



Étude des isotopes du radium et de l'actinium-227 le long de la section SWINGS dans l'océan Austral

Morgane Leon

► To cite this version:

Morgane Leon. Étude des isotopes du radium et de l'actinium-227 le long de la section SWINGS dans l'océan Austral. Océan, Atmosphère. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2023. Français. <NNT : 2023TOU30384>. <tel-04631893>

HAL Id: tel-04631893

<https://theses.hal.science/tel-04631893v1>

Submitted on 2 Jul 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.



HAL Authorization



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

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

Présentée et soutenue le 23/10/2023 par :

Morgane LÉON

Étude des isotopes du radium et de l'actinium-227 le long de la section
SWINGS dans l'Océan Austral

JURY

AMBER ANNETT	Maîtresse de conférence (University of Southampton, UK)	Rapporteuse
WALTER GEIBERT	Senior Researcher (AWI, Bremerhaven, Allemagne)	Rapporteur
DAMIEN CARDINAL	Professeur des Universités (LOCEAN, Paris)	Rapporteur
HÉLÈNE PLANQUETTE	Directrice de recherche (LEMAR, Brest)	Examinatrice
CATHERINE JEANDEL	Directrice de recherche (LEGOS, Toulouse)	Invitée
PIETER VAN BEEK	Professeur des universités (LEGOS, Toulouse)	Directeur de thèse
VIRGINIE SANIAL	Maîtresse de conférence (MIO, Toulon)	Co-directrice de thèse

École doctorale et spécialité :

SDU2E : Océan, Atmosphère, Climat

Unité de Recherche :

LEGOS (UMR 5566)

Directeur(s) de Thèse :

Pieter VAN BEEK et Virginie SANIAL

Rapporteurs :

Amber ANNETT, Walter GEIBERT et Damien CARDINAL

Remerciements

Après ces trois années de thèse, je garde d'excellents souvenirs de bricolage à base de palettes, de randonnées dans les montagnes, de plongée et de kite-surf à Leucate, de barbecues à Mermoz, de bières au coucher de soleil, de fêtes grandioses, de vélo dans les rues de Toulouse, de manifs, de Maracatu, des festivals en tout genre, de soleil, de pluie dans la cuisine, de rires, de débats sur tout et rien mais aussi bien évidemment d'un peu d'Hélium et de beaucoup de Radium. Tous ces souvenirs n'auraient pas existé sans toutes les personnes qui m'ont entouré pendant ces années à Toulouse et qui ont contribué à faire de cette thèse une expérience inoubliable.

Je souhaiterais tout d'abord te remercier Pieter qui, en tant qu'encadrant de stage de M2, m'aura donné l'envie de continuer en thèse. Il faut dire qu'avec un programme aussi attrayant, je n'ai pas longtemps hésité. Merci de m'avoir appris, conseillé et aidé pendant ces quatre années tout en me laissant une grande autonomie. Merci aussi bien sûr Virginie, tu aura accepté de devenir ma directrice de thèse très tôt, après des relations que l'on peut qualifier de très « licornement » amicales. Merci pour les cafés du lundi matin et toutes ces discussions plus ou moins scientifiques qui m'auront aidé à me débloquer à de nombreux moments. Merci de m'avoir accueillie chez toi une semaine à Toulon, j'en garde de supers souvenirs sur l'eau comme à terre. Merci à vous deux pour votre confiance et votre encadrement bienveillant pendant ces trois années. Merci de m'avoir présenté à vos réseaux respectifs et surtout merci pour votre bonne humeur et votre enthousiasme, enfin bref, merci de m'avoir fait vivre cette thèse de façon conviviale et détendue.

Un grand merci à vous, Catherine et Hélène de m'avoir soutenue bien avant le début de ma thèse et de m'avoir embarquée pour cette folle aventure dans l'Océan Austral. Merci d'avoir été aussi disponibles et attentionnées mais aussi d'avoir regroupé un équipage scientifique aussi sympathique pour ces deux mois en mer. Vivement le prochain post-cruise meeting! Merci Hélène de me faire confiance pour ce post-doctorat, je suis ravie de continuer avec toi.

Merci également à l'ensemble de mon jury, Amber Annett, Walter Geibert, Damien Cardinal, Hélène Planquette et Catherine Jeandel pour avoir relu, corrigé et apporté des remarques constructives à ces travaux de thèse. Merci d'avoir fait le déplacement jusque Toulouse et d'être venus célébrer cette thèse à la maison!

Et un grand merci à la Radium team! Marc, de m'avoir pris sous ton aile pour me montrer tous les aspects techniques du radium et la joie d'être cracra; merci Thomas, pour ta disponibilité sans faille, tes explications limpides et d'avoir écouté mes doutes autour de bons cafés du radiolab.

Merci Marion de m'avoir accueillie dans ton bureau avec gentillesse, du yoga, des plaids et une bouilloire. Nos discussions interminables vont me manquer, à qui raconter mes états d'âme maintenant? Merci d'avoir lutté pour le canapé, on a perdu, mais peut-être que mon départ laissera une place pour un nouveau. Merci beaucoup Elodie, pour avoir eu la patience

de me montrer le b.a.-ba de GLORYS et de la modélisation, et aussi de m'avoir prêté ton bureau dans lequel je me suis sentie à l'aise pour la rédaction. Je vous suis très reconnaissante à toutes les deux pour toutes ces discussions sincères et vos conseils précieux.

Un grand merci général et sincère à toute l'équipe TIM, François, Mélanie, Moustafa, Nolwenn, Kathy et Elena, cette équipe qui m'aura toujours soutenue depuis mon arrivée en stage de M2. Merci d'avoir pris le temps d'écouter mes multiples répétitions tout au long de ces quatre années et pour tous ces moments partagés.

Thank you, Jan Scholten, for your precious advices and patience right from the start of my M2 trainee. Thank you for encouraging me in this Franco-German collaboration and many thanks also for having financed my trip to Bremerhaven for the post cruise meeting of the M147 cruise.

Many thanks also to Matt Charrette and Paul Henderson for hosting me for 12 weeks at Woods Hole to measure 226Ra. Thank you for your kindness, availability and interest in my work.

Un grand merci à tout le LEGOS et à Frederic Marin. Merci bien évidemment à toute l'équipe du GESSEC : Brigitte, Agathe, Sandra, Bertrand et Nicolas, de résoudre/pour avoir résolu nos problèmes du quotidien et sans qui tous ces déplacements n'auraient pas été possibles. Merci pour votre gentillesse et votre patience infinie.

Merci à Coco de m'avoir soutenue et rassurée surtout lors de la fin de cette thèse. Merci aussi Emilie pour ta bonne humeur et tes conseils. Ravie de vous retrouver à Brest ! On ira boire des bières, le kayak c'est pas fait pour nous !

Obrigada Michelle e todas as meninas (e meninos) da Amanita Muscaria pelo Maracatu, fez mais que matar a saudade do Brasil. Obrigada, por dançar, cantar e tocar tao alto nas ruas e nessa caverna fantastica !

