t/an**	**6.72E+01**	**8.06E+01**	**1.23E+02**	**2.01E+02**	**1.68E+02**	**2.01E+02**	**3.07E+02**	**5.04E+02**

Dans ce nouveau calcul, les flux de Nd dissous apportés par la marge (flux externes) varient de 19 mol.an^{-1} à 140 mol.an^{-1}, à comparer au résultat de l'apport net calculé avec les seules concentrations en DREE, qui était de 16 mol.an^{-1}(voir chapitre 5). Ce flux est plus élevé lorsque le débit est plus important, et lorsque la C.I. du matériel source se rapproche de celle de l'ENACW. Les flux de Nd soustraits par scavenging sont négatifs pour la valeur d'ε_{ex} la plus radiogénique (-6,9), indiquant que l'équilibre du bilan de Nd nécessiterait de la dissolution supplémentaire depuis les particules déjà présentes dans le néphéloïde. Cette valeur est donc peu vraisemblable. Les flux dus au scavenging varient dans le même sens que les flux externes, et représentent 7% à 63% de ces flux.

En considérant un taux de dissolution de 6% comme au chapitre 5, on estime que les flux de sédiments apportés depuis la marge requis pour générer des flux de Nd de 19 mol.an^{-1} à 140 mol.an^{-1} sont de 1100 t.an^{-1} à 8400 t.an^{-1} respectivement. Ces flux sont 1,2 à 8,8 fois plus élevés que le flux de 950 t.an^{-1} calculé à partir des concentrations seulement (bilan net). Ce résultat reste inférieur de quatre ordres de grandeurs à la quantité de sédiments déposés au niveau de la marge qui peuvent être remis en suspension (1.2.10^{7} t.an^{-1}, Dias et al., (2002)). Il est donc compatible avec ces taux d'érosion.

Dans cette section, nous démontrons que coupler les deux paramètres « concentration » et « signature isotopique » de Nd permet i) de déconvoluer les valeurs des flux sources et puits et 2) d'estimer plus précisément les flux de sédiments remobilisés depuis la marge qui expliquent à la fois les enrichissements en concentration et les variations de C.I de Nd.

6.3. Conclusion

Ces résultats préliminaires ont permis de montrer que les apports lithogéniques dus à la remise en suspension des sédiments déposés le long la marge engendraient un signal plus radiogénique dans l'eau de mer dans les niveaux de surface. Le bilan des flux de Nd basé sur les deux paramètres (concentration et C.I. de Nd), réalisé sur les 150 premiers mètres, a permis de montrer que 7% à 63% du Nd résultant de la dissolution des particules lithogéniques originaires de la marge était soustrait par scavenging. Le phénomène de *boundary exchange* met donc en jeu la dissolution des particules provenant des sédiments de la marge, suivi d'une soustraction par scavenging d'une partie de cet apport, tel que suggéré par (Arsouze et al., 2007; Tachikawa et al., 2003; Lacan and Jeandel, 2004; Jeandel et al., 2013).

Le calcul réalisé ici présente cependant une forte incertitude sur la C.I. du matériel apporté depuis la marge, qu'il faudrait mieux pouvoir contraindre. L'analyse des échantillons de la stations 13 et un profil plus complet à la station 1, avec les mesures d'ε_{Nd} à 250 m et 500 m, permettra de mieux évaluer l'impact de la marge ainsi que les masses d'eau dont elle modifie la signature isotopique. L'analyse de la C.I. des particules prélevées par pompes *in-situ* à la même profondeur permettra aussi de valider le terme ε_{sc}.

Dans les masses d'eau plus profondes, où l'OMPA appliquée aux DREE met en évidence un intense scavenging quand l'anomalie de Ce indique des apports lithogéniques, l'influence de ces apports sur la composition isotopique des masses d'eau n'apparaît pas clairement. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les sédiments sollicités sont de composition isotopique très proche de celle de la NEADW.

Dans le cas où la C.I des masses d'eau est modifiée par les apports lithogéniques comme à 150 m à la station 1, la question de l'échelle spatiale affectée par cette modification se pose également. Il s'agirait d'estimer l'impact de cette modification sur l'ensemble de la masse d'eau concernée. L'étape suivante serait donc de déterminer, connaissant les coefficients de diffusion vertical et horizontal qui peut être établi à partir des radionucléides (^{228}Ra, ^{227}Ac par exemple (Nozaki, 1984; Levier, 2021; Kaufman et al., 1973), si l'ensemble de la masse d'eau est affecté par ce changement de C.I. et est susceptible de transporter ce signal.

Chapitre 7 : Conclusions et perspectives

7.1. Conclusions

L'objectif de mon travail de thèse était de progresser sur la compréhension du cycle océanique des REE, à partir des concentrations et des compositions isotopiques mesurées dans des échantillons prélevés dans l'Atlantique Nord lors de la campagne GEOVIDE (Mai-Juin 2014, N/O Pourquoi Pas ?). Cette campagne est partie de Lisbonne pour rejoindre Terre-Neuve en passant par Cap Farewell, la pointe sud du Groenland, afin de documenter les distributions en éléments traces et leurs isotopes dans l'Atlantique nord subpolaire (http://www.geovide.obs-vlfr.fr/). Plus globalement, l'objectif de GEOVIDE était de mieux contraindre les différents sources et puits de ces éléments et leurs cycles internes dans l'océan, en les identifiant, et en quantifiant les flux depuis ces sources vers ces puits.

L'Atlantique nord subpolaire présente des caractéristiques physiques et biogéochimiques particulières qui en font une zone d'étude d'intérêt. Au niveau des processus physiques, c'est une zone clé de la circulation thermohaline, où les eaux chaudes et salées provenant des latitudes subtropicales sont refroidies par l'atmosphère. Il se produit un changement graduel de leur température et de leur salinité, qui conduit en conditions hivernales à une convection d'eau en mer d'Irminger et en mer du Labrador, en particulier lors d'épisodes de tempêtes. Cette eau nouvellement formée se distribue dans l'océan profond dans toute la zone, et est exportée vers le sud le long du bord ouest de l'Océan Atlantique. C'est également une zone où la circulation est contrainte par le relief, avec un bassin séparé en son milieu par la ride médio-atlantique située à une profondeur moyenne de 2500 m. Au nord de la zone, la circulation est contrainte par les seuils bathymétriques qui se trouvent entre Ecosse et Islande, et entre Islande et Groenland (détroit du Danemark). Ces seuils ne dépassent pas les 1000 m de profondeur à leur maximum. Cette topographie contraignante pour la circulation des masses d'eau, ainsi que la proximité des masses d'eau avec les marges et les seuils, de même que les phénomènes de convection, peuvent impacter les distributions en éléments traces.

Par ailleurs, l'Atlantique nord subpolaire est une des zones les plus productives de l'océan (Khatiwala et al., 2013). Elle est caractérisée par une forte diversité biogéochimique, avec des provinces aux eaux chaudes peu riches en éléments nutritifs à l'est, et des régions arctiques aux eaux froides, riches en éléments nutritifs et oxygénées à l'ouest (Lemaitre et al., 2018b). C'est donc une zone d'intérêt pour étudier le cycle des éléments traces dans des régions biogéochimiques différentes mais voisines l'une de l'autre et connectées par la circulation, ce qui permet de mieux retracer leur histoire et de comparer leurs différents comportements. Parmi ces éléments traces, les REE sont des traceurs d'origine lithogénique. S'ils ont pendant longtemps été considérés comme étant indépendant des cycles biologiques, leur utilité métabolique n'ayant pas été démontrée, de récents travaux montrent que les LREE sont des co-

facteurs enzymatiques chez certains organismes méthanotrophes (Bayon et al., 2004; Shiller et al., 2017; Wang et al., 2020). Ces traceurs permettent d'étudier les apports à l'océan en matériel lithogénique issu de l'érosion de la croûte continentale, sans être impactés par les cycles biologiques comme peut l'être le Fe, qui est un micronutriment. Les REE sont également des éléments réactifs ayant une forte affinité pour les particules, affinité qui diminue et évolue le long de leur série. Leurs distributions sont influencées par les processus dissous-particulaire tels que la formation d'oxyde ou la reminéralisation, ce qui en fait des traceurs de ces échanges.

Dans ce contexte, l'objectif initial de l'étude des REE le long de la section GEOVIDE était de caractériser la totalité du cycle des REE dans cette zone clef, au regard de ses spécificités physiques et biogéochimiques décrites ci-dessus. Les objectifs plus spécifiques de cette étude étaient les suivants :

- **Déterminer l'influence des marges** et des seuils entourant la zone d'étude en utilisant les REE comme traceur lithogénique, par la mesure de leurs concentrations particulaires et dissoutes.
- A partir de ces résultats, rechercher **si les marges peuvent être une source en REE dissoute**s et si oui quelle est l'influence de ces apports sur les concentrations dissoutes et les compositions isotopiques de Nd.
- **Comprendre les mécanismes sous-jacents au « boundary-exchange »,** qui se traduit par des variations de compositions isotopiques en Nd dans les masses d'eau au contact des marges quand les concentrations en Nd ne changent pas ou que très peu. L'hypothèse d'un apport par les marges suivi de scavenging a été avancée, mais ne peut être révélé et quantifié que si l'on dispose des concentrations dissoutes et des compositions isotopiques
- **Préciser les échanges dissous-particulaire,** en utilisant les REE pour différencier les phénomènes d'absorption, d'adsorption, et déterminer l'intensité du scavenging réversible ainsi que l'influence de hydroxydes de fer et oxydes de manganèse dans ces processus, en utilisant à la fois les concentrations dissoutes et particulaires en REE
- **Rechercher si les différents types de phytoplancton** dominants dans la zone (coccolithophoridés et diatomées principalement) **ont un impact sur le cycle des REE**, ce qui est jusque-là sujet à débat

Pour étudier l'influence des marges comme sources de REE ainsi que le lien avec le cycle de la silice dans les blooms de diatomées, j'ai commencé mon travail de thèse par l'étude des concentrations en REE dans les particules en suspension. Ces concentrations en PREE ont été mesurées dans 200 échantillons de particules prélevés le long de la section GEOVIDE, entre la surface et 1500 m, permettant d'obtenir la première section de concentrations en PREE à l'échelle d'un bassin océanique. Il s'agit d'une contribution significative, les concentrations en

PREE étant bien moins documentées que les concentrations dissoutes. Ces résultats ont donné lieu à une publication (Lagarde et al., 2020), et ont permis de montrer les éléments suivants :

- Une **signature lithogénique très marquée** dans les particules prélevées aux trois stations les plus proches de la **marge ibérique**, qui a tendance à s'atténuer comme la distance à la marge augmente. Cette signature est plus marquée au niveau de couches néphéloïdes dites « intermédiaires », qui se propagent depuis la marge vers l'océan ouvert le long d'isopycnes. Les marges du Groenland et de Terre-Neuve présentent également des signaux lithogéniques, mais ils sont plus atténués et ne sont visibles qu'au niveau de la station la plus proche de la marge pour Terre-Neuve, et sont surtout visibles sur le plateau continental en ce qui concerne le Groenland. Dans les deux cas, la faible propagation s'explique par la présence d'un courant « barrière ».
- En **surface**, le fractionnement des PREE indique une prédominance des phénomènes d'**absorption**, qui évolue vers de l'**adsorption** avec la **profondeur**.
- Une incorporation préférentielle des HREE dans les particules au niveau du bloom de diatomées présent en mers d'Irminger et du Labrador, confirmant l'existence d'un **lien entre silice biogénique et HREE**. Cette relation confirme que la corrélation observée en phase dissoute entre REE et acide orthosilicique ne provient pas uniquement de la conservativité de ces éléments en phase dissoute
- Le scavenging des DREE n'est pas corrélé aux concentrations en **oxydes de Mn et hydroxydes de Fe**, contrairement à ce qui peut être observé dans d'autres régions. Cela implique que ces phases **ne dominent pas le scavenging des REE dans cette zone** de l'océan, ou bien que l'importance de leur rôle dépend de la possibilité pour les REE d'accéder à ces sites d'adsorption, qu'il n'a pas été possible de déterminer dans cette étude.

La question majeure soulevée par ces premiers résultats était celle du **mécanisme à l'origine des apports lithogéniques remarquables au niveau de la marge ibérique**, moins visibles au niveau des autres marges, et dont la signature persiste jusqu'à 700 km du talus. Ce signal indique que des sédiments sont remis en suspension au niveau de la marge, ce qui a également été montré par Gourain et al. (2019) le long de la même section avec les concentrations en Fe et Mn particulaires.

La seconde partie de mon travail a donc été consacrée à la détermination de ce mécanisme à l'origine de la remise en suspension de sédiment déposés (ci-après resuspension sédimentaire). De précédents travaux avaient montré que les ondes internes, solitaires ou de marée, peuvent être à l'origine de resuspension sédimentaire. La marge ibérique a également fait l'objet d'études montrant une forte activité d'ondes internes à son niveau. Pour élucider le rôle possible

des ondes internes dans la remise en suspension des sédiments, une collaboration a été mise en place avec Simon Barbot, en thèse au LEGOS, et Florent Lyard (DR CNRS, LEGOS), qui travaillent sur la modélisation des ondes internes de marées. Leur travail a consisté à adapter et faire fonctionner leur modèle pour la zone d'étude, sur la base de ma synthèse bibliographique pour déterminer la nature des sédiments dans cette région. Cette modélisation a permis de montrer que **l'énergie de dissipation des ondes internes était suffisante pour remettre le sédiment en suspension au niveau de la marge ibérique**. La nature du sédiment au niveau de cette marge, caractérisée par des dépôts fluviaux, permet ce mécanisme de resuspension. Ensuite, il fallait transporter ces sédiments vers le large, puisque mes données montraient des néphéloïdes actifs jusqu'en milieu de bassin. Simon Barbot a pu démontrer, en effectuant une réanalyse d'une sortie de modèle de la circulation, que **les courants sont à l'origine de la dispersion du sédiment mis en suspension sur les échelles d'espace observées**.
Cette seconde étape de recherche a donné lieu à la production d'un article (Barbot et al. 2022). Elle soulignait l'importance des marges comme sources d'éléments traces lithogéniques particulaires pour l'océan. A ce stade du travail, les questions soulevées par les résultats obtenus étaient les suivantes :

- Les **particules** sont-elles à l'origine d'un **enrichissement dans la phase dissoute** ?
- L'**influence des diatomées sur les HREE** est-elle également visible dans la **phase dissoute** ?
- Au regard de la diversité des fractionnements des PREE observés, **un fractionnement symétrique est-il observable en phase dissoute** ? Remet-il en question le schéma classique du cycle des REE dans l'océan, avec des éléments semi-conservatifs présentant les **profils caractéristiques d'un scavenging réversible** ?

Pour répondre à ces questions, les concentrations en REE dissoutes ont été mesurées le long de la section GEOVIDE, dans 200 échantillons prélevés sur toute la colonne d'eau. Contrairement à ce qui était attendu, les profils de concentrations ne présentaient pas, dans leur majorité, d'augmentation avec la profondeur, caractéristiques du scavenging réversible. Au contraire, dans l'océan profond, une tendance à la diminution des concentrations a été observée. Pour quantifier la conservativité des DREE, un modèle de mélange des masses d'eau (extended Optimum Multiparameter Analysis, García-Ibáñez et al., 2018) a été appliqué aux concentrations mesurées. L'utilisation d'une modélisation OMPA permet de déterminer l'écart entre la concentration mesurée et la concentration théorique en DREE (ou en tout autre élément) attendue si leurs distributions ne résultaient que du mélange des masses d'eau. Ces résultats ont fait l'objet d'un article (Lagarde et al., soumis à Geochimica et Cosmochimica Acta), et ont montré :

- Que les **apports lithogéniques** sont **visibles dans la phase dissoute** en plus de la phase particulaire, aux mêmes profondeurs que les couches néphéloïdes. La **marge** est donc une **source en REE pour l'Atlantique nord**, qui sont ensuite entraînés par la circulation des masses d'eau. La masse de sédiments nécessaire à cet enrichissement a été déterminée aux stations 1 et 13 aux profondeurs des couches néphéloïdes, en utilisant un taux de dissolution en REE et une concentration en REE sédimentaire provenant de la littérature (Arraes-Mescoff et al., 2001; Haskin et Haskin, 1966) et en respectant le temps requis par la circulation. Cette masse de sédiment est 10 000 fois inférieure au dépôt sédimentaire annuel (et disponible pour la resuspension) de la principale rivière du Portugal (Dias et al., 2002). Les **sédiments remis en suspension** sont donc une **source en éléments traces dissous** pour l'est de l'Atlantique nord.
- En comparant les zones de génération **d'ondes internes de marée** à l'échelle mondiale avec les distributions en éléments traces lithogéniques disponibles, j'avance très fortement l'hypothèse qu'il s'agit d'une **source dont il faudrait tenir compte dans les bilans océaniques des REE**, voire d'autres éléments chimiques comme Al, Si… (plus restant à déterminer).
- En profondeur, la déviation par rapport aux profils consensuels de scavenging réversible s'explique par un **scavenging important dans les masses d'eau profondes**, en particulier l'ISOW et la NEADW. L'intensité de ce scavenging n'est pas corrélée aux concentrations en oxydes de Mn et hydroxydes de Fe. En revanche, la configuration topographique particulière de la région étudiée explique très probablement qu'il y a plus de matière en suspension que dans d'autres régions.
- La **plus forte affinité des diatomées pour les HREE est observée**, mais il est difficile d'estimer son impact comme un scavenging préférentiel des LREE a lieu simultanément.