Merci Nanto pour tes skills en python, d'avoir enjaillé le labo et d'être toujours prêt à boire une bière. Merci Audrey pour les discussions (révoltées) jusqu'au bout de la nuit et pour les séjours à Prat a Raphiki pour ton sourire et ta joie de vivre permanente. Merci tous mes colocataires de Mermoz, Malo, Bashar, Mathilde, Marie, Margot, Balthazar et Marco, Chaussette, Ferdinand, Mokthar et Toc-Toc, on aura quand même bien rigolé et vous allez me manquer. Merci spécial à Malo et Marie pour votre écoute et l'espace de co-working à la maison. Merci Tanguy pour être toujours motivé à bouger ! Obrigada Flavia e Felipe, morar com voces foi tan agradavel, com certeza que essa amizade vai durar ! Merci à tous les doctorants et autres CDD du LEGOS sans qui ces journées au labo n'auraient pas été aussi douces. Merci à Pierre, Lisa, Simon B., Gabriela, Alice, Adelaide, Manon, Wassim, Arne, Marion B., Simon T., Juliette, Elisa, Adrien, Amélie, Marie, Camille, Hugo et tellement d'autres encore. Merci pour tous ces midis, ces cafés et apéros partagés en toute circonstances. Merci aussi à toute la bande de Météo-France pour avoir partagé les manifs et autres . Merci à tous pour votre soutien le jour de la soutenance et pour avoir contribué à fêter ça dignement !

Merci à toute la bande de Paimpolaise pour vos passages à Toulouse, pour ces week-ends

à Paimpol ou ailleurs, vous êtes mon pilier, ma bouffée d'air frais et d'un soutien moral sans faille.

Merci Maman et Papa de m'avoir soutenu tout au long de mes études et de m'avoir encouragé et supporté dans tout ce que j'entreprenais ! Merci aux cousins/cousines de s'être déplacée pour ma soutenance, c'était bien rigolo (et touchant, faut bien l'avouer) de vous voir tous là. Merci Phaine-phaine ! Sklaerijenn ma vuhez out, ma genlojeres gwelan, memes ma nomp ket jumelles. Merci Melvin pour de m'avoir accueillie à la campagne avec Moïra (ouaf), de m'avoir fait à manger, fait ma vaisselle, mon ménage et de m'avoir suivie jusqu'aux Etats-Unis. Merci pour ton amour, toutes ces parties de palet et de danses endiablées.

Merci à ceux qui liront cette thèse, vous êtes bien courageu.x.ses.

Mots clés : Isotopes du radium, Actinium-227, Océan Austral, Hydrothermalisme, GEOTRACES, Traceurs

Résumé :

L'Océan Austral absorbe environ 20 % du CO₂ atmosphérique mondial, en partie grâce à la pompe biologique de carbone, qui est régulée par l'abondance de nutriments en surface. L'interaction du courant Antarctique Circumpolaire avec les sédiments génère d'importants apports d'éléments chimiques à l'océan, induisant des blooms phytoplanctoniques, notamment aux abords des îles subantarctiques. Dans le contexte du programme GEOTRACES, la campagne SWINGS s'est déroulée en 2021 dans le secteur indien de l'Océan Austral pour étudier la distribution, les sources et les puits de différents éléments traces et isotopes ainsi que leurs cycles internes dans le secteur indien de l'Océan Austral.

Les isotopes du radium (²²³Ra, ²²⁴Ra, ²²⁸Ra et ²²⁶Ra) sont principalement apportés dans la phase dissoute depuis les sédiments marins pour être ensuite dispersés dans l'océan. Grâce à leurs différentes périodes radioactives, ces isotopes sont de puissants traceurs du contact des masses d'eau avec les sédiments, permettant l'étude de processus sur des échelles de temps et d'espace variées. De façon similaire, l'²²⁷Ac est principalement libéré par diffusion depuis les sédiments profonds et constitue un traceur complémentaire aux isotopes du Ra.

Dans un premier chapitre, un travail de méthodologie a été effectué afin de mieux estimer les activités des isotopes du Ra et de l'²²⁷Ac à partir de prélèvements de grands volumes d'eau de mer. Deux méthodes permettant d'évaluer l'efficacité d'adsorption des isotopes du Ra sur des cartouches préconcentrant les radionucléides sont comparées. La première consiste à comparer les activités déterminées sur les cartouches avec les activités déterminées sur un media où l'eau a été filtrée à moins d'1 L/min pour permettre une adsorption complète des radioéléments sur le media. Une deuxième méthode consiste à comparer les activités de deux cartouches placées en série. Si les efficacités du Ra estimées par les deux méthodes sont proches (79,2 %, et 63,9 %), l'efficacité d'extraction de l'²²⁷Ac, obtenue via la deuxième méthode, est inférieure (49,3 %). La possibilité d'estimer l'efficacité d'extraction du ²²⁷Ac à partir de celle du Ra est discutée. Ainsi, il est préconisé de déterminer les efficacités d'extraction du Ra et de l'²²⁷Ac pour chaque échantillon.

Le second chapitre présente des profils verticaux d'isotopes du radium et de l'²²⁷Ac au niveau de deux stations situées aux abords de la dorsale sud-ouest indienne. Les profils de radioéléments confirment la présence d'un panache hydrothermal grâce aux fortes activités des isotopes du Ra observées. Un modèle de diffusion 1D a été appliqué aux profils verticaux des isotopes du Ra à courte période radioactive afin d'estimer des coefficients de diffusion verticale (K_z) entre 38 cm² s⁻¹ et 149 cm² s⁻¹. Puis, en combinant ces coefficients avec le gradient de fer dissous (dFe), un flux vertical de dFe compris entre 139 et 1173 nmol m⁻² d⁻¹ a été estimé. Ces fortes valeurs suggèrent un fort mélange probablement favorisé par la

bathymétrie complexe de la région et confirment que les dorsales à faible taux d'expansion pourraient être des sources importantes de dFe dans l'océan profond.

Enfin, le troisième chapitre combine les données de ^{226}Ra et de baryum (Ba) issues des campagnes SWINGS et des campagnes KEOPS 1 & 2 qui se sont déroulées dans la région de Crozet et Kerguelen. Ce chapitre réunit donc un jeu de données conséquent et présente la distribution de ^{226}Ra et de Ba dissous dans le secteur indien de l'Océan Austral. La relation entre ces deux éléments est étudiée ainsi que l'impact de la biologie, la circulation océanique ou les effets d'îles sur la distribution de ces éléments, notamment grâce à une série temporelle de ^{226}Ra , Ba et du rapport $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ sur le plateau des Kerguelen. Enfin, à partir des activités de ^{226}Ra déterminées à des stations profondes situées aux abords du plateau des Kerguelen, un coefficient de diffusion verticale (K_Z) égal à $8.8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ est estimé, en cohérence avec les estimations préalablement faites dans cette région.

Keywords : Radium isotopes, Actinium-227, Southern Ocean, Hydrothermalism, GEOTRACES, Tracers

Abstract :

The Southern Ocean absorbs around 20 % of the world's atmospheric CO₂, thanks in part to the biological carbon pump, which is regulated by the abundance of surface nutrients. The interaction of the Antarctic Circumpolar Current with sediments results in significant inputs of chemical elements to the ocean, inducing phytoplankton blooms in the vicinity of the sub-Antarctic islands. As part of the GEOTRACES program, the SWINGS cruise took place in 2021 in the Indian sector of the Southern Ocean to study the distribution, sources and sinks of various trace elements and isotopes, as well as their internal cycles in the Indian sector of the Southern Ocean.

Radium isotopes (²²³Ra, ²²⁴Ra, ²²⁸Ra and ²²⁶Ra) are mainly diffused in the dissolved phase from marine sediments and then dispersed in the ocean. Thanks to their different radioactive half-lives, these isotopes are powerful tracers of the contact of water masses with sediments, enabling the study of processes on various time and space scales. Similarly, ²²⁷Ac is mainly released by diffusion from deep sediments, making it a complementary tracer to Ra isotopes.

In the first chapter, methodological work has been carried out to improve the estimation of Ra and ²²⁷Ac isotope activities from large-volume seawater samples. Two methods for assessing the adsorption efficiency of Ra isotopes on pre-concentrated radionuclide cartridges are compared. The first consists in comparing the activities observed on the cartridges with the activities observed on a media where the water has been filtered at less than 1L/min to allow complete adsorption of the radioelements onto the media. A second method involves comparing the activities of two cartridges placed in series. While the Ra efficiencies estimated by the two methods compare relatively well (79.2 % and 63.9 %), the extraction efficiency of ²²⁷Ac obtained by the second method is lower (49.3 %). The possibility of estimating the extraction efficiency of ²²⁷Ac from that of Ra is therefore discussed. Finally, it is recommended to determine the extraction efficiencies of Ra and ²²⁷Ac for each sample.

The second chapter presents vertical profiles of radium and ²²⁷Ac isotopes at two stations on the edge of the Southwest Indian Ridge. The radioelement profiles confirm the presence of a hydrothermal plume, thanks to the high Ra isotope activities observed. A 1D diffusion model was applied to the vertical profiles of short-lived Ra isotopes to estimate vertical diffusion coefficients (K_Z) between 38 cm² s⁻¹ and 149 cm² s⁻¹. Then, by combining these coefficients with the dissolved iron gradient (dFe), a vertical flux of dFe between 139 and 1173 nmol m⁻² d⁻¹ was estimated. These high values suggest strong mixing, probably favored by the region's complex bathymetry, and confirm that low-expansion ridges could be important sources of dFe in the deep ocean.

Finally, the third chapter combines ^{226}Ra and barium (Ba) data from the SWINGS and KEOPS 1 & 2 cruises, which took place in the Crozet and Kerguelen region. This chapter therefore brings together a substantial dataset and presents the distribution of dissolved ^{226}Ra and Ba in the Indian sector of the Southern Ocean. The relationship between these two elements is studied, as well as the impact of biology, ocean circulation or island effects on the distribution of these elements, notably through a time series of ^{226}Ra , Ba and the $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratio on the Kerguelen Plateau. Finally, a vertical diffusion coefficient (K_Z) equal to $8.8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ is estimated from ^{226}Ra activities sampled at deep-sea stations around the Kerguelen Plateau, in line with previous estimates for this region.

Table des matières

Acronymes	xi
1 Introduction	1
1.1 Contexte général	2
1.1.1 Le rôle de l’océan dans le climat	2
1.1.2 La circulation océanique	4
1.1.3 La géochimie comme outil d’étude des océans	6
1.1.4 Le programme d’étude international GEOTRACES	8
1.1.5 Le projet SWINGS	11
1.2 Les radionucléides comme traceurs océanographiques	12
1.2.1 La radioactivité	12
1.2.1.1 Généralités	12
1.2.1.2 Les différents types de radioactivité	12
1.2.1.3 La loi de décroissance radioactive	13
1.2.2 Les radionucléides naturels dans l’océan	15
1.2.2.1 Les isotopes du radium	16
1.2.2.2 L’actinium-227	18
1.2.2.3 Le baryum : un analogue chimique du radium	20
1.3 L’Océan Austral : un acteur essentiel du climat	21
1.3.1 Circulation des masses d’eaux dans l’Océan Austral	22
1.3.2 Zoom sur le secteur Indien de l’Océan Austral	25
1.3.3 Les apports hydrothermaux comme source d’éléments chimiques	27
1.4 Objectifs de la thèse	29
1.5 Plan du manuscrit	30

2	Matériels et Méthodes	31
2.1	Échantillonnage de l'eau de mer	32
2.1.1	Bouteilles Niskin	32
2.1.2	Pompes <i>in-situ</i> (ISP)	33
2.2	Pré-concentration des radioéléments	34
2.2.1	Fibres Mn	34
2.2.2	Cartouches Mn	35
2.3	Méthodes analytiques	36
2.3.1	Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC)	36
2.3.1.1	Principe général	36
2.3.1.2	Calibration des détecteurs	38
2.3.2	Spectrométrie gamma	41
2.3.2.1	Principe général	41
2.3.2.2	Présentation du laboratoire LAFARA	43
2.3.2.3	Préparation des échantillons	46
2.3.2.4	Calibration des détecteurs	46
2.3.3	Lignes d'émanation du radon	47
2.3.3.1	Principe général	47
2.3.3.2	Analyses	48
2.3.3.3	Calibration	48
2.3.4	Fabrication de standards de ^{226}Ra sur fibres Mn	49
2.4	Utilisation des radioéléments comme traceurs dans l'océan	50
2.4.1	Calculs de coefficients de mélange	50
2.4.2	Calculs des âges apparents	51
3	Comparaison de méthodes pour déterminer l'efficacité d'extraction des isotopes du radium et de l'^{227}Ac sur les cartouches Mn	55

3.1	Introduction	56
3.2	Résumé en français	57
3.3	Comparison of methods to determine extraction efficiencies of Ra isotopes and ^{227}Ac from large volume seawater samples	58
3.4	Conclusion	71
4	Investigation d'une activité hydrothermale au-dessus de la dorsale océanique Sud-Ouest Indienne grâce aux isotopes du Ra et de l'^{227}Ac	73
4.1	Introduction	74
4.2	Résumé en français	75
4.3	Investigation of hydrothermal activity in the South West Indian Ridge region using Ra isotopes and ^{227}Ac as tracers	76
4.4	Conclusion	92
5	La relation ^{226}Ra-Ba le long de la section SWINGS	93
5.1	Introduction	94
5.2	Résumé en français	97
5.3	^{226}Ra and Ba patterns in the Southern Indian Ocean	97
5.4	Conclusion	138
6	Conclusion & Perspectives	139
6.1	Conclusion	140
6.1.1	Vers une meilleure quantification des radioéléments présents en faible concentration dans les océans	141
6.1.2	La détection d'un panache hydrothermal au-dessus de la dorsale océanique Sud-Ouest Indienne	142
6.1.3	La distribution de ^{226}Ra et de baryum dissous dans le secteur indien de l'Océan Austral	143
6.2	Perspectives générales de la thèse	145
	Appendix A	147

6.3	Introduction	147
6.4	Résumé en français	150
6.5	Use of ^{223}Ra and ^{224}Ra as chronometers to estimate the residence time of Amazon waters on the Brazilian continental shelf. <i>Léon et al., 2022; L&O</i> . .	150
6.6	Le radium-228 comme outil pour estimer des flux de métaux traces	166
6.7	Conclusion	168
Bibliographie		171