L'obtention de ces données dissoutes a permis la comparaison avec les données particulaires. Jusqu'ici, cela avait été fait par peu d'études (Garcia-Solsona et al., 2014; Garcia-Solsona and Jeandel, 2020; Tachikawa et al., 1999a; Stichel et al., 2020), car le cycle des REE est principalement étudié en utilisant la phase dissoute, les données de particules étant plus rares. Pourtant, disposer de ces données dissoutes et particulaires permet d'étudier la répartition des REE entre les deux phases, et par là de comprendre le échanges dissous-particulaire qui modulent les distributions en éléments traces dans la colonne d'eau. Pour quantifier cette répartition, le coefficient de partition Kd a été déterminé pour toutes les REE, à partir des concentrations dissoutes, particulaires, et de la masse de particules. Cette dernière a été calculée en utilisant les données de concentrations des principaux éléments constituant les particules, déjà mesurées dans le cadre de GEOVIDE.

Les **Kd** obtenus **varient avec la profondeur**, une variation qui n'était jusque-là pas considérée dans les modèles de cycle du Nd. Les REE ont une affinité moindre et variable pour les

particules dans les 400 premiers mètres, quand les particules sont principalement composées de matière organique. Les Kd augmentent ensuite avec la profondeur de manière exponentielle jusqu'à 1500 m. Cette disparité n'est pas représentée dans les modèles à l'heure actuelle, et permettrait de contribuer à obtenir des valeurs modélisées cohérentes avec les données observées en surface et en profondeur à la fois, ce qui est l'une des difficultés rencontrées par ces modèles.

En conclusion, mon travail de thèse a permis de montrer que les REE dévient fortement du comportement conservatif qui peut gouverner leurs distributions ailleurs dans l'océan (Zheng et al., 2016; de Baar et al., 2018). Ces résultats peuvent être utilisés pour améliorer les modèles couplés physique-biogéochimie qui échouent à reproduire les concentrations en DREE à l'échelle mondiale.

Un résultat important de mon travail est que les sédiments déposés sur les marges constituent une source certainement sous-estimée pour de nombreux traceurs lithogéniques et plus généralement d'éléments chimiques à l'océan. Ce rôle des marges était déjà suspecté, d'une part dans les travaux de mon équipe (Lacan et Jeandel, 2001; Lacan et Jeandel, 2005; Grenier et al., 2013; Garcia- Solsona et al., 2014), d'autre part dans le cadre d'études plus localisées (Lam et al., 2020), voir des récentes simulations du cycle mondial du néodyme (Tachikawa et al., 2003) et du fer (Tagliabue et al., 2009). En revanche, le mécanisme de ces apports est encore très mal compris (Jeandel, 2016). Pour élargir le travail proposé dans l'article soumis à GCA sur cette question, je propose une étude préliminaire à la fin du chapitre 5 qui révèle que les zones où les zones internes sont très énergétiques correspondent aussi à des régions où de plus fortes concentrations de traceurs lithogéniques sont observées, lorsque les données sont disponibles. Ce couplage ondes internes/traceurs est à approfondir, mais cette piste est prometteuse. Ensuite, une amélioration de ces modèles passe par une paramétrisation du coefficient de partition tenant compte de la profondeur et de la province biogéochimique, un Kd constant ne pouvant représenter l'affinité des REE pour les particules à la fois en surface et en profondeur.

L'ajout d'une source latérale d'éléments chimiques aux différents bassins océaniques, correctement identifiée et quantifiée et l'ajout de coefficient de partition et de concentrations particulaires réalistes permettraient de mieux contraindre les modèles, ce qui n'a pas été fait par manque de données. Il serait ainsi possible de réduire l'incertitude sur le temps de résidence des REE et plus spécifiquement du Nd dans l'océan, ainsi que sur la quantification des sources et puits de ces éléments.

7.2. Perspectives

7.2.1. Mieux comprendre le *boundary exchange* avec les compositions isotopiques de Nd

Les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse ont confirmé l'hypothèse d'une combinaison de dissolution de particules suivie de scavenging comme l'un des mécanismes du *boundary exchange*. Cependant, l'effet sur les compositions isotopiques sur la section GEOVIDE n'a pas pu être déterminé. La première perspective de mon travail est donc de mesurer les compositions isotopiques de Nd, en phase dissoute et en phase particulaire, afin d'établir si les apports lithogéniques sont caractérisés par une composition isotopique différente des eaux environnantes. Cela permettrait d'établir un bilan de masse précis pour quantifier l'impact de la dissolution des particules sur les compositions isotopiques.

A une échelle plus large, pour mieux contraindre le phénomène de *boundary exchange*, il serait utile de réaliser des prélèvements avec une meilleure résolution au niveau des marges océaniques. Cela pourrait être effectué dans le contexte d'études de processus à plus fine échelle entre marge et océan ouvert, sur plusieurs transects tout du long de la marge (par exemple la marge ibérique-Gascogne) comme cela a été réalisé lors des campagnes OMEX (Ocean Margin Exchange, étude des cycles biologiques et de la dynamique sédimentaire, https://www.bodc.ac.uk/omex/), en ajoutant les éléments traces. Une telle campagne pourrait porter sur l'analyse des éléments traces et plus particulièrement ceux d'origine lithogénique comme le Fe, le Mn et les REE, en phase dissoute et particulaire. Les compositions isotopiques de Nd et éventuellement de Fe pourraient également être étudiées, celles de Fe ayant déjà permis de mettre en évidence la dissolution non réductive depuis les marges et le fond de l'océan (Lam et al., 2020; Artigue, 2020; Homoky et al., 2013; Abadie et al., 2017; Klar et al., 2018; Radic et al., 2011; Labatut et al., 2014). Une attention particulière portée aux particules afin d'analyser toutes les concentrations permettrait d'établir la SPM. Il est également possible d'envisager l'incubation des particules prélevées afin de suivre les cinétiques de dissolution (Arraes-Mescoff et al., 2001), et d'affiner le pourcentage de dissolution des différents éléments traces.

7.2.2. Quantifier les apports d'éléments traces par les marges à l'échelle globale

Au-delà d'une meilleure compréhension des mécanismes d'apport d'éléments traces au niveau de la marge ibérique, il serait également intéressant de quantifier la source que représentent les sédiments remis en suspension à l'échelle de l'océan mondial. Pour cela, au cours de futures campagnes en mer, une attention particulière pourrait être portée aux zones dissipatrices de l'énergie des ondes internes de marée, identifiées par la modélisation ou par observations altimétriques (de Lavergne et al., 2019; Waterhouse et al., 2014; Zhao et al., 2016). La stratégie de la campagne reposerait sur un travail préalable d'identification des zones de dissipation pour choisir les lieux de prélèvements. L'échantillonnage en mer s'appuierait sur des données de transmissiométrie (McCave et Hall, 2002; Dickson et McCave, 1986) pour prélever de façon plus intensive dans les couches néphéloïdes. L'apport de données telles que la nature, la

granulométrie et la composition en éléments traces des sédiments de la marge serait également essentiel pour déterminer la capacité des sédiments à être remis en suspension (Barbot at al., soumis ; Buffington, 1999.; Kennedy, 1995) et pour quantifier les flux d'éléments traces. Cela impliquerait des carottages d'interface eau/sédiment. A posteriori, l'interprétation des données, pourrait s'appuyer sur une simulation OMPA pour quantifier les différentes composantes de la distribution des éléments dans la zone étudiée (Artigue et al., 2021; Le Roy et al., 2018; Zheng et al., 2016; Lagarde et al., soumis).

7.2.3. Expliquer le scavenging dans les masses d'eau profondes

Une autre question soulevée par les résultats obtenus au cours de ma thèse est celle du scavenging en profondeur, qui affecte en particulier les masses d'eau les plus profondes. A ce stade du travail, l'hypothèse explicative est celle d'un scavenging opéré par les particules remises en suspension au fond de l'océan et au niveau des seuils rencontrés par les masses d'eau lors de leur circulation. La C.I. de Nd plus radiogénique que les masses d'eau environnantes de l'ISOW suggère cependant des apports par les basaltes au contact de cette masse d'eau (Lacan et Jeandel, 2004b). Comme au niveau des marges, un processus impliquant à la fois un apport en Nd radiogénique concomitant à un scavenging plus important que cet apport du fait des fortes concentrations particulaires peut être envisagé (Lacan and Jeandel, 2005; Jeandel et al., 2007, 2011; Jeandel and Oelkers, 2015; Jeandel, 2016 ; Crocket et al., 2018). Pour éclaircir cela, il serait intéressant de collecter des données de concentrations dissoutes et particulaires en plus des C.I. de Nd ainsi que de transmissiométrie le long des trajets de l'ISOW et de la DSOW, suivant l'étude réalisée par Lacan et Jeandel (2004b), avec l'ajout de concentrations particulaires.

7.2.4. Modéliser la spéciation des REE dans l'eau de mer

Une autre question soulevée par les résultats obtenus dans mon travail de thèse est celle de la relation entre cycle de la silice et REE. Akagi (2013) a proposé une complexation des REE par les silicates basée sur des calculs thermodynamiques pour expliquer l'incorporation des REE dans les frustules de diatomées. Cependant, une synthèse de Schijf et Byrne (2021) basée sur des mesures montre que la complexation par les silicates ne domine que pour les HREE au fond de l'océan. Les données obtenues dans le cadre de mon travail (concentrations dissoutes, particulaires et coefficients de partition) permettraient de réaliser une nouvelle modélisation pour établir la spéciation des REE le long de la section GEOVIDE. Les données d'alcalinité, de pH, de phosphates et de silicates également mesurées le long du transect, ainsi que les nombreuses données existantes de constantes de stabilité des REE avec les différents ligands suivant la force ionique de l'eau de mer (Schijf and Byrne, 2021 et références incluses; Millero, 1992; Klungness and Byrne, 2000; Byrne and Li, 1995; Schijf and Byrne, 2004) permettent de l'envisager.

7.2.5. Spécifier les coefficients de partition sur toute la colonne d'eau

Les coefficients de partition présentés au cours de ce travail vont de la surface à 1500 m. Si c'est dans ces niveaux de surface et intermédiaires (*surface and twilight layers*) que le cycle des éléments est supposé être le plus dynamique sous l'effet de la production primaire et de la reminéralisation (Lam and Marchal, 2015; Jeandel et al., 2015), il serait intéressant d'avoir des données de Kd sur l'ensemble de la colonne d'eau, et particulièrement au près du fond, pour déterminer plus précisément le comportement des REE au niveau des couches néphéloïdes dans les zones abyssales. Cela implique de systématiquement mesurer les concentrations particulaires en plus des concentrations dissoutes, ainsi que les autres éléments composant les particules. Ces données de masses de particules et de coefficients de partition permettraient d'améliorer les modèles de cycle du Nd (Siddall et al., 2008; Oka et al., 2009, 2021; Ayache et al., 2016, 2023).

Dans ces derniers, ce n'est pas un coefficient de partition unique qui est paramétré, mais plusieurs coefficients de partition correspondant à différentes phases particulaires, qui varient selon les modèles (matière organique, opale, carbonate de calcium, poussières ou lithogénique) (Siddall et al., 2008; Arsouze et al., 2007; Dutay et al., 2009; van Hulten et al., 2018; Le Gland et al., 2019). Cependant, il n'existe pas de données de coefficients de partition relatives à ces différentes phases qui reposent sur des mesures pour les REE. Pour obtenir un ordre de grandeur de ces coefficients de partition relatifs, il serait possible d'établir les valeurs de Kd dans des échantillons de particules largement dominés par une de ces phases (bloom de diatomées, de coccolithophoridés, dépôt de poussière ou couche néphéloïde) (Chase et al., 2002; Chuang et al., 2013; Hayes et al., 2015; Roy-Barman et al., 2005). Cette détermination pourrait également reposer sur des leaching fractionnés de particules (Sholkovitz et al., 1994). Des expériences d'incubation peuvent aussi être envisagées, comme cela a été fait pour le thorium (Lin et al., 2015; Geibert and Usbeck, 2004), mais les conclusions variables de ces expériences pour étudier les scavenging des REE par les oxydes de Mn et hydroxydes de Fe (Bau, 1999; Koeppenkastrop and De Carlo, 1992, 1993; Ohta and Kawabe, 2001; De Carlo et al., 1997; Bau and Koschinsky, 2009). Il peut donc s'avérer délicat de conclure d'après de telles expériences. De plus, elles peuvent ne pas être représentatives de particules océaniques en termes de concentration et de sites d'adsorption potentiels, comme le suggèrent mes travaux. Si la méthode des leaching fractionnés ne permet pas d'isoler de manière catégorique les différentes phases, elle permettrait d'avoir un Kd caractéristique d'une fraction labile composée d'oxydes et d'hydroxydes, un Kd d'une fraction composée de matière organique et un Kd pour la matière réfractaire composée d'éléments lithogéniques et de tests phytoplanctoniques.

L'obtention de ces coefficients, une meilleure connaissance de la spéciation des REE ainsi que davantage de données avec lesquelles comparer les champs de particules modélisés permettrait de mieux contraindre les sources lithogéniques d'éléments traces à l'océan. Ainsi, il serait

possible de réduire l'incertitude sur le temps de résidence du Nd et de l'ensemble des REE par calcul à partir de concentrations mesurées ainsi que par la modélisation.

Références

Abadie C., Lacan F., Radic A., Pradoux C. and Poitrasson F. (2017) Iron isotopes reveal distinct dissolved iron sources and pathways in the intermediate versus deep Southern Ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **114**, 858–863.

Abbott A. N., Löhr S. and Trethewy M. (2019) Are Clay Minerals the Primary Control on the Oceanic Rare Earth Element Budget? *Front. Mar. Sci.* **6**, 504.

Akagi T. (2013) Rare earth element (REE)–silicic acid complexes in seawater to explain the incorporation of REEs in opal and the "leftover" REEs in surface water: New interpretation of dissolved REE distribution profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **113**, 174–192.

Akagi T., Fu F., Hongo Y. and Takahashi K. (2011) Composition of rare earth elements in settling particles collected in the highly productive North Pacific Ocean and Bering Sea: Implications for siliceous-matter dissolution kinetics and formation of two REE-enriched phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 4857–4876.

van Aken H. M. (2000) The hydrography of the mid-latitude northeast Atlantic Ocean: I: The deep water masses. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers,* **47**, Issue 5, 757-788, https://doi.org/10.1016/S0967-0637(99)00092-8.

van Aken H. M. and Becker G. (1996) Hydrography and through-flow in the north-eastern North Atlantic Ocean: the NANSEN project. *Progress in Oceanography* **38**, 297–346.

Alibo D. S. and Nozaki Y. (1999) Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 363–372.

Alibo D. S., Nozaki Y. and Jeandel C. (1999) Indium and yttrium in North Atlantic and Mediterranean waters: comparison to the Pacific data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 1991–1999.

Amakawa H., Nozaki Y., Alibo D. S., Zhang J., Fukugawa K. and Nagai H. (2004) Neodymium isotopic variations in Northwest Pacific waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 715–727.

Aries S., Valladon M., Polvé M. and Dupré B. (2000) A Routine Method for Oxide and Hydroxide Interference Corrections in ICP-MS Chemical Analysis of Environmental and Geological Samples. *Geostandards and Geoanalytical Research* **24**, 19–31.

Arraes-Mescoff R., Roy-Barman M., Coppola L., Souhaut M., Tachikawa K., Jeandel C., Sempéré R. and Yoro C. (2001) The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE and Th isotopes during in vitro degradation of large marine particles. *Marine Chemistry* **73**, 1–19.

Arsouze T., Dutay J.-C., Lacan F. and Jeandel C. (2009) Reconstructing the Nd oceanic cycle

using a coupled dynamical – biogeochemical model. *Biogeosciences* **6**, 2829–2846

Arsouze T., Dutay J.-C., Lacan F. and Jeandel C. (2007) Modeling the neodymium isotopic composition with a global ocean circulation model. *Chemical Geology* **239**, 165–177.

Artigue L. (2020) Cycles biogéochimiques océaniques : apports des traceurs élémentaires et isotopiques, l'aluminium et le fer couplés à une approche hydrodynamique. PhD, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier.

Artigue L., Wyatt N. J., Lacan F., Mahaffey C. and Lohan M. C. (2021) The Importance of Water Mass Transport and Dissolved-Particle Interactions on the Aluminum Cycle in the Subtropical North Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles* **35**, e2020GB006569.

Ayache, M., Dutay, J.-C., Tachikawa, K., Arsouze, T., and Jeandel, C.: Neodymium budget in the Mediterranean Sea: evaluating the role of atmospheric dusts using a high-resolution dynamical-biogeochemical model, Biogeosciences, 20, 205–227, https://doi.org/10.5194/bg-20-205-2023, 2023.

de Baar H. J. W., Bruland K. W., Schijf J., van Heuven S. M. A. C. and Behrens M. K. (2018) Low cerium among the dissolved rare earth elements in the central North Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **236**, 5–40.