Table des figures

1.1	Cycle du carbone naturel et représentation des pompes biologique (à gauche) et physique (à droite) (Bopp et al., 2002)	4
1.2	Schéma simplifié de la circulation thermohaline (source : Océan & Climat) . .	6
1.3	Position des stations échantillonnées pendant les programmes GEOSECS (en rouge) et TTO (en bleu) (odv.awi.de/data/ocean)	7
1.4	Position des stations échantillonnées pendant le programme WOCE (ewoce.org)	8
1.5	(a) Concentrations en fer dissous mesurées lors des campagnes en mer dans l'Océan Atlantique le cadre du programme GEOTRACES (geotraces.org/IDP-2021). (b) Schéma illustrant les principales sources et puits influençant la répartition des TEIs dans les océans : quatre interfaces océanographiques majeures (en bleu) et quatre processus majeurs internes (rouge) ("GEOTRACES – An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes", 2007).	9
1.6	Carte montrant les campagnes océanographiques GEOTRACES. En rouge : Sections prévues. En jaune : Sections achevées. En noir : Sections achevées dans le cadre de la contribution de GEOTRACES à l'année polaire internationale (geotraces.org).	10
1.7	Carte de la campagne SWINGS, éditée par Corentin Clerc (LMD, IPSL) et Sara Sergi (LOCEAN). La localisation des fronts de l'Océan Austral a été définie selon Park et al. (2019) . En vert : le front du courant circumpolaire nord-antarctique (NACCF) ; en rose : le front sub-antarctique (SAF) ; en noir : le front Polaire (PF).	11
1.8	Évolution de l'abondance d'un élément radioactif au cours du temps dans un système fermé	14
1.9	Chaînes de désintégration radioactives du ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th . Les flèches diagonales représentent les désintégrations bêta (β) et les flèches verticales les désintégrations alpha (α). Les périodes radioactives sont indiquées sous chaque radionucléide.	15
1.10	Schéma des processus impliqués dans la distribution du Ra dans la colonne d'eau	16

1.11	Distribution en surface (< 10 m) du ^{226}Ra dans l'Océan Indien (d'après Inoue et al., 2022) à gauche et exemples de la distribution verticale du ^{226}Ra dans différents bassins océaniques d'après Xu et al. (2022) , à droite. Le panneau dans le coin inférieur gauche indique la localisation des profils. Les activités sont exprimées en mBq L^{-1} . Les données proviennent du produit de données intermédiaires GEOTRACES 2021 (IDP, 2021).	18
1.12	Schéma des processus impliqués dans la distribution du ^{227}Ac dans la colonne d'eau (Geibert et al., 2002)	19
1.13	Activités de ^{226}Ra (en dpm L^{-1}) en fonction des concentrations de Ba dissous (en nmol L^{-1}) dans l'Océan Indien, l'Océan Pacifique et l'Océan Atlantique, d'après des données issues du programme GEOSECS (Ostlund, 1987).	21
1.14	Carte schématique des principaux courants dans les océans de l'hémisphère sud situés au sud de 20°S . Les profondeurs inférieures à 3500 m sont ombragées. Les abréviations utilisées sont F pour front, C pour courant et G pour gyre (Rintoul, 2010).	23
1.15	(a) Schéma de la circulation de l'océan Austral (Rintoul, 2018). (b) Vue schématique de la circulation méridienne dans l'océan Austral; AABW : Antarctic Bottom Waters; LCDW : Lower Circumpolar Deep Waters; UCDW : Upper Circumpolar Deep Waters; AAIW : Antarctic Intermediate Deep Waters; SAMW : Subantarctic Modal Water (d'après Speer et al, 2000).	24
1.16	Principaux courants de l'Océan Austral Indien. Modifié d'après Phillips et al., 2021	25
1.17	Les positions des îles Prince Edward et Crozet par rapport au continent africain, les principaux systèmes frontaux (position moyenne) de l'océan Austral et la dorsale indienne du sud-ouest (SWIR). STC : Convergence Subtropicale, SAF : Front Subantarctique, APF : Front Polaire Subantarctique (Pakhomov and Chown, 2003).	26
1.18	(a) Schéma de la circulation autour de Crozet. La ligne noire marque le courant de retour des Aiguilles (ARC), la ligne en gras le front subantarctique (SAF), les lignes pointillées marquent les tourbillons transitoires qui se propagent. Les lignes fines représentent la faible circulation dans la zone frontale polaire (PFZ) au nord de l'île Crozet. Les fines lignes grises représentent le contour à 2000 m. (Pollard et al., 2007b) (b) Schéma des principaux transports de l'ACC sur le plateau de Kerguelen. Les caractéristiques topographiques sont KIs, îles Kerguelen; HMIs, îles Heard/McDonald; FT, Fawn Trough; CS, Chun Spur et PET, Princess Elizabeth Trough (Park et al., 2008)	27
2.1	Photo d'une rosette de bouteilles Niskin déployée lors de la campagne SWINGS.	32

2.2	Photo d'une pompe <i>in-situ</i> déployée lors de la campagne SWINGS.	33
2.3	(a) Fibres Mn; (b) Fibres Mn dans un support PVC; (c) Porte cartouche Mn et (d) Cartouche Mn.	34
2.4	Coupe transversale des deux cartouches Mn placées en série sur les pompes <i>in situ</i> . Les zones grisées représentent les cartouches Mn placées dans les supports de cartouches Mn. Les flèches indiquent le flux d'eau de mer passant à travers les cartouches de Mn. Act_{SW} , Act_A , Act_B représentent les activités de l'eau mer, de la cartouche Mn A et de la cartouche Mn B, respectivement.	36
2.5	Photo de 4 détecteurs RaDeCC (à gauche) et schéma de fonctionnement du RaDeCC (à droite) (Moore and Arnold, 1996).	37
2.6	Relation entre le volume de la source et la probabilité théorique que le ^{219}Rn (P219) ou le ^{220}Rn (P220) se désintègrent dans la cellule de scintillation. P diminue lorsque le volume de la source augmente (d'après Moore and Cai, 2013).	39
2.7	Logo du LAFARA et entrée du tunnel du LAFARA.	43
2.8	(a) Capot vu de dessus d'un détecteur de type puits "SAGe-Well®", l'échantillon est inséré dans l'orifice au centre; (b) Schéma d'un détecteur puits de dernière génération de type SAGe®-Well (MIRION/ CANBERRA); (c) Passeur automatique en fonctionnement au LAFARA.	45
2.9	Système de transfert du radon dans les cellules de Lucas. Schéma extrait de Key et al. (1979b).	48
2.10	Photos de deux lignes d'émanation du radon au WHOI.	49
2.11	Exemple de graphe représentant $\ln(^{224}\text{Ra})$ en fonction de la distance au large pour des échantillons collectés sur des sections côte-large effectuées sur la côte Est des États-Unis. La courbe de tendance est ici calculée sur les échantillons collectés à moins de 50 km de la côte. La pente est de $0,0724 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1} \text{ km}^{-1}$ avec un $R^2 = 0.986$; d'après (Moore, 2000b)	52
6.1	Distribution des activités de ^{228}Ra sur le plateau continental brésilien (en $\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$	167

Liste des tableaux

2.1	Probabilité théoriques P219 et P220, en fonction du type d'échantillon (fibres Mn ou cartouches Mn) pour les RaDeCCs installés à Toulouse.	40
2.2	Efficacités des 4 détecteurs installés au LEGOS, à Toulouse, pour les fibres Mn et les cartouches Mn et pour les canaux 219 et 220.	41
2.3	Énergies et pourcentages d'émission pour les principales raies gamma émises par les radionucléides couramment analysés dans l'eau de mer.	42
2.4	Caractéristiques des détecteurs gamma du LAFARA.	44
2.5	Caractéristiques des principaux standards utilisés pour calibrer les détecteurs du LAFARA.	46
2.6	Synthèse des activités des standards fabriqués au WHOI. Les valeurs reportées dans ce tableau représentent la valeur théorique puis la moyenne de 3 mesures distinctes.	50

Acronymes

AABW	<i>Antarctic Bottom Water</i>
AAIW	<i>Antarctic Intermediate Water</i>
AASW	<i>Antarctic Surface Water</i>
ACC	<i>Antarctic Circumpolar Current</i>
AMOC	<i>Atlantic Meridional Overturning Circulation</i>
ARC	<i>Agulhas Return Current</i>
BDF	<i>Bruit De Fond</i>
CDW	<i>Circumpolar Deep Water</i>
CTD	<i>Conductivity Temperature Depth</i>
GEOSECS	<i>Geochemical Ocean Sections Study</i>
HNLC	<i>High Nutrients Low Chlorophyll</i>
HPGe	<i>Germanium de Haute Pureté</i>
ISP	<i>In-Situ Pumps</i>
LAFARA	<i>LABoratoire de mesure des FAibles RAdioactivités</i>
LCDW	<i>Lower Circumpolar Deep Water</i>
NACCF	<i>North Antarctic Circumpolar Current Front</i>
NADW	<i>North Atlantic Deep Water</i>
NBC	<i>North Brazil Current</i>
OMP	<i>Observatoire Midi-Pyrénées</i>
OMPA	<i>Optimum MultiParametric Analysis</i>
PEI	<i>Prince Edward and Marion Islands</i>
PF	<i>Polar Front</i>
PMT	<i>Photomultiplicateur</i>
RaDeCC	<i>Radium Delayed Coincidence Counter</i>
SAF	<i>Sub Antarctic Front</i>
SASW	<i>Sub Antarctic Surface Water</i>
SAZ	<i>Sub Antarctic Zone</i>
SGD	<i>Submarine Groundwater Discharge</i>
SICW	<i>South Indian Central Water</i>
STSW	<i>SubTropical Surface Water</i>
SWINGS	<i>South West Indian Ocean GEOTRACES Section</i>
SWIR	<i>South West Indian Ridge</i>
TFA	<i>Très Faible Activité</i>
TTO	<i>Transient Tracers in the Ocean</i>
UCDW	<i>Upper Circumpolar Deep Water</i>
WHOI	<i>Woods Hole Oceanographic Institution</i>

WOCE	<i>World Ocean Circulation Experiment</i>
WW	<i>Winter Water</i>

Introduction

Contents

1.1	Contexte général	2
1.1.1	Le rôle de l'océan dans le climat	2
1.1.2	La circulation océanique	4
1.1.3	La géochimie comme outil d'étude des océans	6
1.1.4	Le programme d'étude international GEOTRACES	8
1.1.5	Le projet SWINGS	11
1.2	Les radionucléides comme traceurs océanographiques	12
1.2.1	La radioactivité	12
1.2.1.1	Généralités	12
1.2.1.2	Les différents types de radioactivité	12
1.2.1.3	La loi de décroissance radioactive	13
1.2.2	Les radionucléides naturels dans l'océan	15
1.2.2.1	Les isotopes du radium	16
1.2.2.2	L'actinium-227	18
1.2.2.3	Le baryum : un analogue chimique du radium	20
1.3	L'Océan Austral : un acteur essentiel du climat	21
1.3.1	Circulation des masses d'eaux dans l'Océan Austral	22
1.3.2	Zoom sur le secteur Indien de l'Océan Austral	25
1.3.3	Les apports hydrothermaux comme source d'éléments chimiques	27
1.4	Objectifs de la thèse	29
1.5	Plan du manuscrit	30

1.1 Contexte général

1.1.1 Le rôle de l'océan dans le climat

Avec une surface totale de $3,6 \times 10^{14}$ m², l'océan représente 71 % de la surface terrestre. Il comprend $1,36 \times 10^{18}$ m³ d'eau de mer constituant ainsi le principal réservoir d'eau de la planète, dont près de 75% de ce volume est situé sous les 500 m premiers mètres. Sa profondeur est très variable autour du globe avec des plateaux continentaux situés à des profondeurs inférieures à 250 m, des plaines abyssales présentant des fonds variant de 3000 à 6000 m de profondeur et des fosses abyssales pouvant s'enfoncer jusque 11 000 m sous le niveau de la mer aux abords des zones de subduction. Les plaines abyssales sont séparées par les dorsales océaniques pouvant atteindre plusieurs kilomètres de haut et traversant les profondeurs des océans sur environ 60 000 km. Les dorsales sont des zones volcaniques segmentées par des fractures appelées failles transformantes pouvant créer d'importantes activités hydrothermales.

De par sa vaste étendue, l'océan joue un rôle majeur dans la régulation du climat de notre planète, notamment par le stockage du plus connu des gaz à effet de serre, le CO₂. Depuis 1850 et la révolution industrielle, les concentrations de CO₂ dans l'atmosphère n'ont cessé d'augmenter. Si certains phénomènes naturels comme les éruptions volcaniques peuvent apporter du CO₂ dans l'atmosphère, ce gaz à effet de serre provient aujourd'hui principalement des émissions des combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz), de certains procédés industriels, de la déforestation et de l'agriculture intensive. Le taux de CO₂ atmosphérique était d'environ 280 ppm (partie par millions) depuis il y a environ 10 000 ans jusqu'au début de la révolution industrielle, mais atteignait 424 ppm en mai 2023, d'après la NOAA Earth system Research Laboratory.

Aujourd'hui, l'océan contient 50 fois plus de carbone que l'atmosphère et échange avec l'atmosphère d'importantes quantités de CO₂. Depuis la révolution industrielle, les océans ont absorbé environ 26 % du CO₂ d'origine anthropique émis ([Friedlingstein et al., 2022](#)). Cette importante absorption est due à deux principaux types de processus permettant de stocker durablement le CO₂ atmosphérique dans l'océan : des processus physico-chimiques et des processus biologiques.

Processus physico-chimique : La pompe physique de carbone

Aussi appelé pompe physique du carbone, ce phénomène est généré par une différence de pression partielle de CO₂ entre l'atmosphère et l'océan, entraînant la dissolution du CO₂ atmosphérique dans l'eau de mer.