Bacon M. P. and Anderson R. F. (1982) Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **87**, 2045–2056.

Barbot, S., Lagarde, M., Lyard, F., Marsaleix, P., Lherminier, P., & Jeandel, C. (2022). Internal tides responsible for lithogenic inputs along the Iberian continental slope. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 127, e2022JC018816. https://doi.org/10.1029/2022JC018816.

Basak C., Pahnke K., Frank M., Lamy F. and Gersonde R. (2015) Neodymium isotopic characterization of Ross Sea Bottom Water and its advection through the southern South Pacific. *Earth and Planetary Science Letters* **419**, 211–221.

Bau M. and Dulski P. (1999) Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the YrHo ratio of Proterozoic seawater. *Chem. Geol.* **155**, 77–90.

Bau M. and Koschinsky A. (2009) Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochem. J.* **43**, 37–47.

Bau M., Koschinsky A., Dulski P. and Hein J. R. (1996) Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **60**, 1709–1725.

Bayon G., Lemaitre N., Barrat J.-A., Wang X., Feng D. and Duperron S. (2020) Microbial utilization of rare earth elements at cold seeps related to aerobic methane oxidation. *Chemical Geology* **555**, 119832.

Behrens M. K., Pahnke K., Paffrath R., Schnetger B. and Brumsack H.-J. (2018) Rare earth

element distributions in the West Pacific: Trace element sources and conservative vs. non-conservative behavior. *Earth and Planetary Science Letters* **486**, 166–177.

Bejannin S., Tamborski J. J., van Beek P., Souhaut M., Stieglitz T., Radakovitch O., Claude C., Conan P., Pujo-Pay M., Crispi O., Le Roy E. and Estournel C. (2020) Nutrient Fluxes Associated With Submarine Groundwater Discharge From Karstic Coastal Aquifers (Côte Bleue, French Mediterranean Coastline). *Frontiers in Environmental Science* **7**.

Bertram, C.J. and Elderfield, H. (1992) The geochemical balance of the rare earth elements and neodymium isotopes in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **57**, 1957–1986.

Biller D. V. and Bruland K. W. (2012) Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater using the Nobias-chelate PA1 resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Marine Chemistry* **130–131**, 12–20.

Biscaye P. E., Flagg C. N. and Falkowski P. G. (1994) The shelf edge exchange processes experiment, SEEP-II: an introduction to hypotheses, results and conclusions. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **41**, 231–252.

Blanckenburg F. von (1999) Tracing Past Ocean Circulation? *Science* **286**, 1862–1863.

Boegman L. and Stastna M. (2019) Sediment Resuspension and Transport by Internal Solitary Waves. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **51**, 129–154.

Boyle E. A., Edmond J. M. and Sholkovitz E. R. (1977) The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 1313–1324.

Bruland K. W. and Lohan M. C. (2006) 6.02 Controls of Trace Metals in Seawater, 25.

Buffington J. M. (1999) The Legend of A.F. Shields, 12.

Burd A. B. and Jackson G. A. (2009) Particle Aggregation. *Annu. Rev. Mar. Sci.* **1**, 65–90.

Burnett W. C., Dulaiova H., Stringer C. and Peterson R. (2006) Submarine Groundwater Discharge: Its Measurement and Influence on the Coastal Zone. *Journal of Coastal Research*, 4.

Byrne R. H. and Li B. (1995) Comparative complexation behavior of the rare earths. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 4575–4589.

Cacchione D. A. (1970) Gravity waves over a slope. PhD, Woods Hole Oceanographic Institution.

Carroll J., Falkner kelly K., Brown E. T. and Moore W. S. (1993) The role of the Ganges-Brahmaputra mixing zone in supplying barium and226Ra to the Bay of Bengal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 2981–2990.

Casacuberta N., Masqué P., Garcia-Orellana J., Garcia-Tenorio R. and Buesseler K. O. (2013) ^{90}Sr and ^{89}Sr in seawater off Japan as a consequence of the Fukushima Dai-ichi nuclear accident. *Biogeosciences* **10**, 3649–3659.

Carter P., Vance D., Hillenbrand C. D., Smith J. A. and Shoosmith D. R. (2012) The

neodymium isotopic composition of waters masses in the eastern Pacific sector of the Southern Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **79**, 41–59.

Centre B. O. D. GEOTRACES IDP2021. *British Oceanographic Data Centre*.

Charette M. A., Lam P. J., Lohan M. C., Kwon E. Y., Hatje V., Jeandel C., Shiller A. M., Cutter G. A., Thomas A., Boyd P. W., Homoky W. B., Milne A., Thomas H., Andersson P. S., Porcelli D., Tanaka T., Geibert W., Dehairs F. and Garcia-Orellana J. (2016) Coastal ocean and shelf-sea biogeochemical cycling of trace elements and isotopes: lessons learned from GEOTRACES. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **374**, 20160076.

Chase Z., Anderson R. F., Fleisher M. Q. and Kubik P. W. (2002) The influence of particle composition and particle flux on scavenging of Th, Pa and Be in the ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **204**, 215–229.

Chavagnac V., Ali H. S., Jeandel C., Leleu T., Destrigneville C., Castillo A., Cotte L., Waeles M., Cathalot C., Laes-Huon A., Pelleter E., Nonnotte P., Sarradin P.-M. and Cannat M. (2018) Sulfate minerals control dissolved rare earth element flux and Nd isotope signature of buoyant hydrothermal plume (EMSO-Azores, 37°N Mid-Atlantic Ridge). *Chemical Geology* **499**, 111–125.

Chinni V. and Singh S. K. (2022) Dissolved iron cycling in the Arabian Sea and sub-tropical gyre region of the Indian Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **317**, 325–348.

Chinni V., Singh S. K., Bhushan R., Rengarajan R. and Sarma V. V. S. S. (2019) Spatial variability in dissolved iron concentrations in the marginal and open waters of the Indian Ocean. *Marine Chemistry* **208**, 11–28.

Chuang C.-Y., Santschi P. H., Ho Y.-F., Conte M. H., Guo L., Schumann D., Ayranov M. and Li Y.-H. (2013) Role of biopolymers as major carrier phases of Th, Pa, Pb, Po, and Be radionuclides in settling particles from the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* **157**, 131–143.

Conway T. M., Hamilton D. S., Shelley R. U., Aguilar-Islas A. M., Landing W. M., Mahowald N. M. and John S. G. (2019) Tracing and constraining anthropogenic aerosol iron fluxes to the North Atlantic Ocean using iron isotopes. *Nature Communications* **10**, 2628.

Copard K., Colin C., Frank N., Jeandel C., Montero-Serrano J.-C., Reverdin G. and Ferron B. (2011) Nd isotopic composition of water masses and dilution of the Mediterranean outflow along the southwest European margin. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **12**, Q06020.

Crocket K. C., Hill E., Abell R. E., Johnson C., Gary S. F., Brand T. and Hathorne E. C. (2018) Rare Earth Element Distribution in the NE Atlantic: Evidence for Benthic Sources, Longevity of the Seawater Signal, and Biogeochemical Cycling. *Front. Mar. Sci.* **5**, 147.

Daniault N., Mercier H., Lherminier P., Sarafanov A., Falina A., Zunino P., Pérez F. F., Ríos A. F., Ferron B., Huck T., Thierry V. and Gladyshev S. (2016) The northern North Atlantic Ocean mean circulation in the early 21st century. *Progress in Oceanography* **146**, 142–158.

De Baar H. J. W., Bacon M. P. and Brewer P. G. (1983) Rare-earth distributions with a positive Ce anomaly in the Western North Atlantic Ocean. *Nature* **301**, 324–327.

De Baar H. J. W., Bacon M. P., Brewer P. G. and Bruland K. W. (1985) Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1943–1959.

De Carlo E. H., Wen X.-Y. and Irving M. (1997) The Influence of Redox Reactions on the Uptake of Dissolved Ce by Suspended Fe and Mn Oxide Particles. *Aquatic Geochemistry* **3**, 357–389.

Decho A. W. (1990) Microbial exopolymer secretions in ocean environments: their role(s) in food webs and marine processes. *Oceanography and Marine Biology* **28**, 73–153.

Decker J. (2017) Functionalized metal-organic frameworks as selective metal adsorbents. Ghent University.

DePaolo D. J. and Wasserburg G. J. (1976) Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophys. Res. Lett.* **3**, 249–252.

DePaolo D. J. and Wasserburg G. J. (1979) Petrogenetic mixing models and Nd-Sr isotopic patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 615–627.

Dias J. M. A., Jouanneau J. M., Gonzalez R., Araújo M. F., Drago T., Garcia C., Oliveira A., Rodrigues A., Vitorino J. and Weber O. (2002) Present day sedimentary processes on the northern Iberian shelf. *Progress in Oceanography* **52**, 249–259.

Dickson R. R. and McCave I. N. (1986) Nepheloid layers on the continental slope west of Porcupine Bank. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* **33**, 791–818.

Douville E., Bienvenu P., Charlou J. L., Donval J. P., Fouquet Y., Appriou P. and Gamo T. (1999) Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 627–643.

Eckert J. M. and Sholkovitz E. R. (1976) The flocculation of iron, aluminium and humates from river water by electrolytes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**, 847–848.

Edmond J. M., Boyle E. D., Drummond D., Grant B. and Mislick T. (1978) Desorption of barium in the plume of the Zaire (Congo) river. *Netherlands Journal of Sea Research* **12**, 324–328.

Elderfield H. (1988) The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **A**, 105–126.

Elderfield H. and Greaves M. J. (1982) The rare earth elements in seawater. *Nature* **296**, 214–219.

Fabre S., Jeandel C., Zambardi T., Roustan M. and Almar R. (2019) An Overlooked Silica Source of the Modern Oceans: Are Sandy Beaches the Key? *Front. Earth Sci.* **7**, 231.

Filippova A., Frank M., Kienast M., Rickli J., Hathorne E., Yashayaev I. M. and Pahnke K. (2017) Water mass circulation and weathering inputs in the Labrador Sea based on

coupled Hf–Nd isotope compositions and rare earth element distributions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **199**, 164–184.

van de Flierdt T., Griffiths A. M., Lambelet M., Little S. H., Stichel T. and Wilson D. J. (2016) Neodymium in the oceans: a global database, a regional comparison and implications for palaeoceanographic research. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **374**, 20150293.

Fonseca-Batista D., Li X., Riou V., Michotey V., Deman F., Fripiat F., Guasco S., Brion N., Lemaitre N., Tonnard M., Gallinari M., Planquette H., Planchon F., Sarthou G., Elskens M., LaRoche J., Chou L. and Dehairs F. (2019) Evidence of high N2 fixation rates in the temperate northeast Atlantic. *Biogeosciences* **16**, 999–1017.

Fowler S. W. and Knauer G. A. (1986) Role of large particles in the transport of elements and organic compounds through the oceanic water column. *Progress in Oceanography* **16**, 147–194.

García-Ibáñez M. I., Pardo P. C., Carracedo L. I., Mercier H., Lherminier P., Ríos A. F. and Pérez F. F. (2015) Structure, transports and transformations of the water masses in the Atlantic Subpolar Gyre. *Progress in Oceanography* **135**, 18–36.

García-Ibáñez M. I., Pérez F. F., Lherminier P., Zunino P., Mercier H. and Tréguer P. (2018) Water mass distributions and transports for the 2014 GEOVIDE cruise in the North Atlantic. *Biogeosciences* **15**, 2075–2090.

Garcia-Orellana J., Rodellas V., Tamborski J., Diego-Feliu M., Beek P. van, Weinstein Y., Charette M., Alorda-Kleinglass A., Michael H. A., Stieglitz T. and Scholten J. (2021) Radium isotopes as submarine groundwater discharge (SGD) tracers: Review and recommendations. *Earth-Science Reviews* **220**, 103681.

Garcia-Solsona E. and Jeandel C. (2020) Balancing Rare Earth Element distributions in the Northwestern Mediterranean Sea. *Chemical Geology* **532**, 119372.

Garcia-Solsona E., Jeandel, Catherine, Labatut, Marie, Lacan, François, Vance, Derek, Chavagnac, Valérie, and Pradoux, Catherine (2014) Rare earth elements and Nd isotopes tracing water mass mixing and particle-seawater interactions in the SE Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **125**, 351–372.

Geibert W. and Usbeck R. (2004) Adsorption of thorium and protactinium onto different particle types: experimental findings 11Associate editor: S. Krishnaswami. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 1489–1501.

Goldstein S. J. and Jacobsen S. B. (1988) REE in the Great Whale River estuary, northwest Quebec. *Earth and Planetary Science Letters* **88**, 241–252.

Goldstein S. L. and Hemming S. R. (2003) 6.17 - Long-lived Isotopic Tracers in Oceanography, Paleoceanography, and Ice-sheet Dynamics. In *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, Oxford. pp. 453–489.

Gourain A., Planquette H., Cheize M., Lemaitre N., Menzel Barraqueta J.-L., Shelley R., Lherminier P. and Sarthou G. (2018) Inputs and processes affecting the distribution of particulate iron in the North Atlantic along the GEOVIDE (GEOTRACES GA01) section. *Biogeosciences Discussions*, 1–42.

Greaves M. J., Statham P. J. and Elderfield H. (1994) Rare earth element mobilization from marine atmospheric dust into seawater. *Marine Chemistry* **46**, 255–260.

Grenier M., Jeandel C., Lacan F., Vance D., Venchiarutti C., Cros A. and Cravatte S. (2013) From the subtropics to the central equatorial Pacific Ocean: Neodymium isotopic composition and rare earth element concentration variations. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **118**, 592–618.

Grenier M., Garcia-Solsona E., Lemaitre N., Trull T. W., Bouvier V., Nonnotte P., van Beek P., Souhaut M., Lacan F. and Jeandel C. (2018) Differentiating Lithogenic Supplies, Water Mass Transport, and Biological Processes On and Off the Kerguelen Plateau Using Rare Earth Element Concentrations and Neodymium Isotopic Compositions. *Front. Mar. Sci.* **5**, 426.

Guieu C., Bonnet S., Petrenko A., Menkes C., Chavagnac V., Desboeufs K., Maes C. and Moutin T. (2018) Iron from a submarine source impacts the productive layer of the Western Tropical South Pacific (WTSP). *Sci Rep* **8**, 9075.

Haley B. A., Du J., Abbott A. N. and McManus J. (2017) The Impact of Benthic Processes on Rare Earth Element and Neodymium Isotope Distributions in the Oceans. *Frontiers in Marine Science* **4**.

Hanor J. S. and Chan L. H. (1977) Non-conservative behavior of barium during mixing of Mississippi River and Gulf of Mexico waters. *Earth and Planetary Science Letters* **37**, 242–250.

Haskin M. A. and Haskin L. A. (1966) Rare Earths in European Shales: A Redetermination. *Science* **154**, 507–509.

Hatje V., Bruland K. W. and Flegal A. R. (2016) Increases in Anthropogenic Gadolinium Anomalies and Rare Earth Element Concentrations in San Francisco Bay over a 20 Year Record. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 4159–4168.

Hayes C. T., Anderson R. F., Fleisher M. Q., Serno S., Winckler G. and Gersonde R. (2013) Quantifying lithogenic inputs to the North Pacific Ocean using the long-lived thorium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* **383**, 16–25.

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. and Moran S. B. (2015) Intensity of Th and Pa scavenging partitioned by particle chemistry in the North Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* **170**, 49–60.

Henderson G. M., Anderson R. F., Adkins J., Andersson P., Boyle E. A., Cutter G., de Baar H., Eisenhauer A., Frank M., Francois R., Orians K., Gamo T., German C., Jenkins W., Moffett J., Jeandel C., Jickells T., Krishnaswami S., Mackey D., Measures C. I., Moore J. K., Oschlies A., Pollard R., van der Loeff M. R., Schlitzer R., Sharma M., von Damm K., Zhang J., Masque P. and Grp S. W. (2007) GEOTRACES - An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Chemie Der Erde-Geochemistry* **67**, 85–131.

Henry F., Jeandel C., Dupré B. and Minster J.-F. (1994) Particulate and dissolved Nd in the western Mediterranean Sea: Sources, fate and budget. *Marine Chemistry* **45**, 283–305.

Homoky W. B., John S. G., Conway T. M. and Mills R. A. (2013) Distinct iron isotopic signatures and supply from marine sediment dissolution. *Nat Commun* **4**, 2143.

van Hulten M., Dutay J.-C. and Roy-Barman M. (2018) A global scavenging and circulation ocean model of thorium-230 and protactinium-231 with improved particle dynamics (NEMO–ProThorP 0.1). *Geoscientific Model Development* **11**, 3537–3556.

Huthnance J. M. (1989) Internal tides and waves near the continental shelf edge. *Geophysical & Astrophysical Fluid Dynamics* **48**, 81–106.

Hyrup Møller L., Støving Jensen C., N. Nguyen T. T. T., Stürup S. and Gammelgaard B. (2015) Evaluation of a membrane desolvator for LC-ICP-MS analysis of selenium and platinum species for application to peptides and proteins. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **30**, 277–284.

Ito A., Myriokefalitakis S., Kanakidou M., Mahowald N. M., Scanza R. A., Hamilton D. S., Baker A. R., Jickells T., Sarin M., Bikkina S., Gao Y., Shelley R. U., Buck C. S., Landing W. M., Bowie A. R., Perron M. M. G., Guieu C., Meskhidze N., Johnson M. S., Feng Y., Kok J. F., Nenes A. and Duce R. A. (2019) Pyrogenic iron: The missing link to high iron solubility in aerosols. *Science Advances* **5**, eaau7671.

Jeandel C. (2016) Overview of the mechanisms that could explain the 'Boundary Exchange' at the land–ocean contact. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **374**, 20150287.

Jeandel C., Arsouze T., Lacan F., Téchiné P. and Dutay J.-C. (2007) Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins. *Chemical Geology* **239**, 156–164.

Jeandel C. (1993) Concentration and isotopic composition of Nd in the South Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **117**, 581–591.

Jeandel C., Bishop J. K. and Zindler A. (1995) Exchange of neodymium and its isotopes between seawater and small and large particles in the Sargasso Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 535–547.

Jeandel C., Delattre H., Grenier M., Pradoux C. and Lacan F. (2013) Rare earth element concentrations and Nd isotopes in the Southeast Pacific Ocean. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **14**, 328–341.

Jeandel C., Loeff M. R. van der, Lam P. J., Roy-Barman M., Sherrell R. M., Sven Kretschmer, Chris German, and Frank Dehairs (2015) What did we learn about ocean particle dynamics in the GEOSECS–JGOFS era? *Prog. Oceanogr.*

Jeandel C. and Oelkers E. H. (2015) The influence of terrigenous particulate material dissolution on ocean chemistry and global element cycles. *Chemical Geology* **395**, 50–66.

Jeandel C., Peucker-Ehrenbrink B., Jones M. T., Pearce C. R., Oelkers E. H., Godderis Y., Lacan F., Aumont O. and Arsouze T. (2011) Ocean margins: The missing term in oceanic element budgets? *Eos, Transactions American Geophysical Union* **92**, 217–218.

Jeandel C., Thouron D. and Fieux M. (1998) Concentrations and isotopic compositions of neodymium in the eastern Indian Ocean and Indonesian straits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 2597–2607.

Jia Y., Tian Z., Shi X., Liu J. P., Chen J., Liu X., Ye R., Ren Z. and Tian J. (2019) Deep-sea Sediment Resuspension by Internal Solitary Waves in the Northern South China Sea. *Sci Rep* **9**, 12137.

Johannesson K. H. and Burdige D. J. (2007) Balancing the global oceanic neodymium budget: Evaluating the role of groundwater. *Earth and Planetary Science Letters* **253**, 129–142.

Kaufman A., Trier R. M., Broecker W. S. and Feely H. W. (1973) Distribution of 228Ra in the world ocean. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)* **78**, 8827–8848.

Kennedy J. F. (1995) The Albert Shields Story. *Journal of Hydraulic Engineering* **121**, 766–772.

Khatiwala S., Tanhua T., Mikaloff Fletcher S., Gerber M., Doney S. C., Graven H. D., Gruber N., McKinley G. A., Murata A., Ríos A. F. and Sabine C. L. (2013) Global ocean storage of anthropogenic carbon. *Biogeosciences* **10**, 2169–2191.

Kim I. and Kim G. (2014) Submarine groundwater discharge as a main source of rare earth elements in coastal waters. *Marine Chemistry* **160**, 11–17.

Klar J. K., Homoky W. B., Statham P. J., Birchill A. J., Harris E. L., Woodward E. M. S., Silburn B., Cooper M. J., James R. H., Connelly D. P., Chever F., Lichtschlag A. and Graves C. (2017) Stability of dissolved and soluble Fe(II) in shelf sediment pore waters and release to an oxic water column. *Biogeochemistry* **135**, 49–67.

Klar J. K., Schlosser C., Milton J. A., Woodward E. M. S., Lacan F., Parkinson I. J., Achterberg E. P. and James R. H. (2018) Sources of dissolved iron to oxygen minimum zone waters on the Senegalese continental margin in the tropical North Atlantic Ocean: Insights from iron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **236**, 60–78.

Klinkhammer G., Elderfield H. and Hudson A. (1983) Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents. *Nature* **305**, 185–188.

Klinkhammer G. P., Elderfield H., Edmond J. M. and Mitra A. (1994) Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 5105–5113.

Koeppenkastrop D. and De Carlo E. H. (1992) Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach. *Chemical Geology* **95**, 251–263.

Kuss J., Garbe-Schönberg C.-D. and Kremling K. (2001) Rare earth elements in suspended particulate material of North Atlantic surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 187–199.

Labatut M., Lacan F., Pradoux C., Chmeleff J., Radic A., Murray J. W., Poitrasson F., Johansen A. M. and Thil F. (2014) Iron sources and dissolved-particulate interactions in the seawater of the Western Equatorial Pacific, iron isotope perspectives. *Global*

Biogeochemical Cycles **28**, 1044–1065.

Lacan F. and Jeandel C. (2005) Acquisition of the neodymium isotopic composition of the North Atlantic Deep Water. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **6**, n/a-n/a.

Lacan F. and Jeandel C. (2004a) Subpolar Mode Water formation traced by neodymium isotopic composition. *Geophysical Research Letters* **31**.

Lacan F. and Jeandel C. (2004b) Neodymium isotopic composition and rare earth element concentrations in the deep and intermediate Nordic Seas: Constraints on the Iceland Scotland Overflow Water signature. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **5**.

Lacan F. and Jeandel C. (2001) Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Paci¢c Ocean using neodymium isotopic compositions and Rare Earth Element patterns. *Earth Planet. Sc. Lett.*, 497–512.

Lacan F., Tachikawa K. and Jeandel C. (2012) Neodymium isotopic composition of the oceans: A compilation of seawater data. *Chemical Geology* **300–301**, 177–184.

Laeter J. R. de, Böhlke J. K., Bièvre P. D., Hidaka H., Peiser H. S., Rosman K. J. R. and Taylor P. D. P. (2003) Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **75**, 683–800.

Lagarde M., Lemaitre N., Planquette H., Grenier M., Belhadj M., Lherminier P. and Jeandel C. (2020) Particulate rare earth element behavior in the North Atlantic (GEOVIDE cruise). *Biogeosciences* **17**, 5539–5561.

Lagarde M., Pham V., M., Lherminier P., Belhadj M., and Jeandel C: Dissolved Rare Earth Elements non-conservative behavior in the North Atlantic : margin inputs, deep waters scavenging and partition coefficients. Soumis à Geochimica and Cosmochimica Acta, Janvier 2022.

Lam P. J. and Bishop J. K. B. (2008) The continental margin is a key source of iron to the HNLC North Pacific Ocean: Continental margin and the North Pacific. *Geophys. Res. Lett.* **35**, L07608.

Lam P. J., Heller M. I., Lerner P. E., Moffett J. W. and Buck K. N. (2020) Unexpected Source and Transport of Iron from the Deep Peru Margin. *ACS Earth Space Chem.* **4**, 977–992.

Lam P. J. and Marchal O. (2015) Insights into Particle Cycling from Thorium and Particle Data. *Annu. Rev. Mar. Sci.* **7**, 159–184.

Lam P. J., Ohnemus D. C. and Auro M. E. (2015a) Size-fractionated major particle composition and concentrations from the US GEOTRACES North Atlantic Zonal Transect. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **116**, 303–320.

Lam P. J., Twining B. S., Jeandel C., Roychoudhury A., Resing J. A., Santschi P. H. and Anderson R. F. (2015b) Methods for analyzing the concentration and speciation of major and trace elements in marine particles. *Progress in Oceanography* **133**, 32–42.

Lambelet M., van de Flierdt T., Butler E. C. V., Bowie A. R., Rintoul S. R., Watson R. J., Remenyi T., Lannuzel D., Warner M., Robinson L. F., Bostock H. C. and Bradtmiller

L. I. (2018) The Neodymium Isotope Fingerprint of Adélie Coast Bottom Water. *Geophysical Research Letters* **45**, 11,247-11,256.

Lambelet M., van de Flierdt T., Crocket K., Rehkämper M., Kreissig K., Coles B., Rijkenberg M. J. A., Gerringa L. J. A., de Baar H. J. W. and Steinfeldt R. (2016) Neodymium isotopic composition and concentration in the western North Atlantic Ocean: Results from the GEOTRACES GA02 section. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **177**, 1–29.

de Lavergne C., Falahat S., Madec G., Roquet F., Nycander J. and Vic C. (2019) Toward global maps of internal tide energy sinks. *Ocean Modelling* **137**, 52–75.

Lemaitre N., Planchon F., Planquette H., Dehairs F., Fonseca-Batista D., Roukaerts A., Deman F., Tang Y., Mariez C. and Sarthou G. (2018a) High variability of particulate organic carbon export along the North Atlantic GEOTRACES section GA01 as deduced from 234Th fluxes. *Biogeosciences* **15**, 6417–6437.

Lemaitre N., Planquette H., Sarthou G., Jacquet S., García-Ibáñez M. I., Gourain A., Cheize M., Monin L., André L., Laha P., Terryn H. and Dehairs F. (2018b) Particulate barium tracing of significant mesopelagic carbon remineralisation in the North Atlantic. *Biogeosciences* **15**, 2289–2307.

Levier M. (2021) Développement et utilisation de l'Actinium-227 comme traceur du mélange dans l'océan profond. Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, Université Paris-Saclay.

Libes S. (2009) *Introduction to Marine Biogeochemistry*., Academic Press.

Lin M., Qiao J., Hou X., Steier P., Golser R., Schmidt M., Dellwig O., Hansson M., Bäck Ö., Vartti V.-P., Stedmon C., She J., Murawski J., Aldahan A. and Schmied S. A. K. (2022) Anthropogenic 236U and 233U in the Baltic Sea: Distributions, source terms, and budgets. *Water Research* **210**, 117987.

Lin P., Chen M. and Guo L. (2015) Effect of natural organic matter on the adsorption and fractionation of thorium and protactinium on nanoparticles in seawater. *Marine Chemistry* **173**, 291–301.

Little S. H., Vance D., Siddall M. and Gasson E. (2013) A modeling assessment of the role of reversible scavenging in controlling oceanic dissolved Cu and Zn distributions. *Global Biogeochemical Cycles* **27**, 780–791.

Locarnini R. A., Mishonov A. V., Baranova O. K., Boyer T. P., Zweng M. M., Garcia H. E., Reagan J. R., Weathers K. A., Paver C. R. and Smolyar I. V. (2018) World Ocean Atlas 2018, Volume 1: Temperature. A. Mishonov Technical Edition.

Longhurst A. (1995) Seasonal cycles of pelagic production and consumption. *Progress in Oceanography* **36**, 77–167.

Longhurst A. R. (2007) Chapter 2 - Biogeographic partition of the ocean. In *Ecological Geography of the Sea (Second Edition)* (ed. A. R. Longhurst). Academic Press, Burlington. pp. 19–34.

Lough A. J. M., Connelly D. P., Homoky W. B., Hawkes J. A., Chavagnac V., Castillo A.,

Kazemian M., Nakamura K., Araki T., Kaulich B. and Mills R. A. (2019) Diffuse Hydrothermal Venting: A Hidden Source of Iron to the Oceans. *Frontiers in Marine Science* **6**.

Lozier M. S., Owens W. B. and Curry R. G. (1995) The climatology of the North Atlantic. *Progress in Oceanography* **36**, 1–44.

MacKinnon J. (2013) Mountain waves in the deep ocean. *Nature* **501**, 321–322.

Martin J.-M., Høgdahl O. and Philippot J. C. (1976) Rare earth element supply to the Ocean. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)* **81**, 3119–3124.

Masunaga E., Arthur R. S. and Yamazaki H. (2020) Baroclinic Residual Circulation and Mass Transport Due to Internal Tides. *J. Geophys. Res. Oceans* **125**.

McCave I. N. and Hall I. R. (2002) Turbidity of waters over the Northwest Iberian continental margin. *Progress in Oceanography* **52**, 299–313.

McCave I. N., Hall I. R., Antia A. N., Chou L., Dehairs F., Lampitt R. S., Thomsen L., van Weering T. C. E. and Wollast R. (2001) Distribution, composition and flux of particulate material over the European margin at 47°–50°N. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **48**, 3107–3139.

Measures C., Hatta M., Fitzsimmons J. and Morton P. (2015) Dissolved Al in the zonal N Atlantic section of the US GEOTRACES 2010/2011 cruises and the importance of hydrothermal inputs. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **116**, 176–186.

Mercier H., Lherminier P., Sarafanov A., Gaillard F., Daniault N., Desbruyères D., Falina A., Ferron B., Gourcuff C., Huck T. and Thierry V. (2015) Variability of the meridional overturning circulation at the Greenland–Portugal OVIDE section from 1993 to 2010. *Progress in Oceanography* **132**, 250–261.

Michard A. (1989) Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 745–750.

Michard A. and Albarède F. (1986) The REE content of some hydrothermal fluids. *Chemical Geology* **55**, 51–60.

Middag R., Hulten M. M. P. van, Aken H. M. V., Rijkenberg M. J. A., Gerringa L. J. A., Laan P. and Baar H. J. W. de (2015) Dissolved aluminium in the ocean conveyor of the West Atlantic Ocean: Effects of the biological cycle, scavenging, sediment resuspension and hydrography. *Marine Chemistry* **177**, 69–86.

Millero F. J. (1992) Stability constants for the formation of rare earth-inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 3123–3132.

Mitra A., Elderfield H. and Greaves M. (1994) Rare earth elements in submarine hydrothermal fluids and plumes from the Mid-Atlantic Ridge. *Marine Chemistry* **46**, 217–235.

Moffett J. W. (1990) Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature* **345**, 421–423.

Moffett J. W. (1994) The relationship between cerium and manganese oxidation in the marine environment. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 1309–1318.

Moffett J. W. and German C. R. (2020) Distribution of iron in the Western Indian Ocean and the Eastern tropical South pacific: An inter-basin comparison. *Chemical Geology* **532**, 119334.

Montagna P., Colin C., Frank M., Störling T., Tanhua T., Rijkenberg M. J. A., Taviani M., Schroeder K., Chiggiato J., Gao G., Dapoigny A. and Goldstein S. L. (2022) Dissolved neodymium isotopes in the Mediterranean Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **322**, 143–169.

Montero P., Bea F., González-Lodeiro F., Talavera C. and Whitehouse M. J. (2007) Zircon ages of the metavolcanic rocks and metagranites of the Ollo de Sapo Domain in central Spain: implications for the Neoproterozoic to Early Palaeozoic evolution of Iberia. *Geol. Mag.* **144**, 963–976.

Moore J. K., Doney S. C., Glover D. M. and Fung I. Y. (2001) Iron cycling and nutrient-limitation patterns in surface waters of the World Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **49**, 463–507.

Moore W. S. (1996) Large groundwater inputs to coastal waters revealed by 226Ra enrichments. *Nature* **380**, 612–614.

Müller P. and Briscoe M. (2000) Diapycnal Mixing and Internal Waves. *Oceanog* **13**, 98–103.

Munk W. and Wunsch C. (1998) Abyssal recipes II: energetics of tidal and wind mixing. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **45**, 1977–2010.

Nielsen F. H. (2000) Evolutionary events culminating in specific minerals becoming essential for life. *European Journal of Nutrition* **39**, 62–66.

Noble A. E., Lamborg C. H., Ohnemus D. C., Lam P. J., Goepfert T. J., Measures C. I., Frame C. H., Casciotti K. L., DiTullio G. R., Jennings J. and Saito M. A. (2012) Basin-scale inputs of cobalt, iron, and manganese from the Benguela-Angola front to the South Atlantic Ocean. *Limnology and Oceanography* **57**, 989–1010.

Nozaki Y. (1984) Excess 227Ac in deep ocean water. *Nature* **310**, 486–488.

Nozaki Y. and Alibo D. S. (2003) Importance of vertical geochemical processes in controlling the oceanic profiles of dissolved rare earth elements in the northeastern Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **205**, 155–172.

Nozaki Y., Horibe Y. and Tsubota H. (1981) The water column distributions of thorium isotopes in the western North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters* **54**, 203–216.

Ohnemus D. C. and Lam P. J. (2015) Cycling of lithogenic marine particles in the US GEOTRACES North Atlantic transect. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **116**, 283–302.

Ohta A. and Kawabe I. (2001) REE(III) adsorption onto Mn dioxide (δ-MnO2) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ-MnO2. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **65**,

695–703.

Osborne A. H., Haley B. A., Hathorne E. C., Plancherel Y. and Frank M. (2015) Rare earth element distribution in Caribbean seawater: Continental inputs versus lateral transport of distinct REE compositions in subsurface water masses. *Marine Chemistry* **177**, 172–183.

Palmer M. R. (1985) Rare earth elements in foraminifera tests. *Earth and Planetary Science Letters* **73**, 285–298.

Palmer M. R. and Elderfield H. (1986) Rare earth elements and neodymium isotopes in ferromanganese oxide coatings of Cenozoic foraminifera from the Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 409–417.

Passow U. (2000) Formation of transparent exopolymer particles, TEP, from dissolved precursor material. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **192**, 1–11.

Pedreira R. M. A., Pahnke K., Böning P. and Hatje V. (2018) Tracking hospital effluent-derived gadolinium in Atlantic coastal waters off Brazil. *Water Research* **145**, 62–72.