Ainsi, aujourd'hui, l'océan est un puits de carbone anthropique puisque l'excès de CO₂ dans l'atmosphère conduit à un flux net de carbone vers l'océan dû au déséquilibre induit entre la concentration atmosphérique et la concentration océanique. D'autre part, la capacité de l'océan à dissoudre du CO₂ atmosphérique augmente avec le refroidissement des eaux de surface, principalement en augmentant la solubilité du gaz. De ce fait, de manière générale,

aux hautes et moyennes latitudes où des faibles températures de surface et des vitesses de vent élevées sont observées, l'océan agit comme un puits de CO_2 (Takahashi et al., 2009). Dans ces régions, des masses d'eau modales, intermédiaires et profondes se forment et transportent le carbone à l'intérieur de l'océan où il se trouve isolé de l'atmosphère, permettant une absorption continue du CO_2 à la surface (fig. 1.1). À l'inverse, le dégazage de CO_2 naturel se produit principalement sous les tropiques, en particulier dans la région de l'upwelling équatorial, et dans une moindre mesure dans le Pacifique Nord et dans certaines régions de l'océan polaire austral (Takahashi et al., 2009; Gruber et al., 2009, 2019; Friedlingstein et al., 2022).

Processus biologique : La pompe biologique de carbone

À la surface de l'océan vivent des microalgues connues sous le nom de phytoplancton. Elles utilisent l'énergie solaire pour faire de la photosynthèse, absorbant ainsi du dioxyde de carbone et produisant près de 50 % de l'oxygène de l'air que nous respirons. Ces organismes utilisent le carbone inorganique dissous et les nutriments présents dans les eaux de surface pour produire de la matière organique constituant la base de la chaîne trophique. Cette production de matière organique est appelée production primaire et l'intensité de ce cycle est directement corrélée à l'abondance de certaines espèces planctoniques. Le taux de renouvellement du phytoplancton est très rapide (de quelques jours à quelques semaines) et cette activité photosynthétique est donc un mécanisme efficace pour extraire le CO_2 de l'atmosphère et le transférer vers les organismes vivants. Une partie de cette matière organique est exportée vers les profondeurs sous forme de particules (pelotes fécales, cellules mortes, détritiques) entraînant le carbone vers le fond des océans (fig. 1.1). Ce processus représente 90 % du gradient vertical de carbone (Bopp et al., 2002). Une partie de ce carbone organique est reminéralisé, c'est à dire transformé en carbone inorganique le long de la colonne d'eau, avant d'être transporté dans les océans par les masses d'eau. Une autre partie de ces particules atteint le fond des océans et est stockée dans les sédiments pour des millénaires, pouvant constituer à des échelles de temps géologiques des dépôts pétrolifères (Denman et al., 2007; Ciais et al., 2013).

Les impacts du changement climatique

De nos jours, si l'océan contribue à ralentir le changement climatique, les fortes émissions de CO_2 anthropiques viennent perturber des processus naturels avec des impacts futurs plus ou moins conséquents sur les écosystèmes marins (IPCC, 2022). Parmi eux, on peut citer : l'acidification des océans, l'élévation du niveau de la mer et le réchauffement des océans.

- La dissolution du CO_2 dans l'eau entraîne une réaction chimique avec l'eau conduisant à la formation d'ions bicarbonate (HCO_3^-). Cette réaction mène à une augmentation d'ions hydrogène (H^+) dans l'eau de mer, responsables de l'acidification de l'océan. Le dernier rapport du GIEC estime un déclin de 0.017 – 0.027 unités de pH par décennie depuis 1980 (IPCC, 2022). L'acidification des océans affecte notamment la capacité du plancton à se renouveler et a des conséquences multiples sur les écosystèmes marins qui sont encore difficiles à appréhender.
- En tant que gaz à effet de serre, le CO_2 atmosphérique provoque un réchauffement des couches basses de l'atmosphère entraînant d'une part la fonte des glaces continentales

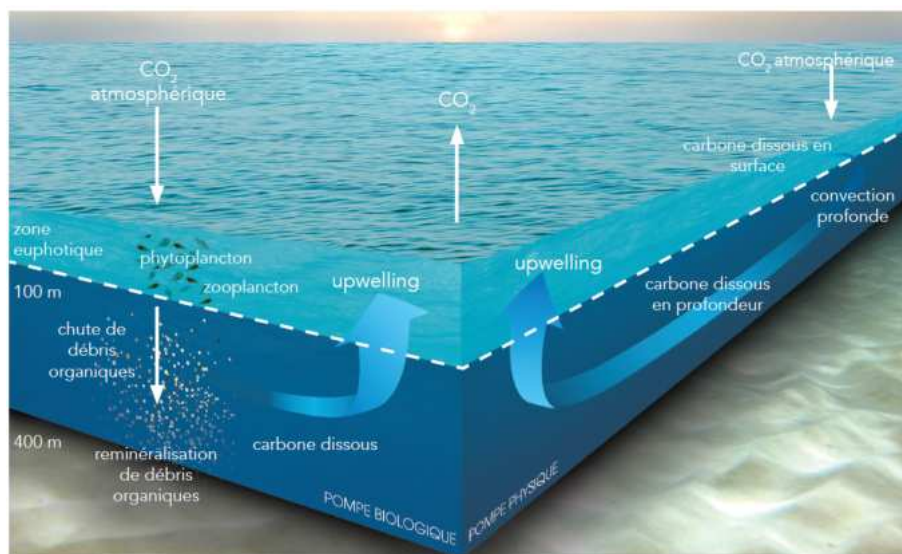


FIGURE 1.1 – Cycle du carbone naturel et représentation des pompes biologique (à gauche) et physique (à droite) (Bopp et al., 2002)

(glaciers et calottes polaires), et d'autre part le réchauffement des eaux océaniques de surface qui se dilatent sous l'effet de la chaleur. Ces deux phénomènes résultent en une augmentation du volume de l'océan. Church et al. (2013) ont estimé une élévation du niveau de la mer au cours du XX^{ème} d'environ 1.7 mm an^{-1} à l'échelle du globe. Cette élévation a des conséquences importantes sur les littoraux et les îles situées juste au-dessus du niveau de la mer.

- De plus, le réchauffement de la partie supérieure de l'océan augmente la stratification de l'océan, limitant ainsi le mélange vertical et donc la pénétration en profondeur du carbone. Un réchauffement significatif est désormais nettement mesurable jusqu'à 750 m de profondeur au moins. L'IPCC (2022) estime que les premiers 75 m d'eau se sont réchauffés de $0,11 \text{ °C}$ par décennie entre 1971 et 2010. De telles modifications ont des conséquences majeures dans les zones hauturières notamment sur les migrations d'espèces ou les échanges d'oxygène ce qui affecte considérablement la production primaire de l'océan, la biodiversité marine, et donc aussi la pêche (IPCC, 2022).

1.1.2 La circulation océanique

La circulation de l'eau de mer autour du globe est régie par l'énergie solaire, la rotation de la Terre et l'attraction de la Lune. En assurant le stockage et le transport de chaleur, de carbone, de nutriments et d'eau à travers le monde, la circulation océanique joue un rôle clé dans la régulation du climat. Pour mieux la comprendre, elle peut-être séparée en deux concepts différents. D'une part, une circulation profonde et lente, régie par des gradients de densité de l'eau et d'autre part, une circulation de surface plus dynamique, générée par les vents à la surface des océans.