Pérez F. F., Mercier H., Vázquez-Rodríguez M., Lherminier P., Velo A., Pardo P. C., Rosón G. and Ríos A. F. (2013) Atlantic Ocean CO2 uptake reduced by weakening of the meridional overturning circulation. *Nature Geoscience* **6**, 146–152.

Perkin R. and Lewis E. (1980) The Practical Salinity Scale 1978: Fitting the data. *IEEE J. Oceanic Eng.* **5**, 9–16.

Pham V. Q. (2020) Traçage de l'empreinte lithogénique en mers de Corail et des Salomon : apport des terres rares et de la composition isotopique du néodyme. PhD. Université de Toulouse III – Paul Sabatier.

Pham V. Q., Grenier M., Cravatte S., Michael S., Jacquet S., Belhadj M., Nachez Y., Germineaud C. and Jeandel C. (2019) Dissolved rare earth elements distribution in the Solomon Sea. *Chemical Geology* **524**, 11–36.

Piepgras D. J. and Wasserburg G. J. (1983) Influence of the Mediterranean Outflow on the isotopic composition of neodymium in waters of the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **88**, 5997–6006.

Piepgras D. J. and Wasserburg G. J. (1982) Isotopic Composition of Neodymium in Waters from the Drake Passage. *Science* **217**, 207–214.

Piepgras D. J. and Wasserburg G. J. (1980) Neodymium isotopic variations in seawater. *Earth and Planetary Science Letters* **50**, 128–138.

Planquette H., Statham P. J., Fones G. R., Charette M. A., Moore C. M., Salter I., Nédélec F. H., Taylor S. L., French M., Baker A. R., Mahowald N. and Jickells T. D. (2007) Dissolved iron in the vicinity of the Crozet Islands, Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **54**, 1999–2019.

Pourret O. and Tuduri J. (2017) Continental shelves as potential resource of rare earth elements. *Sci Rep* **7**, 5857.

Radic A., Lacan F. and Murray J. W. (2011) Iron isotopes in the seawater of the equatorial Pacific Ocean: New constraints for the oceanic iron cycle. *Earth and Planetary Science Letters* **306**, 1–10.

Reygondeau G., Guidi L., Beaugrand G., Henson S. A., Koubbi P., MacKenzie B. R., Sutton T. T., Fioroni M. and Maury O. (2018) Global biogeochemical provinces of the mesopelagic zone. *Journal of Biogeography* **45**, 500–514.

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. and Arsouze T. (2021) Global continental and marine detrital εNd: An updated compilation for use in understanding marine Nd cycling. *Chemical Geology* **567**, 120119.

Rocha C. L. D. L. (2007) 6.04 - The Biological Pump. In *Treatise on Geochemistry* (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian). Pergamon, Oxford. pp. 1–29.

Rossby T. (1996) The North Atlantic Current and surrounding waters: At the crossroads. *Rev. Geophys.* **34**, 463–481.

Rousseau T. C. C., Sonke J. E., Chmeleff J., van Beek P., Souhaut M., Boaventura G., Seyler P. and Jeandel C. (2015) Rapid neodymium release to marine waters from lithogenic sediments in the Amazon estuary. *Nat Commun* **6**, 7592.

Rousseau T. C. C., Sonke J. E., Chmeleff J., Candaudap F., Lacan F., Boaventura G., Seyler P. and Jeandel C. (2013) Rare earth element analysis in natural waters by multiple isotope dilution – sector field ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **28**, 573.

Roy-Barman M., Chen J. H. and Wasserburg G. J. (1996) 230Th232Th systematics in the central Pacific Ocean: The sources and the fates of thorium. *Earth and Planetary Science Letters* **139**, 351–363.

Roy-Barman M., Jeandel C., Souhaut M., Loeff M. R. van der, Voege I., Leblond N. and Freydier R. (2005) The influence of particle composition on thorium scavenging in the NE Atlantic ocean (POMME experiment). *Earth and Planetary Science Letters* **240**, 681–693.

Rudnick R. L. and Gao S. (2014) Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry* Elsevier. pp. 1–51.

Sabine C. L., Feely R. A., Gruber N., Key R. M., Lee K., Bullister J. L., Wanninkhof R., Wong C. S., Wallace D. W. R., Tilbrook B., Millero F. J., Peng T.-H., Kozyr A., Ono T. and Rios A. F. (2004) The Oceanic Sink for Anthropogenic CO_2. *Science* **305**, 367–371.

Sarafanov A., Falina A., Mercier H., Lherminier P. and Sokov A. (2009) Recent changes in the Greenland–Scotland overflow-derived water transport inferred from hydrographic observations in the southern Irminger Sea. *Geophys. Res. Lett.* **36**, L13606.

Sarafanov A., Falina A., Mercier H., Sokov A., Lherminier P., Gourcuff C., Gladyshev S., Gaillard F. and Daniault N. (2012) Mean full-depth summer circulation and transports at the northern periphery of the Atlantic Ocean in the 2000s. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **117**.

Sarthou G., Lherminier P., Achterberg E. P., Alonso-Pérez F., Bucciarelli E., Boutorh J., Bouvier V., Boyle E. A., Branellec P., Carracedo L. I., Casacuberta N., Castrillejo M., Cheize M., Contreira Pereira L., Cossa D., Daniault N., De Saint-Léger E., Dehairs F., Deng F., Desprez de Gésincourt F., Devesa J., Foliot L., Fonseca-Batista D., Gallinari M., García-Ibáñez M. I., Gourain A., Grossteffan E., Hamon M., Heimbürger L. E., Henderson G. M., Jeandel C., Kermabon C., Lacan F., Le Bot P., Le Goff M., Le Roy E., Lefèbvre A., Leizour S., Lemaitre N., Masqué P., Ménage O., Menzel Barraqueta J.-L., Mercier H., Perault F., Pérez F. F., Planquette H. F., Planchon F., Roukaerts A., Sanial V., Sauzède R., Schmechtig C., Shelley R. U., Stewart G., Sutton J. N., Tang Y., Tisnérat-Laborde N., Tonnard M., Tréguer P., van Beek P., Zurbrick C. M. and Zunino P. (2018) Introduction to the French GEOTRACES North Atlantic Transect (GA01): GEOVIDE cruise. *Biogeosciences* **15**, 7097–7109.

Schijf J. and Byrne R. H. (2004) Determination of SO4β1 for yttrium and the rare earth elements at I = 0.66 m and t = 25°C—implications for YREE solution speciation in sulfate-rich waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 2825–2837.

Schijf J. and Byrne R. H. (2021) Speciation of yttrium and the rare earth elements in seawater: Review of a 20-year analytical journey. *Chemical Geology* **584**, 120479.

Schijf J., Christenson E. A. and Byrne R. H. (2015) YREE scavenging in seawater: A new look at an old model. *Marine Chemistry* **177**, 460–471.

Schlitzer R. eGEOTRACES - Electronic Atlas of GEOTRACES Sections and Animated 3D Scenes, 2021.

Schlitzer R. (2015) Ocean Data View.

Seager R., Battisti D. S., Yin J., Gordon N., Naik N., Clement A. C. and Cane M. A. (2002) Is the Gulf Stream responsible for Europe's mild winters? *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **128**, 2563–2586.

Shiller A. M., Chan E. W., Joung D. J., Redmond M. C. and Kessler J. D. (2017) Light rare earth element depletion during Deepwater Horizon blowout methanotrophy. *Sci Rep* **7**, 10389.

Sholkovitz E. R. and Copland D. (1981) The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in a river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 181–189.

Sholkovitz E. R., Elderfield H., Szymczak R. and Casey K. (1999) Island weathering: river sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Marine Chemistry* **68**, 39–57.

Sholkovitz E. R., Landing W. M. and Lewis B. L. (1994) Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 1567–1579.

Siddall M., Khatiwala S., van de Flierdt T., Jones K., Goldstein S. L., Hemming S. and Anderson R. F. (2008) Towards explaining the Nd paradox using reversible scavenging in an ocean general circulation model. *Earth and Planetary Science Letters* **274**, 448–461.

Singh N. D., Chinni V. and Singh S. K. (2020) Dissolved aluminium cycling in the northern, equatorial and subtropical gyre region of the Indian Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **268**, 160–185.

Sohrin Y., Urushihara S., Nakatsuka S., Kono T., Higo E., Minami T., Norisuye K. and Umetani S. (2008) Multielemental Determination of GEOTRACES Key Trace Metals in Seawater by ICPMS after Preconcentration Using an Ethylenediaminetriacetic Acid Chelating Resin. *Anal. Chem.* **80**, 6267–6273.

Spivack A. J. and Wasserburg G. J. (1988) Neodymium isotopic composition of the Mediterranean outflow and the eastern North Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 2767–2773.

Stemmann L., Gorsky G., Marty J.-C., Picheral M. and Miquel J.-C. (2002) Four-year study of large-particle vertical distribution (0–1000m) in the NW Mediterranean in relation to hydrology, phytoplankton, and vertical flux. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **49**, 2143–2162.

Stichel T., Frank M., Rickli J. and Haley B. A. (2012) The hafnium and neodymium isotope composition of seawater in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **317–318**, 282–294.

Stichel T., Kretschmer S., Geibert W., Lambelet M., Plancherel Y., Rutgers van der Loeff M. and van de Flierdt T. (2020a) Particle–Seawater Interaction of Neodymium in the North Atlantic. *ACS Earth Space Chem.* **4**, 1700–1717.

Stichel T., Kretschmer S., Geibert W., Lambelet M., Plancherel Y., Rutgers van der Loeff M. and van de Flierdt T. (2020b) Particle–Seawater Interaction of Neodymium in the North Atlantic. *ACS Earth Space Chem.* **4**, 1700–1717.

Tachikawa K., Arsouze T., Bayon G., Bory A., Colin C., Dutay J.-C., Frank N., Giraud X., Gourlan A. T., Jeandel C., Lacan F., Meynadier L., Montagna P., Piotrowski A. M., Plancherel Y., Pucéat E., Roy-Barman M. and Waelbroeck C. (2017) The large-scale evolution of neodymium isotopic composition in the global modern and Holocene ocean revealed from seawater and archive data. *Chemical Geology* **457**, 131–148.

Tachikawa K., Athias V. and Jeandel C. (2003) Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **108**.

Tachikawa K., Handel C. and Dupré B. (1997) Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in settling particulate material of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **44**, 1769–1792.

Tachikawa K., Jeandel C. and Roy-Barman M. (1999a) A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs. *Earth and Planetary Science Letters* **170**, 433–446.

Tachikawa K., Jeandel C., Vangriesheim A. and Dupré B. (1999b) Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in suspended particles of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **46**, 733–755.

Tachikawa K., Roy-Barman M., Michard A., Thouron D., Yeghicheyan D. and Jeandel C. (2004) Neodymium isotopes in the Mediterranean Sea: comparison between seawater and sediment signals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 3095–3106.

Tagliabue A., Bopp L. and Aumont O. (2009) Evaluating the importance of atmospheric and sedimentary iron sources to Southern Ocean biogeochemistry. *Geophysical Research Letters* **36**.

Thierry V., Boisséson E. de and Mercier H. (2008) Interannual variability of the Subpolar Mode Water properties over the Reykjanes Ridge during 1990–2006. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **113**.

Thorpe S. A. and White M. (1988) A deep intermediate nepheloid layer. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* **35**, 1665–1671.

Turekian K. K. (1977) The fate of metals in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 1139–1144.

UNESCO (1981) The Practical Salinity Scale 1978 and the International Equation of State of Seawater 1980. *UNESCO technical papers in marine science* **36**, 25.

Wang R., Clegg J. A., Scott P. M., Larkin C. S., Deng F., Thomas A. L., Zheng X.-Y. and Piotrowski A. M. (2021) Reversible scavenging and advection – Resolving the neodymium paradox in the South Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **314**, 121–139.

Wasserburg G. J., Jacobsen S. B., DePaolo D. J., McCulloch M. T. and Wen T. (1981) Precise determination of SmNd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 2311–2323.

Waterhouse A. F., MacKinnon J. A., Nash J. D., Alford M. H., Kunze E., Simmons H. L., Polzin K. L., Laurent L. C. S., Sun O. M., Pinkel R., Talley L. D., Whalen C. B., Huussen T. N., Carter G. S., Fer I., Waterman S., Garabato A. C. N., Sanford T. B. and Lee C. M. (2014) Global Patterns of Diapycnal Mixing from Measurements of the Turbulent Dissipation Rate. *Journal of Physical Oceanography* **44**, 1854–1872.

Wells Mark. L., Vallis G. K. and Silver E. A. (1999) Tectonic processes in Papua New Guinea and past productivity in the eastern equatorial Pacific Ocean. *Nature* **398**, 601–604.

Wilson D. J., Piotrowski A. M., Galy A. and McCave I. N. (2012) A boundary exchange influence on deglacial neodymium isotope records from the deep western Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **341–344**, 35–47.

Yashayaev I., Bersch M. and van Aken H. M. (2007) Spreading of the Labrador Sea Water to the Irminger and Iceland basins. *Geophysical Research Letters* **34**.

Yeghicheyan D., Aubert D., Coz M. B.-L., Chmeleff J., Delpoux S., Djouraev I., Granier G., Lacan F., Piro J.-L., Rousseau T., Cloquet C., Marquet A., Menniti C., Pradoux C., Freydier R., Silva-Filho E. V. da and Suchorski K. (2019) A New Interlaboratory Characterisation of Silicon, Rare Earth Elements and Twenty-Two Other Trace Element Concentrations in the Natural River Water Certified Reference Material SLRS-6 (NRC-CNRC). *Geostandards and Geoanalytical Research* **43**, 475–496.

Zhang Y., Lacan F. and Jeandel C. (2008) Dissolved rare earth elements tracing lithogenic inputs over the Kerguelen Plateau (Southern Ocean). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **55**, 638–652.

Zheng L. and Sohrin Y. (2019) Major lithogenic contributions to the distribution and budget of iron in the North Pacific Ocean. *Sci Rep* **9**, 11652.

Zheng X.-Y., Plancherel Y., Saito M. A., Scott P. M. and Henderson G. M. (2016) Rare earth elements (REEs) in the tropical South Atlantic and quantitative deconvolution of their non-conservative behavior. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **177**, 217–237.

Zoll A. M. and Schijf J. (2012) A surface complexation model of YREE sorption on Ulva lactuca in 0.05–5.0M NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **97**, 183–199.

Zunino P., Lherminier P., Mercier H., Daniault N., García-Ibáñez M. I. and Pérez F. F. (2017) The GEOVIDE cruise in May–June 2014 reveals an intense Meridional Overturning Circulation over a cold and fresh subpolar North Atlantic. *Biogeosciences* **14**, 5323–5342.

Zweng M. M., Reagan J. R., Seidov T. P., Boyer T. P., Locarnini R. A., Garcia H. E., Mishonov A. V., Baranova O. K., Weathers K. A., Paver C. R. and Smolyar I. V. (2018) World Ocean Atlas 2018, Volume 1: Temperature. A. Mishonov Technical Edition.

Annexes

Annexe 1 : Échantillonnage des métaux traces lors de la campagne SWINGS

Dans le cadre de ma thèse, j'ai participé à la campagne SWINGS afin d'acquérir les compétences nécessaires au prélèvement des échantillons pour l'analyse des REE dissoutes et de la composition de Nd.

1) La campagne SWINGS, GEOTRACES GS02, MD229

La campagne SWINGS s'est déroulée du 13 janvier 2021 au 8 mars 2021, à bord du Marion Dufresne II (Figure A1). Les cheffes de mission de cette campagne sont Catherine Jeandel et Hélène Planquette. SWINGS couvre le secteur Indien de l'océan austral, qui dans l'océan mondial a la particularité de connecter les océans Atlantique, Pacifique et Indien. C'est un puits majeur de CO_2 à l'échelle mondial, et un océan riche en nutriments qui vont ensuite pouvoir être transférés dans les autres bassins océaniques par la circulation. La campagne SWINGS a trois principaux objectifs :

- Etablir l'importance relative des différentes sources (sédimentaire, atmosphérique, hydrothermale) en éléments traces et en leurs isotopes (TEI).
- Etudier le cycle interne des TEI dans cette zone de l'océan, en lien avec la production primaire, la reminéralisation et la chute des particules.
- Quantifier le transport en TEI par le courant circumpolaire Antarctique et les nombreux fronts rencontrés entre l'océan Indien et l'océan Austral.

Le transect réalisé se découpe en plusieurs parties : une première section de la Réunion vers l'Afrique du sud, suivie d'une section méridionale jusqu'à 50°S environ. La partie suivante du transect est zonale, et rejoint les îles Kerguelen, avec des variations nord-sud afin de traverser les fronts identifiés. La dernière partie du transect part de l'archipel des Kerguelen en direction du sud-est pour rejoindre le Fawn Trough et échantillonner le courant circumpolaire.