La circulation thermohaline et la mise en mouvement des masses d'eaux profondes

La circulation thermohaline est une circulation lente et profonde traversant tous les principaux bassins océaniques du globe. Elle résulte d'un mouvement gravitaire dynamisé par les gradients de masse volumique. Ces variations de masses volumiques sont générées par les échanges de chaleur et d'eau douce avec l'atmosphère. Lorsque des eaux de surface se densifient et/ou se refroidissent, elles plongent dans les profondeurs, mettant en mouvement à leur tour les eaux profondes. On parle alors de downwelling. Bien que des événements de convection s'observent également en Antarctique, en mers de Wedell et de Ross, la principale zone de formation de ces eaux se trouvent en Atlantique Nord. Dans cette région, des eaux chaudes et salées provenant de la mer des Caraïbes ont échangé sur leur chemin de la chaleur avec l'atmosphère, faisant ainsi diminuer leur température et augmenter leur salinité. Ces eaux froides et salées nouvellement profondes, s'écoulent ensuite vers le sud, avec un débit de 20 à 30 Sv (1 Sverdrup (Sv) = $10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), formant l'Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC). En mer de Wedell, le phénomène de convection est du à la formation de glace de mer. En automne et en hiver, lorsque la glace de mer se forme, les eaux en contact avec l'atmosphère sont refroidies et leur salinité augmente. Leur densité ainsi augmentée provoque une nouvelle plongée des masses d'eau de surface vers les profondeurs. Ces phénomènes de convection aux abords des pôles, créent une "aspiration" des eaux situées aux basses latitudes vers les plus hautes latitudes. Ainsi, aux latitudes tropicales et subtropicales, la remontée des eaux froides et salées vers la surface crée une remontée convective appelée upwelling. La circulation globale est présentée en figure 1.2. On estime qu'il faut environ 1000 ans à une particule d'eau pour faire un tour complet de cette circulation.

La circulation géostrophique, le transport d'Ekman et la dynamique des eaux de surface

La pression atmosphérique agit directement sur le niveau d'élévation de la mer. Plus la pression atmosphérique est basse, plus le niveau de la mer est haut et inversement, dans les zones de hautes pressions atmosphériques, le niveau de la mer est plus bas. Ainsi, les eaux de surface sont mises en mouvement des zones de basses pressions vers les zones de hautes pressions créant des écoulements. Ces écoulements sont déviés par la force de Coriolis créée par la rotation de la Terre. Cette force est quasi-nulle à l'équateur et augmente dans les plus hautes latitudes, entraînant les masses d'eau vers la droite dans l'hémisphère nord et vers la gauche dans l'hémisphère Sud. Un équilibre s'établit alors en surface entre la force de friction de surface due aux vents et la force de Coriolis. Cependant, la force du vent devient de plus en plus faible devant la force de Coriolis avec la profondeur, entraînant une déviation progressive des courants ainsi qu'un cisaillement vertical de vitesses. Ces effets influencent les 800 premiers mètres de la colonne d'eau environ et sont à l'origine de la formation des gyres océaniques (fig. 1.2).

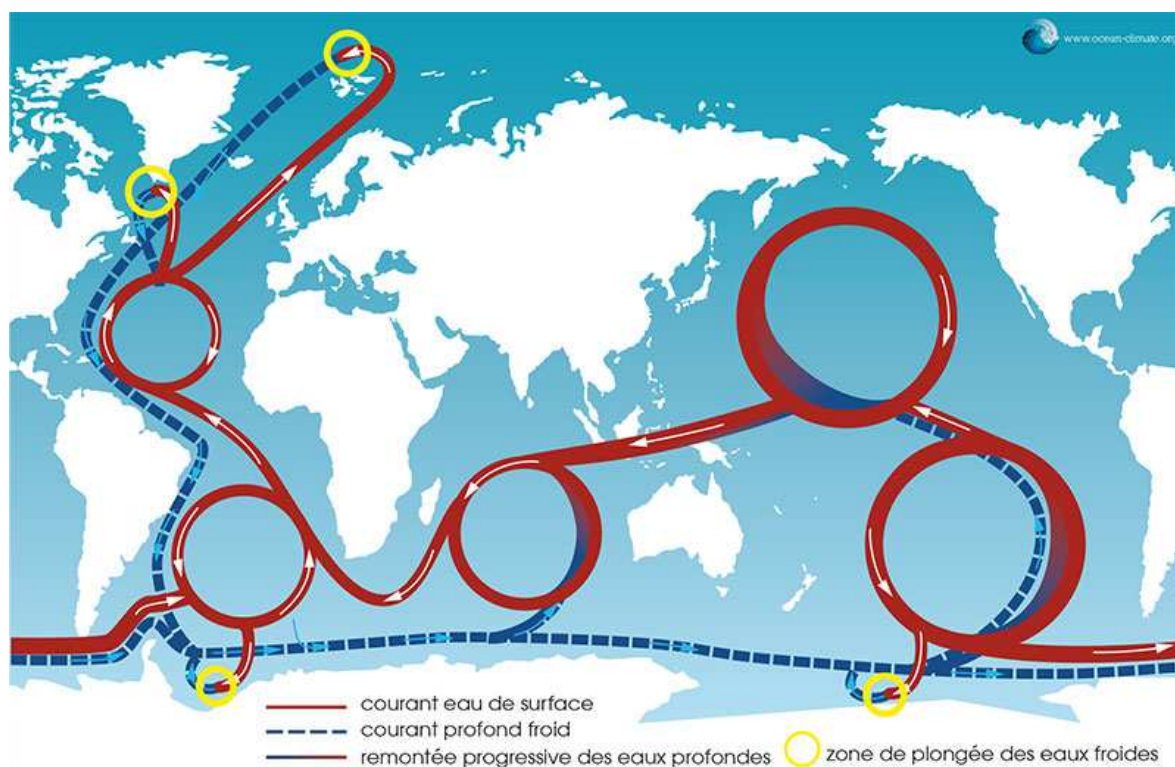


FIGURE 1.2 – Schéma simplifié de la circulation thermohaline (source : Océan & Climat)

1.1.3 La géochimie comme outil d'étude des océans

La géochimie marine est une discipline scientifique relativement récente apparue dans les années 1950 aux États-Unis avec l'étude de plusieurs éléments chimiques agissant principalement comme chronomètres de la circulation thermohaline (^{14}C , ^{226}Ra ,...). L'objectif de cette science est d'une part, de mieux comprendre le comportement et la répartition des éléments chimiques et isotopes dans l'océan et d'autre part, d'utiliser ces éléments afin d'étudier les processus physiques, chimiques et biologiques de l'océan. Les processus biologiques marins étant très fortement liés à la composition chimique environnante, on parle couramment de biochimie marine. L'érosion des roches environnantes apporte différents éléments chimiques dans la colonne d'eau, qui sont ensuite transportés par les courants. La biogéochimie marine consiste alors à étudier l'ensemble de ces processus. Dès ses débuts, la biogéochimie a connu un véritable engouement de la part des océanographes du monde entier qui ont développé plusieurs programmes de recherche successifs pour observer l'océan sous ce nouvel angle.