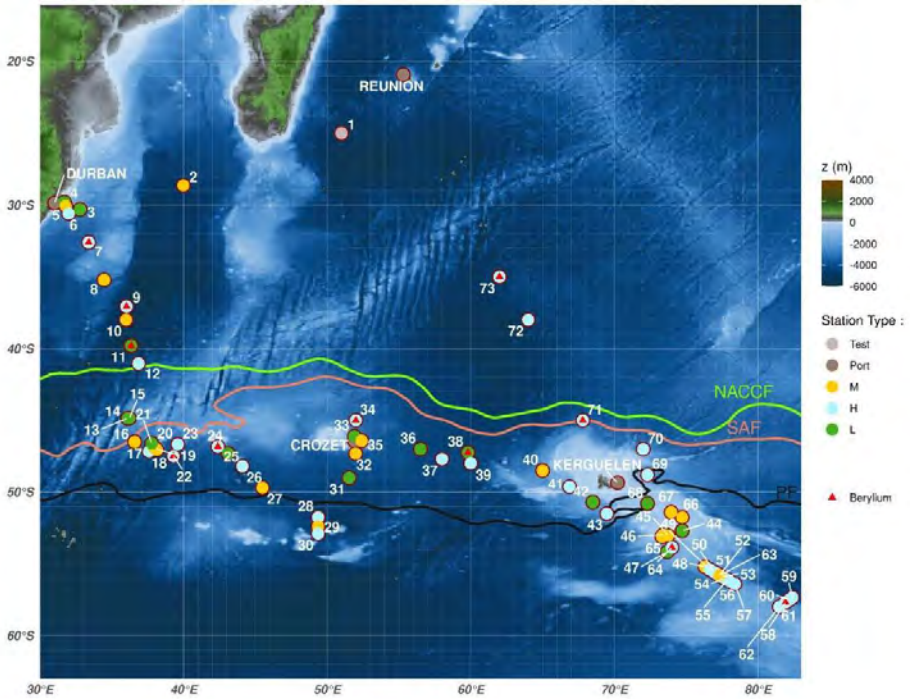


Figure A1 : Stations échantillonnées lors de la campagne SWINGS (édité par Corentin Clerc et Sarah Sergi).

5 systèmes de prélèvement ont été mis à l'eau durant la campagne :

- La rosette « classique » (Figure A2) : système de prélèvement muni d'une CTD composé de 24 bouteilles Niskin de 12 L. Ce système est destiné au prélèvement des TEI les moins facilement contaminés, comme les REE (et les isotopes du Nd), le radium et le radon, l'oxygène, la salinité, le baryum, le silicium, le couple protactinium/thorium… mais aussi des échantillons destinés à l'étude du phytoplancton (réalisation d'incubation, génomique et protéomique).

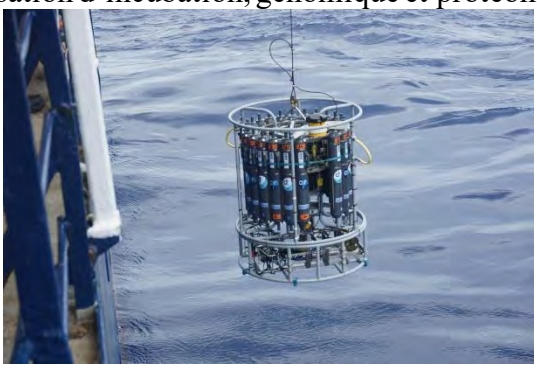


Figure A2 : déploiement de la rosette classique lors de la campagne SWINGS, photo de Pieter van Beek

- La rosette « trace metal clean » (Figure A3) : il s'agit d'une rosette dont la structure est en Teflon, déroulée sur câble Kevlar. Elle est équipée de bouteille Go-Flo dont le revêtement intérieur est en Téflon également. Elle est destinée aux prélèvements pour les TEI les plus susceptibles de recevoir des contaminations en provenance du bateau (Fe, Zn, Cu, Ni, Pb, Mn, Co… et les isotopes correspondants).

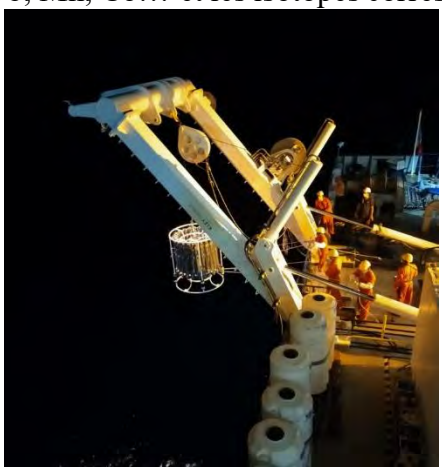


Figure A3 : déploiement de la rosette « trace metal clean » lors de la campagne GEOVIDE, photo de David Gonzalez Santana

- Les pompes *in situ* (Figure A4) : il s'agit de pompes montées sur une structure en métal, qui font passer l'eau de mer sur un filtre placé à l'entrée du circuit.
- La pompe Béryllium : immergée à faible profondeur, elle est dédiée à la collecte des centaines de litres d'eau nécessaires à l'analyse de cet élément.

En plus de ces systèmes de prélèvement ponctuels, les poussières atmosphériques étaient collectées, de même que l'eau de surface.

Durant la campagne, j'ai principalement participé à la réalisation des prélèvements par pompes *in situ.*

2) Prélèvement des particules en suspension avec les pompes *in situ*

Comparé aux bouteilles placées sur une rosette, ce système de prélèvement permet de prélever des quantités importantes de particules en suspension. Les pompes sont placées sur un câble muni d'un lest, puis descendue dans la colonne d'eau jusqu'à la profondeur d'échantillonnage souhaitée. Durant la campagne SWINGS, ce sont 10 à 13 pompes qui ont été mises à l'eau ensemble pour chaque point de prélèvement. Avant la mise à l'eau, elles sont programmées pour déclencher le prélèvement à une certaine heure, pendant un certain temps. Selon les stations, les temps de pompage ont duré de 3 à 6h, pour quelques centaines à 1000 L d'eau passés sur les filtres. Au total, 23 déploiements ont été réalisés lors de la campagne, aux stations « L » repérées par une point vert sur la Figure A1. Pour la majorité de ces stations, les pompes étaient mises à l'eau deux fois : une pour le prélèvement de particules destinées à l'analyse du Th, du mercure et des métaux traces, une autre pour les métaux traces et les isotopes du Nd. Sur cette deuxième mise à l'eau, des cartouches de Mn étaient placées dans des supports de cartouches dans lesquels l'eau passe après avoir traversé le filtre. Les fibres de Mn qui les composent retiennent différents actinides, parmi lesquels les isotopes du Ra, déterminés par comptage une fois les cartouches récupérées.

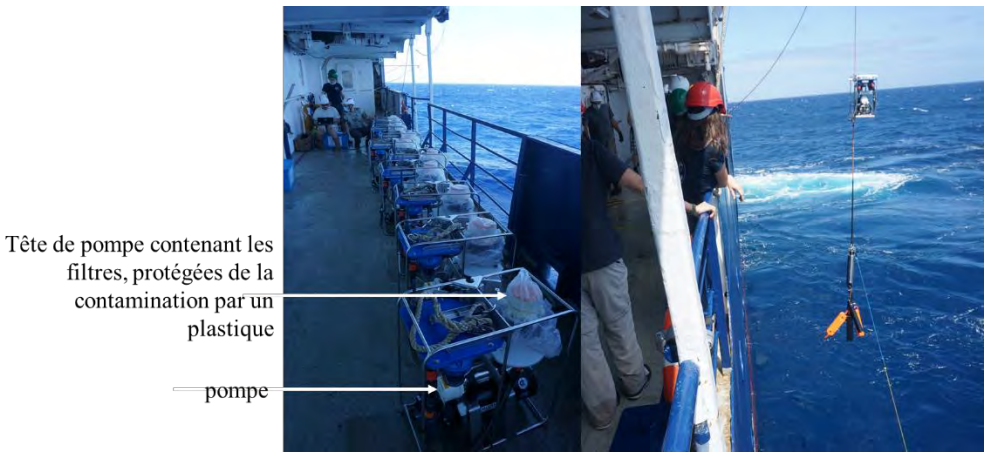


Figure A4 : Pompes *in situ* préparées et en déploiement, photos de Pieter van Beek

Les filtres sont contenus dans des têtes de pompe, qui peuvent accueillir jusqu'à 3 filtres. Ces têtes de pompes ont été préparées de trois façons :

- Pour l'analyse du Th et du mercure : mise en place d'un filtre Petex de 50 µm, puis d'un filtre Petex de 5 µm, et d'un filtre QMA de 1 µm dans la tête de pompe
- Pour l'analyse de concentrations particulaires en métaux traces : placement d'un filtre Supor de porosité 0,8 µm.
- Pour l'analyse des isotopes du Nd : des filtres Supor de 0,8 µm ont également été utilisés.

Ces filtres étant destinés à l'analyse des TEI, ils sont susceptibles d'être contaminés : leur préparation était donc effectuée dans un container dédié. Avant la campagne, les filtres Supor avaient été lavés, à Brest par Hélène Planquette et son équipe pour les filtres destinés aux mesures de concentrations des métaux traces, et à Toulouse par Moustafa Belhadj et moi-même pour les filtres destinés aux isotopes du Nd. Ce lavage consiste à placer les filtres dans deux

bains successifs d'HCl 0,5 M, dans lesquels ils restent plusieurs jours placés à l'étuve à 60°C. Après chaque lavage, les filtres sont rincés trois fois à l'eau Milli-Q. Ils sont ensuite immergés dans de l'eau Milli-Q pour être stockés et expédiés à bord.

La mise en place des filtres Supor et Petex était réalisée par Nolwenn Lemaitre et moi, celle des filtres QMA par Edwin Cotard. La veille de l'appareillage et le premier jour de campagne ont été dédiés à la mise en place de conditions propres dans le container, dans lequel avait été installée une hotte à flux laminaire, destinée à la manipulation des filtres. Une « bulle » a été créée tout autour de cette hotte placée au fond du container, au moyen d'une bâche de protection en plastique. Cette bulle occupait les deux tiers du container, et son entrée était protégée par un sas réalisé avec de la bâche formant deux pans de protection à l'entrée. Un flux d'air était mis en place par la hotte lors de manipulation, avec une aspiration d'air hors bulle par le dessus de la hotte. Cet air passait ensuite sur un filtre avant d'arriver dans la hotte, hors de laquelle il est poussé par le flux pour aller vers la sortie de la bulle. Le travail dans cette zone du container s'effectuait en combinaison et avec gants (Figure A5).

Figure A5 : manipulation des têtes de pompes dans la bulle par Nolwenn Lemaitre et Marion Lagarde, photo de Virginie Sanial.

Hors de la bulle, la place restante sur les deux paillasses était consacrée à la manipulation des filtres QMA pour l'une, et occupée par un système d'eau Milli-Q pour l'autre.

A chaque station, une réunion était d'abord tenue pour définir le nombre de pompes déployées, les profondeurs de pompage et les filtres mis en place. Les têtes de pompe étaient ensuite préparées dans la bulle, sorties des caisses de stockages ouvertes, et les filtres placés après rinçage à l'eau Milli-Q. Pour celles accueillant également un filtre QMA, il était mis en place hors bulle après les Petex le surplombant. Les têtes de pompes étaient ensuite emballées dans un sac plastique maintenu par un élastique pour éviter toute contamination entre le moment où elles étaient placées sur les pompes et la mise à l'eau.

Avant le déploiement, ces têtes étaient mises en place. La programmation des pompes était réalisée par Emmanuel de Saint-Léger et Fabien Pérault, qui géraient (entre de multiples autres choses) le fonctionnement des pompes. Les pompes étaient ensuite transportées jusqu'au lieu de mise à l'eau. De l'eau Milli-Q étaient versée dans les tubes surplombant les têtes, et le pompage amorcé en connectant une arrivée d'eau au système après les filtres. Les pompes étaient ensuite positionnées sur câbles par les marins aux intervalles de distance permettant leur

placement aux profondeurs visées. Ce câble était remonté une fois le pompage achevé. A bord, les têtes de pompes étaient à nouveau protégées d'un plastique, puis démontées et stockées dans des caisses amenées à la bulle pour processer les filtres.

Ces étapes étaient réalisées avec Emmanuel de Saint-Léger et Fabien Pérault, ainsi que Pieter van Beek, Morgane Léon et Virginie Sanial pour les prélèvements « isotopes », et Fred Planchon et Edwin Cotard pour les prélèvements « métaux traces ».

Une fois les têtes de pompe ramenées dans la bulle, les filtres (Figure A6) étaient manipulés de différentes façons dans la bulle :

- Pour les Supor « métaux traces » : 2 punchs de 13 mm étaient réalisés pour l'analyse des concentrations en métaux traces, par Hélène Planquette et al., et 5 punchs pour l'analyse des isotopes du zinc et du nickel par Nolwenn Lemaitre. Ces échantillons étaient stockés dans un container à -20°C. Un quart du filtre était découpé au scalpel pour l'analyse des isotopes de la silice (par Damien Cardinal), et séché sous la hotte avant stockage. Pour les filtres prélevés à moins de 400 m de profondeur, 1/8 était découpé au scalpel et dédié à l'analyse de protéines (Mak Saito), les boîtes de Pétri contenant ces échantillons étant placées à -80°C. Le reste du filtre était récupéré pour compléter le matériel prélevé à la même profondeur pour l'isotopie du Nd.
- Pour les Supor « isotopes » : les filtres étaient directement placés dans des boîtes de Pétri préalablement lavées, avec les restes de filtres « métaux traces » prélevés à la même profondeur. Ces filtres étaient séchés sous la hotte.

Avant toute manipulation, les filtres étaient pris en photo (Figure A6). L'ensemble des échantillons récoltés étaient stockés par station dans deux sacs congélation.

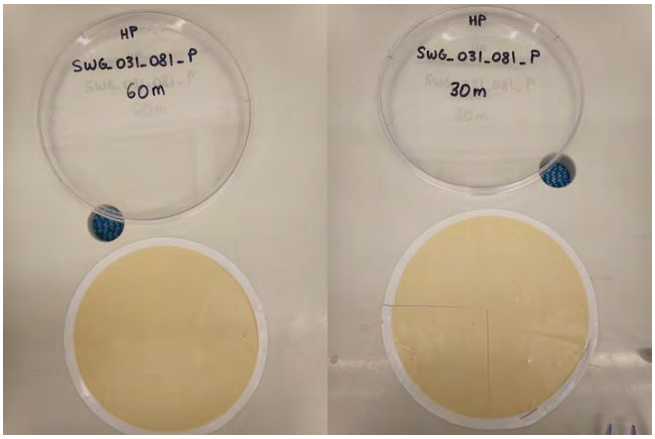


Figure A6 : exemple de deux filtres Supor récoltés lors de la campagne SWINGS

- Pour les Petex : les filtres étaient découpés en quarts au scalpel. Un quart était dédié à l'analyse des métaux traces (par Frédéric Planchon), stocké à -20°C. Le reste des filtres était traité hors de la bulle par Edwin Cotard, avec les filtres QMA.

Les têtes de pompe étaient rincées à l'eau Milli-Q une fois les filtres retirés, puis à nouveau protégées et replacées dans les caisses. A chaque station et pour chaque étape de manipulation

sous la hotte, un nettoyage de la hotte et des paillasses avec de l'eau Milli-Q et de l'essuie-tout était réalisé. Un nettoyage complet de toutes les surfaces de la bulle a également été effectué trois fois durant la campagne, lorsque les stations étaient plus espacées.

3) Echantillonnage pour l'analyse des DREE et des compositions isotopiques de Nd

Durant la campagne, j'ai ponctuellement apporté mon aide à Moustafa Belhadj pour le prélèvement des échantillons dédiés aux DREE et aux isotopes du Nd. Le prélèvement était réalisé avec la rosette standard, de la même façon que lors de la campagne GEOVIDE (Section 2.2.). Les neuf Perspex utilisés sont présentés en Figure A7.

Figure A7 : Unités de filtration Perspex utilisées lors de la campagne SWINGS pour les échantillons destinés à l'analyse des isotopes du Nd, photo de Moustafa Belhadj.

Le volume restant était également filtré par la suite, et récupéré dans les bouteilles HDPE de prélèvement. L'eau filtrée était acidifiée à un pH compris entre 3,4 et 3,7 par ajout d'HCl. C'est le pH optimal de retenue des REE sur cartouches C18, qui étaient utilisées pour préconcentrer à bord les échantillons dédiés à l'analyse isotopique. Chaque bouteille était reliée à deux cartouches C18 (Sep-Pak®), lavées à l'acide avant la campagne. Les cartouches étaient au préalable chargées avec un complexant des REE : un mélange de bis(2-ethylhexyl) hydrogenphosphate (HDEHP) et de 2-ethylhexyldihydrogen phosphate (H2MEHP). Ce complexant permet d'augmenter les rendements de retenues des REE par les cartouches. Le montage de préconcentration est illustré en Figure A8. Les cartouches étaient ensuite enveloppées de parafilm et stockées en sachets plastique.

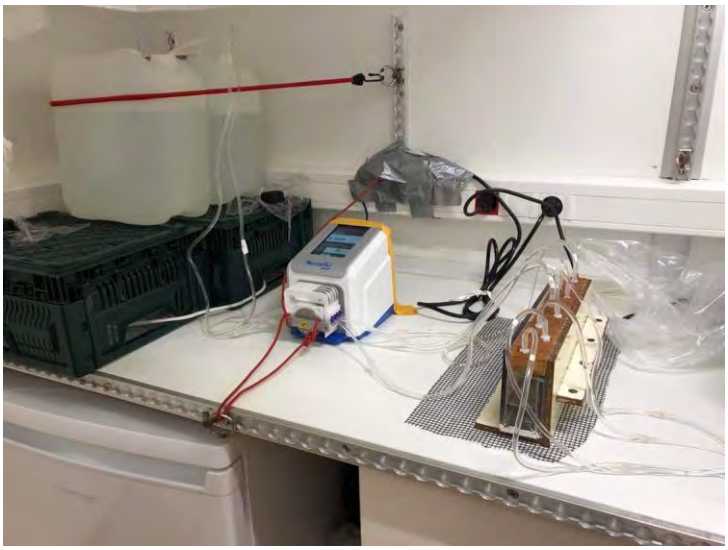


Figure A8 : Système de préconcentration de l'eau de mer sur cartouches C18, campagne SWINGS. Une deuxième pompe est placée symétriquement de la première, permettant la préconcentration de 4 échantillons à la fois. Photo de Moustafa Belhadj.

Cette campagne en mer a été très enrichissante à de nombreux égards. J'ai notamment pu apprendre sur le terrain un grand nombre de techniques, celles-là même qui été employées également pour prélever les échantillons analysés tout au long de mon travail de thèse. Cette approche de terrain a complété avec pertinence mon travail en laboratoire. De plus, la multiplicité des traceurs étudiés au cours de cette campagne, et la présence de près de 80 scientifiques à bord m'ont permis de compléter ma culture des différents traceurs, de leur utilité au prélèvement et de la chimie conditionnant leur étude.

Annexe 2 : Informations supplémentaires de l'article « Internal tides responsible for lithogenic inputs along the Iberian continental slope"

Supporting Information for "Internal tides responsible for lithogenic inputs along the Iberian continental slope"

Simon Barbot[1], Marion Lagarde[1], Florent Lyard[1], Patrick Marsaleix[1],

Pascale Lherminier[2], Catherine Jeandel[1]

[1]LEGOS, Université de Toulouse, CNES, CNRS, IRD, UPS, Toulouse, France

[2]LOPS, Ifremer, Univ. Brest, CNRS, IRD, IUEM, Plouzané, France

Contents of this file

1. Text S1: Calculation of the slope criticality
2. Text S2: Numerical details of SYMPHONIE for the BOBIBE configuration
3. Figure S1: GEOVIDE physical measurements
4. Figure S2: Barotropic tides validation
5. Figure S3: Internal tides validation
6. Figure S4: IBIRYS12 reanalysis validation
7. Figure S5: Sediment transport based for different mean circulations
8. Table S1: Constants used in SYMPHONIE

Introduction

Text S1 details the methodology for the calculation of the slope criticality. Text S2 details the feature used by the hydrodynamic numerical model SYMPHONIE and the specific choices that have been made for the BOBIBE configuration of this study. Figures S2 and S3 show validation of the barotropic and baroclinic tides for all the tidal harmonics used in the BOBIBE simulation. Figure S4 shows the validation of the IBIRYS12 reanalysis compared to GEOVIDE transect over co-located stations. Figure S5 details the impact of the average period used for the circulation to investigate the sediment transport. Table S1 lists the numerical and physical constants used for the BOBIBE configuration.

Text S1. Calculation of the slope criticality

The calculation of the critical slope is based on the ratio between the topography slope γ and the IT wave beam slope l. If $\gamma/c > 1$, the slope is considered as steep. If $\gamma/c > 1$, the slope is considered as flat. If $\gamma/c = 1$, the slope is considered as critical. The expression of c can be found from the dispersion relationship of the internal gravity wave in a rotating fluid (Kundu et al., 2004):

$$\omega^2 - N^2 \frac{k_H^2}{k_H^2 + k_V^2} + f^2 \frac{k_V^2}{k_H^2 + k_V^2} = 0 \tag{1}$$

with ω the wave frequency, N the Brunt-Vissl frequency, f the Coriolis parameter, k_H the horizontal wavenumber and k_V the vertical wavenumber. N is defined by the potential density profile:

$$N^2 = -\frac{g}{\rho_0} \frac{d\rho_0}{dz} \tag{2}$$

with g the gravitational acceleration, ρ_0 the unperturbed potential density. So for a given density profile, the IT wave beam slope can be calculated as the ratio between horizontal and vertical wavenumber:

$$c^2 = \frac{k_H^2}{k_V^2} = \frac{\omega^2 - f^2}{N^2 - \omega^2} \tag{3}$$

The calculation is made for M2, the dominant semi-diurnal tidal waves in this region. The diurnal tidal waves have no relevant criticality slope in this area because located outside the critical latitude ($f \geq \omega$).

Text S2. Numerical details of SYMPHONIE for the BOBIBE configuration

The numerical model SYMPHONIE[1] (Marsaleix et al., 2008, 2019) is based on the Navier-Stokes primitive equations solved on an Arakawa curvilinear C-grid (Arakawa & Lamb, 1981) under the hydrostatic and Boussinesq approximations. The model makes use of an energy conserving finite difference method described by Marsaleix et al. (2008), a forward-backward time stepping scheme, a Jacobian pressure gradient scheme (Marsaleix et al., 2009), the equation of state of Jackett, McDougall, Feistel, Wright, and Griffies (2006), and the K-epsilon turbulence scheme with the implementation described in Costa, Doglioli, Marsaleix, and Petrenko (2017). Horizontal advection and diffusion of tracers are computed using the QUICKEST scheme (Leonard, 1979) and vertical advection using a centered scheme. Horizontal advection and diffusion of momentum are each computed with a fourth order centered biharmonic scheme as in Damien, Bosse, Testor, Marsaleix, and Estournel (2017). The biharmonic viscosity of momentum is calculated according to a Smagorinsky-like formulation derived from Griffies and Hallberg (2000). The lateral open boundary conditions, based on radiation conditions combined with nudging conditions, are described in Marsaleix, Auclair, and Estournel (2006) and Toublanc, Ayoub, Lyard, Marsaleix, and Allain (2018).

The VQS (vanishing quasi-sigma) vertical coordinate described in Estournel, Marsaleix, and Ulses (2021) is used to avoid an excess of vertical levels in very shallow areas while maintaining an accurate description of the bathymetry and reducing the truncation errors associated with the sigma coordinate (Siddorn & Furner, 2013). The implementation of the tide, described in Pairaud, Lyard, Auclair, Letellier, and Marsaleix (2008); Pairaud, Auclair, Marsaleix, Lyard, and Pichon (2010), consists on the one hand of the amplitude

and phase of the tide introduced at the open lateral boundaries and on the other hand of the astronomical plus loading and self-attraction potentials.

In addition to this usual configuration of the model, specific nudging conditions have been developed for this particular study. To prevent the erosion of the stratification by the tides, a nudging term have been add in every point of the grid to maintain the initial value of temperature and salinity:

$$\frac{\partial X'}{\partial t} = ... + \lambda^R \bar{X}' \tag{4}$$

where X is the anomaly of either the temperature or the salinity, λ^R is the nudging frequency and X' is the difference to a reference field X_{ref} ($X' = X_{ref} - X$). The horizontal bar indicates a temporal filter that selects the low frequencies, so that gravity waves (considered high frequencies) are not damped by the nudging. The temporal filter is calculated by:

$$\frac{\partial \bar{X}'}{\partial t} = \lambda^{LF} \left(X_{ref} - X - \bar{X}' \right) \tag{5}$$

with the following numeric scheme:

$$\bar{X}'(t + \Delta t) = \left(1 - \Delta t \lambda^{LF}\right) \bar{X}'(t) + \Delta t \lambda^{LF} \left(X_{ref}(t) - X(t) \right) \tag{6}$$

whose filtering properties are detailed in Grebenkov and Serror (2014). Note that the possibility of oscillations during the transient solution produced by the coupling of Eq. 4 and Eq. 5 is eliminated by the following condition on λ^R:

$$\lambda^R = 0 \qquad if X' \bar{X}' < 0 \tag{7}$$

Otherwise, the value for λ^{relax}, λ^R and λ^{LF} are constant parameters and can be found in the Table S1.

References

Arakawa, A., & Lamb, V. R. (1981). A potential enstrophy and energy conserving scheme for the shallow water equations. *Monthly Weather Review*, *109*(1), 18–36.

Costa, A., Doglioli, A. M., Marsaleix, P., & Petrenko, A. A. (2017). Comparison of in situ microstructure measurements to different turbulence closure schemes in a 3-d numerical ocean circulation model. *Ocean Modelling*, *120*, 1–17.

Damien, P., Bosse, A., Testor, P., Marsaleix, P., & Estournel, C. (2017). Modeling postconvective submesoscale coherent vortices in the northwestern m editerranean s ea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *122*(12), 9937–9961.

Estournel, C., Marsaleix, P., & Ulses, C. (2021). A new assessment of the circulation of atlantic and intermediate waters in the eastern mediterranean. *Progress in Oceanography*, *198*, 102673.

Grebenkov, D. S., & Serror, J. (2014). Following a trend with an exponential moving average: Analytical results for a gaussian model. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, *394*, 288–303.

Griffies, S. M., & Hallberg, R. W. (2000). Biharmonic friction with a smagorinsky-like viscosity for use in large-scale eddy-permitting ocean models. *Monthly Weather Review*, *128*(8), 2935–2946.

Jackett, D. R., McDougall, T. J., Feistel, R., Wright, D. G., & Griffies, S. M. (2006). Algorithms for density, potential temperature, conservative temperature, and the freezing temperature of seawater. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, *23*(12), 1709–1728.

Kundu, P., Cohen, M. I., & Hu, H. H. (2004). *Fluid mechanics*. Amsterdam: Elsevier

Academic Press.

Leonard, B. P. (1979). A stable and accurate convective modelling procedure based on quadratic upstream interpolation. *Computer methods in applied mechanics and engineering*, *19*(1), 59–98.

Lyard, F. H., Allain, D. J., Cancet, M., Carrre, L., & Picot, N. (2021). Fes2014 global ocean tides atlas: design and performances. *Ocean Science Discussions*, *2021*, 140. Retrieved from `https://os.copernicus.org/preprints/os-2020-96/` doi: 10.5194/os-2020-96

Marsaleix, P., Auclair, F., & Estournel, C. (2006). Considerations on open boundary conditions for regional and coastal ocean models. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, *23*(11), 1604–1613.

Marsaleix, P., Auclair, F., & Estournel, C. (2009). Low-order pressure gradient schemes in sigma coordinate models: The seamount test revisited. *Ocean Modelling*, *30*(2-3), 169–177.

Marsaleix, P., Auclair, F., Floor, J. W., Herrmann, M. J., Estournel, C., Pairaud, I., & Ulses, C. (2008). Energy conservation issues in sigma-coordinate free-surface ocean models. *Ocean Modelling*, *20*(1), 61–89.

Marsaleix, P., Michaud, H., & Estournel, C. (2019). 3d phase-resolved wave modelling with a non-hydrostatic ocean circulation model. *Ocean Modelling*, *136*, 28–50.

Pairaud, I. L., Auclair, F., Marsaleix, P., Lyard, F., & Pichon, A. (2010). Dynamics of the semi-diurnal and quarter-diurnal internal tides in the bay of biscay. part 2: Baroclinic tides. *Continental Shelf Research*, *30*(3-4), 253–269.

Pairaud, I. L., Lyard, F., Auclair, F., Letellier, T., & Marsaleix, P. (2008). Dynamics

of the semi-diurnal and quarter-diurnal internal tides in the bay of biscay. part 1: Barotropic tides. *Continental Shelf Research*, *28*(10-11), 1294–1315.

Siddorn, J., & Furner, R. (2013). An analytical stretching function that combines the best attributes of geopotential and terrain-following vertical coordinates. *Ocean Modelling*, *66*, 1–13.

Toublanc, F., Ayoub, N., Lyard, F., Marsaleix, P., & Allain, D. (2018). Tidal downscaling from the open ocean to the coast: a new approach applied to the bay of biscay. *Ocean Modelling*, *124*, 16–32.

Zaron, E. D. (2019). Baroclinic tidal sea level from exact-repeat mission altimetry. *Journal of Physical Oceanography*, *49*(1), 193-210. Retrieved from `https://doi.org/10.1175/JPO-D-18-0127.1` doi: 10.1175/JPO-D-18-0127.1

Zunino, P., Lherminier, P., Mercier, H., Daniault, N., García-Ibáñez, M. I., & Pérez, F. F. (2017). The GEOVIDE cruise in may–june 2014 reveals an intense meridional overturning circulation over a cold and fresh subpolar north atlantic. *Biogeosciences*, *14*(23), 5323–5342. doi: 10.5194/bg-14-5323-2017

Notes

1. available at `https://sites.google.com/view/symphonieoceanmodel/home`

Table S1. Numerical and physical constants used in SYMPHONIE. As the spatial resolution is the same for longitude and latitude, only one of them is described.

Name	Symbol	Value
Internal time step	Δt	90 s
External time step	Δt_{ext}	1.25 s
Mean spatial step	$\bar{\Delta x}$	900 m
Minimum spatial step	Δx_{min}	800 m
Maximum spatial step	Δx_{max}	1000 m
Number of layers	nz	60
Size of the sponge layer	D_{sponge}	70 grid nodes
Boundary nudging frequency for velocity	λ^{relax}	0.1 days
Nudging frequency for T,S	λ^{R}	2 days
Low frequency for nudging	λ^{LF}	10 days
Bottom roughness	z_0^b	1×10^{-3} m
Minimum friction coefficient	$C_{D\,min}$	2.5×10^{-3}

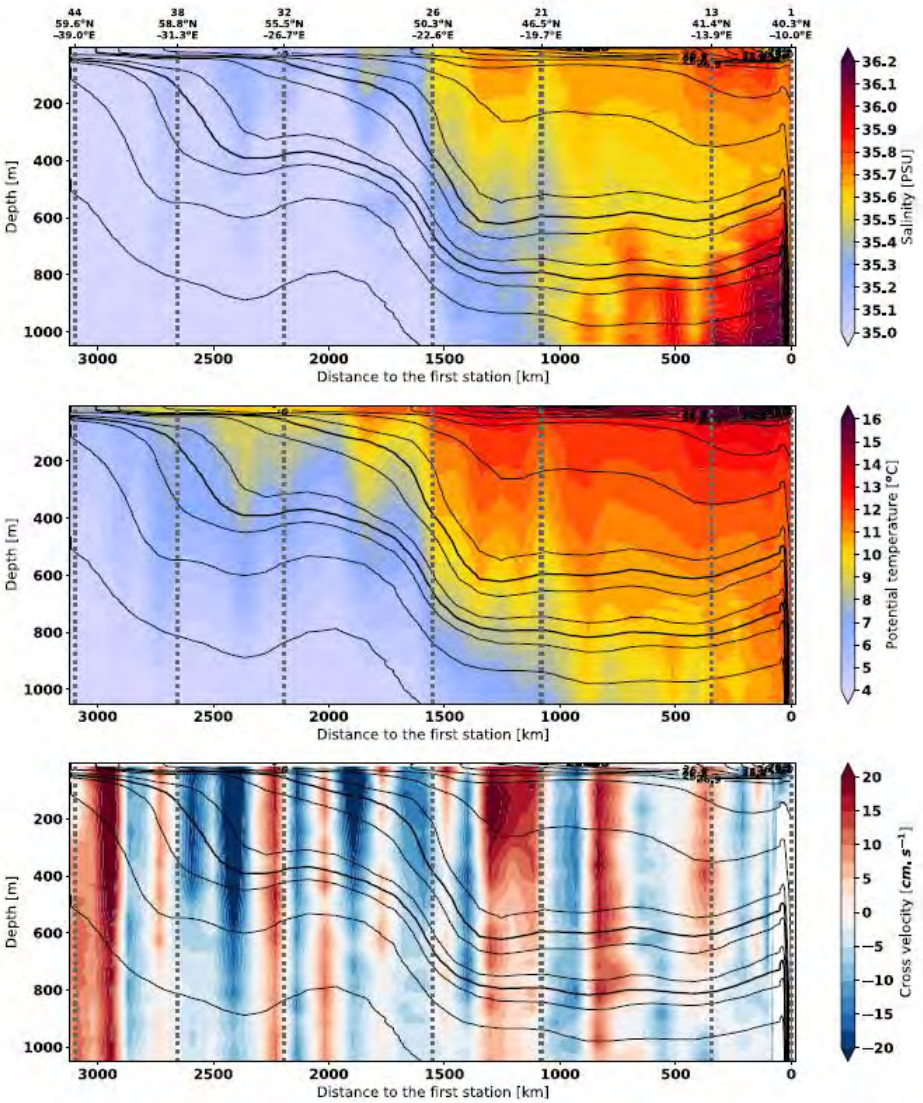


Figure S1. GEOVIDE measurements of (upper panel) the salinity, (central panel) the potential temperature and (lower panel) the velocity across the section from LADCP. The black lines represent the isopycnals of potential density anomaly. Each station where particles were sampled are represented by the dotted gray lines (station number and localization on top). Data from Zunino et al. (2017).

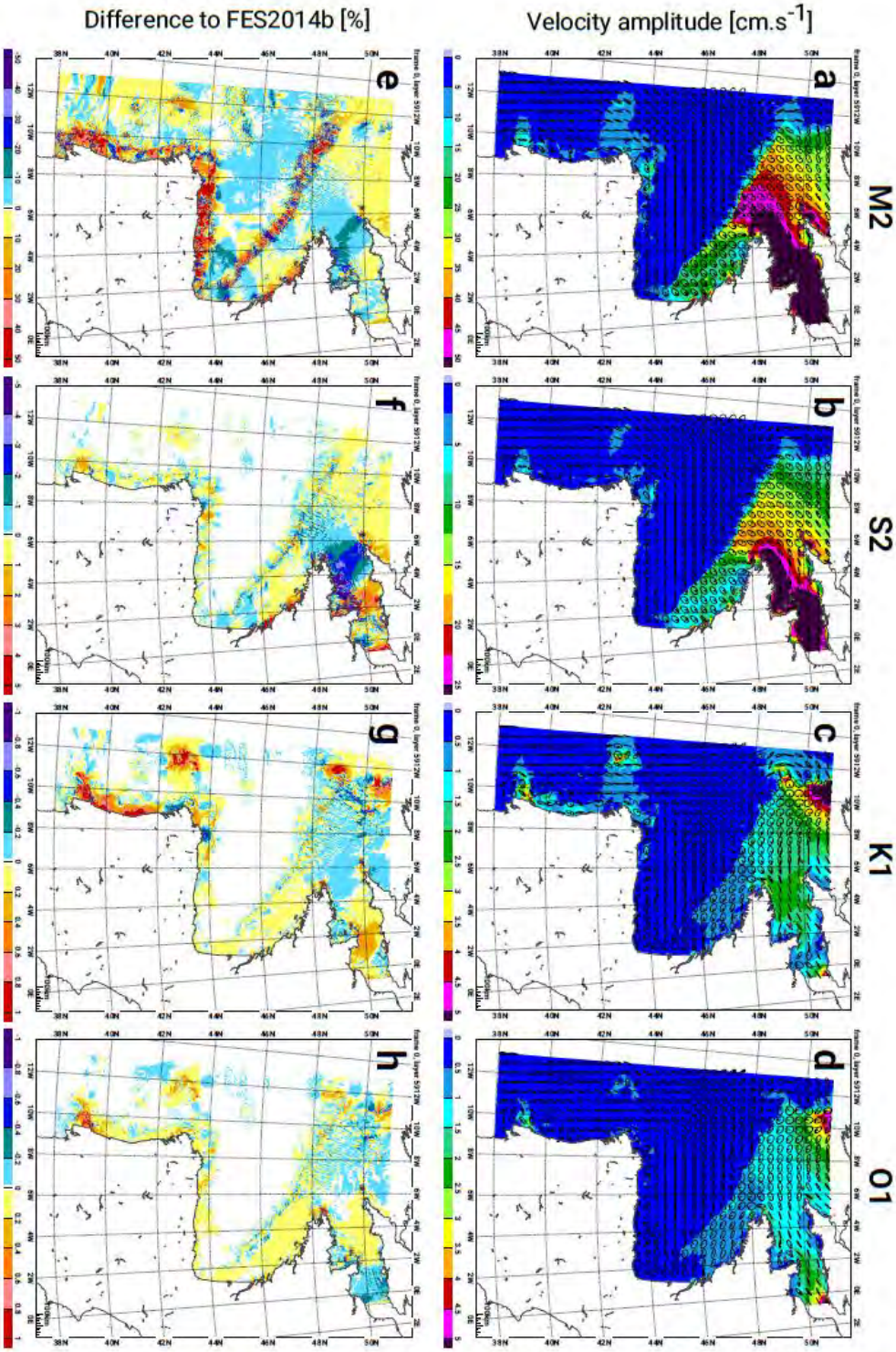


Figure S2. (a-e) Barotropic velocity amplitude for the simulated tidal harmonics and (f-j) the difference to FES2014b atlas (Lyard et al., 2021).

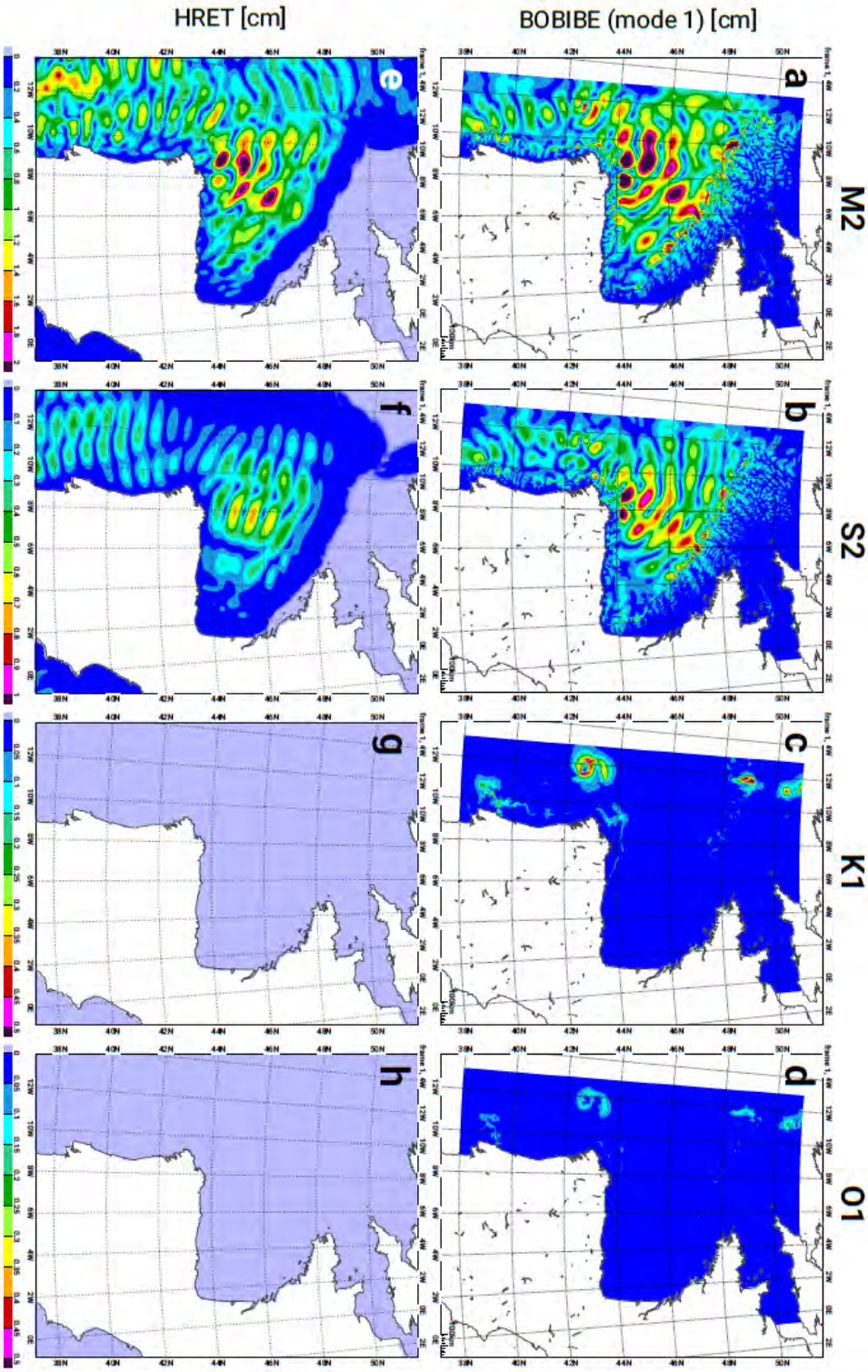


Figure S3. (a-d) Internal tide surface elevation amplitude for M2, S2, K1, O1 simulated tidal harmonics and (e-h) the corresponding value from HRET empirical IT atlas (Zaron, 2019).

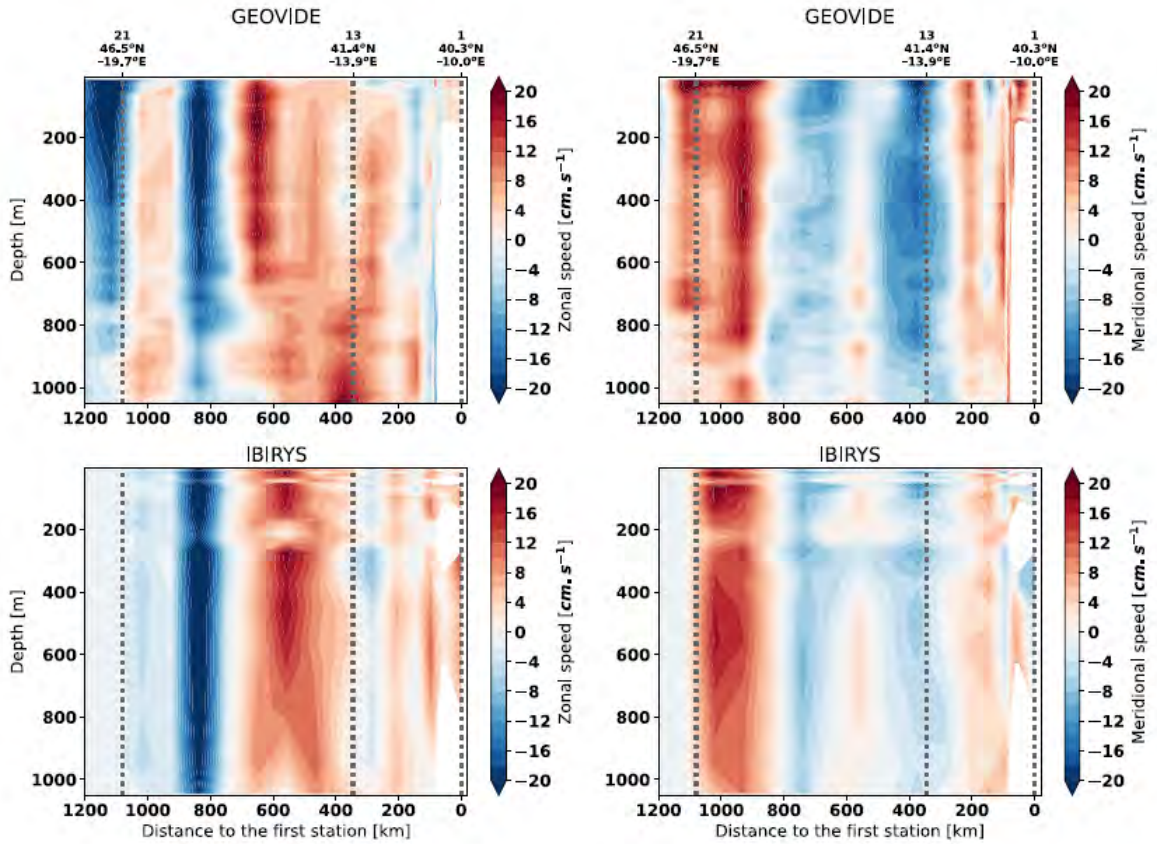


Figure S4. Vertical structure of the currents in the daily mean of IBIRYS12 reanalysis and GEOVIDE measurements. The values of IBIRYS12 are co-located (time and space) with the stations of the GEOVIDE cruise. GEOVIDE measurements from Zunino et al. (2017).

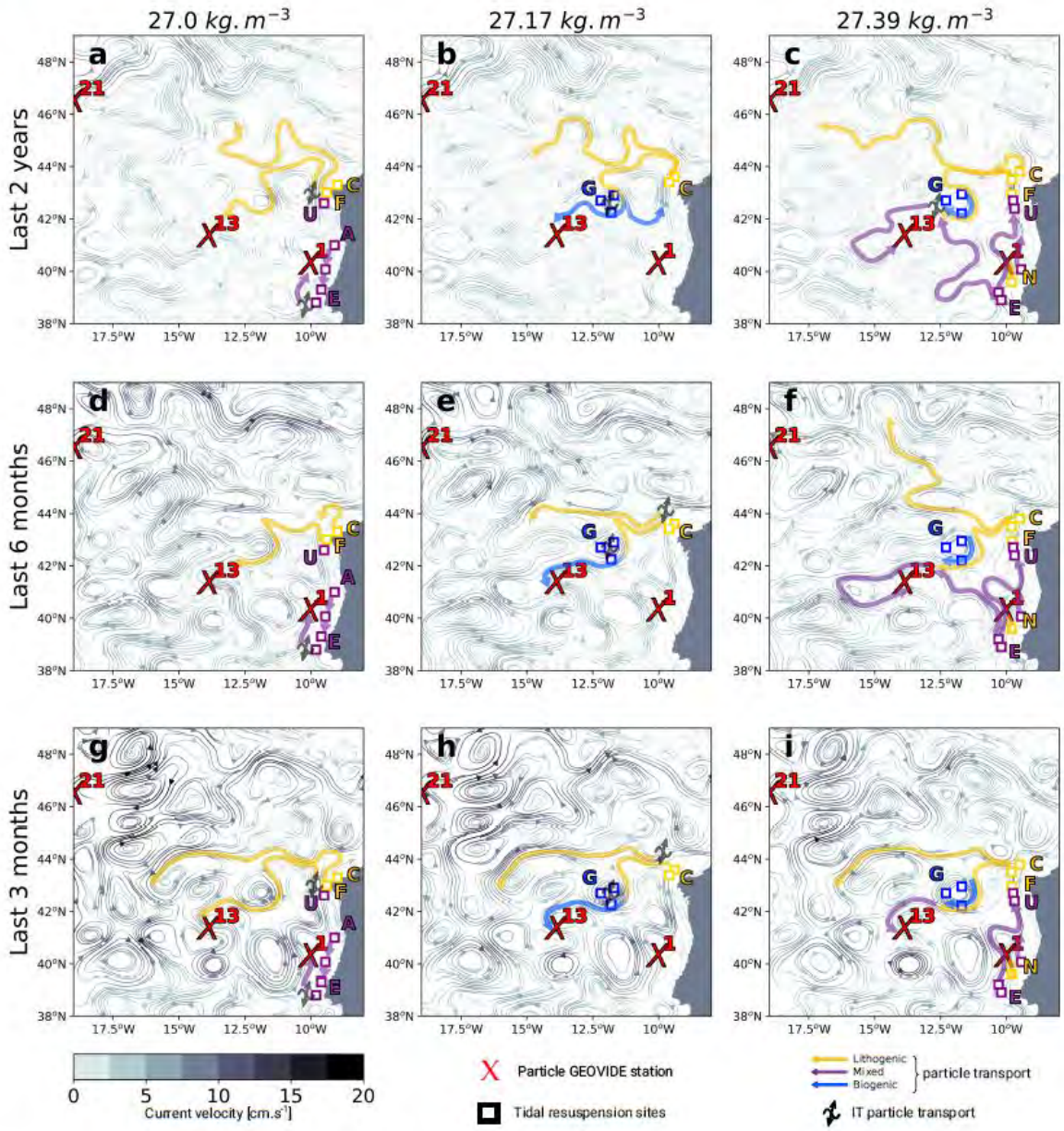


Figure S5. Streamline based on the mean velocity (top) 2 years, (center) 6 months and (bottom) 3 months before June 2014 at (left) 180 m, (middle) 500 m and 800 m. The red crosses show the GEOVIDE particle measurement stations. The squares show the location of tidal resuspension sites. The arrows describe the potential pathways of the particles from the tidal resuspension sites to the GEOVIDE stations. The colors define the nature of the particles transported: yellow for lithogenic, blue for biogenic and purple for both mixed.

Annexe 3 : Production scientifique réalisée dans le cadre de cette thèse

Research articles

Lagarde M., Lemaitre N., Planquette H., Grenier M., Belhadj M., Lherminier P., and Jeandel C.: Particulate rare earth element behavior in the North Atlantic (GEOVIDE cruise), Biogeosciences, 17, 5539–5561, https://doi.org/10.5194/bg-17-5539-2020, 2020.

Lagarde M., Pham V., M., Lherminier P., Belhadj M., and Jeandel C: Dissolved Rare Earth Elements non-conservative behavior in the North Atlantic : margin inputs, deep waters scavenging and partition coefficients. Soumis à Geochimica and Cosmochimica Acta, Janvier 2022.

Barbot S., Lagarde M., Lyard F., Marsaleix P., Lherminier P. and Jeandel C.: Internal tides responsible for lithogenic inputs along the Iberian continental slope. Soumis à Journal of Geophysical Research, Février 2022.

Communications

Lagarde M., Lemaitre N., Planquette H., Grenier M., Belhadj M. and Jeandel C.: Particulate Rare Earth Elements behavior in the North Atlantic (GEOVIDE cruise). Poster session presented at the Goldschmidt conference, Boston, MA, USA, August 2018.

Lagarde M., Lemaitre N., Planquette H., Grenier M., Belhadj M. and Jeandel C.: Particulate Rare Earth Elements behavior in the North Atlantic (GEOVIDE cruise). Poster session presented at the 7th Kaplan Symposium, Eilat, Israel, February 2019.

Lagarde M., Lemaître N., Planquette H., Grenier M., Belhadj M., Pham V. and Jeandel C.: Rare Earth Elements scavenging in the North Atlantic. Poster session presented at the Goldschmidt conference, Barcelona, Spain, August 2019.

Lagarde M., Barbot S., Lyard F, Marsaleix P., Lherminier P. and Jeandel C.: Internal tides responsible for lithogenic inputs along the Iberian continental slope, Poster, Ocean Science Meeting 2022.