Le programme **GEOSECS**, pour Geochemical Ocean Sections Study, mené entre 1972 et 1978, est la première étude de sections de paramètres physiques et biogéochimiques à l'échelle des trois principaux bassins océaniques que sont l'océan Atlantique, l'océan Pacifique et l'océan Indien (fig. 1.3; [Craig and Turekian, 1976](#)). Le programme GEOSECS est né afin d'établir un inventaire des éléments chimiques dans l'océan, non seulement pour établir une base de référence pour d'éventuels changements de composition chimique futurs, mais

également afin d'étudier les processus de transports et de mélange océanique à grande échelle. Les mesures ont majoritairement porté sur les paramètres hydrographiques (salinité, température et oxygène en fonction de la profondeur), les systèmes carbonatés et les sels nutritifs. Une attention particulière a également été portée sur les substances radioactives comme le carbone-14, le tritium (^3He), le radon (Rn) et le radium (^{226}Ra et ^{228}Ra). Ces études pionnières ont permis de réaliser des sections dans différents bassins océaniques pour ainsi mieux contraindre le temps de ventilation des eaux profondes de l'Atlantique ou encore étudier pour la première fois le mélange vertical profond, notamment grâce à l'étude d'éléments comme ^{222}Rn , ^{226}Ra et ^{228}Ra , couplée avec des modèles d'advection-diffusion.

Au début des années 1980, le programme Transient Tracers in the Ocean (**TTO**) reprend les bases établies lors du programme GEOSECS afin d'observer le transport de traceurs géochimiques artificiels d'origine anthropique à l'intérieur de l'océan (fig. 1.3 ; Brewer et al., 1985). Deux campagnes océanographiques ont lieu à bord du R/V Knorr : une première en 1981 dans l'Atlantique Nord suivie d'une deuxième campagne autour de l'Atlantique tropical en 1983. Pour la première fois, une étude systématique révèle la pénétration dans la thermocline et l'océan profond de produits issus des activités militaires et industrielles, dont principalement le tritium (^3He) et le carbone-14 apportés dans l'atmosphère via les bombes thermonucléaires, leurs émissions ayant cependant pris fin avec le traité d'interdiction des essais nucléaires en 1963.

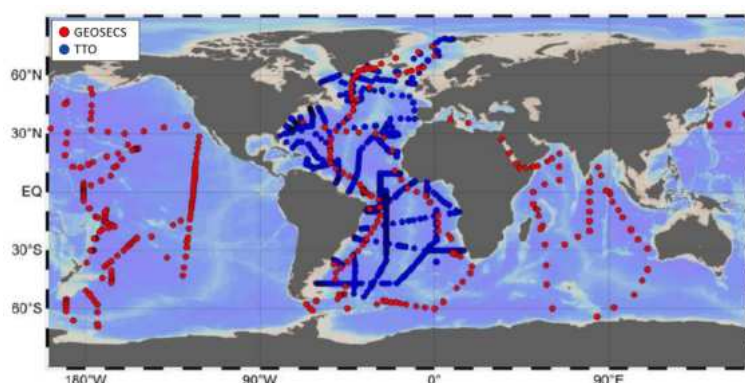


FIGURE 1.3 – Position des stations échantillonnées pendant les programmes GEOSECS (en rouge) et TTO (en bleu) (odv.awi.de/data/ocean)

Le programme **WOCE**, pour World Ocean Circulation Experiment, émerge à son tour dans les années 1990. C'est le plus grand programme océanographique coordonné au niveau international jamais réalisé (fig. 1.4). Il fournit des observations océaniques globales d'une ampleur et d'une qualité sans précédent pour la décennie 1988-1998. L'étude est menée par 40 pays pour décrire et comprendre la circulation océanique et sa relation avec les changements climatiques sur des périodes de plusieurs dizaines d'années. Pour ce faire, WOCE a entrepris au cours des années 1990 un programme d'observations et de mesures de l'océan à l'aide de plusieurs satellites, de mesures *in-situ* et de flotteurs, dans l'objectif de prendre une "photo instantanée" des propriétés physiques de l'océan. Le volume de données recueillies a également conduit à des avancées notables dans le développement des modèles numériques

de la circulation océanique (Schott and Böning, 1991; Ganachaud, 2003; Macdonald et al., 2009).

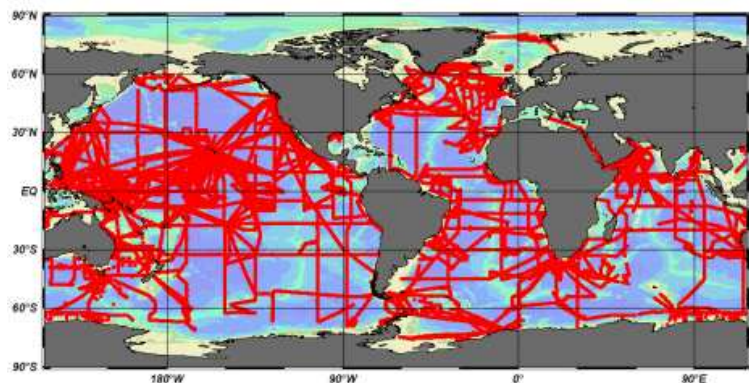


FIGURE 1.4 – Position des stations échantillonnées pendant le programme WOCE (ewoce.org)

Aujourd’hui, une multitude d’éléments chimiques est utilisée comme traceurs, permettant de décrire et/ou de quantifier des processus modifiant la distribution d’éléments chimiques dans l’océan ou aux interfaces (sédiments/océan, atmosphère/océan,...). Les propriétés caractéristiques de chaque traceur participent à mieux contraindre les processus physico-chimiques de l’océan. Deux approches sont alors possibles pour déterminer le traceur le plus adapté à un processus spécifique : (i) ses propriétés physico-chimiques affectant son comportement dans l’océan (de par son rayon ionique ou son état de valence par exemple) et (ii) la connaissance des cycles et la distribution de ces traceurs qui ont été étudiés dans des projets passés afin de pouvoir définir en retour leur domaine d’application.

1.1.4 Le programme d’étude international GEOTRACES

GEOTRACES est un programme international de recherche en géochimie marine, faisant suite aux programmes GEOSECS, TTO et WOCE. Ce programme voit ainsi le jour en 2006 et les premières campagnes labellisées GEOTRACES sont conduites en 2010. Des scientifiques de plus de 35 nations sont impliqués dans ce programme sur tous les bassins océaniques majeurs du globe. De manière générale, ce programme vise à améliorer la compréhension des cycles biogéochimiques et de la distribution à grande échelle des éléments traces et de leurs isotopes dans l’environnement marin. Ces cycles sont directement liés à la dynamique climatique et sont donc fortement influencés par le changement global actuel. Plus précisément, les objectifs sont de :

- Déterminer la distribution océanique globale des éléments traces et isotopes, y compris leur spéciations chimiques et leur formes physiques. L’étude de leur distribution permet ainsi d’évaluer les sources, les puits aux différentes interfaces (marges continentales, sédiments, atmosphère et croûte continentale) et les cycles internes (uptake, régénération, sédimentation et circulation) de ces éléments traces et isotopes à travers l’océan global afin de caractériser les processus physiques, chimiques et biologiques qui

régulent leur distribution (fig. 1.5).

- Évaluer la sensibilité des éléments traces et isotopes aux conditions environnementales changeantes afin de comprendre et prédire la réponse des cycles des éléments traces et de leurs isotopes et leur impact sur le cycle du carbone et le climat face aux changements globaux et aux forçages anthropiques.
- Améliorer les paléoreconstitutions par une meilleure compréhension des processus qui contrôlent les concentrations d'espèces géochimiques dans la colonne d'eau, notamment à l'aide de l'étude des éléments présents dans les phases dissoutes, particulières, sédimentaires, ou organiques.

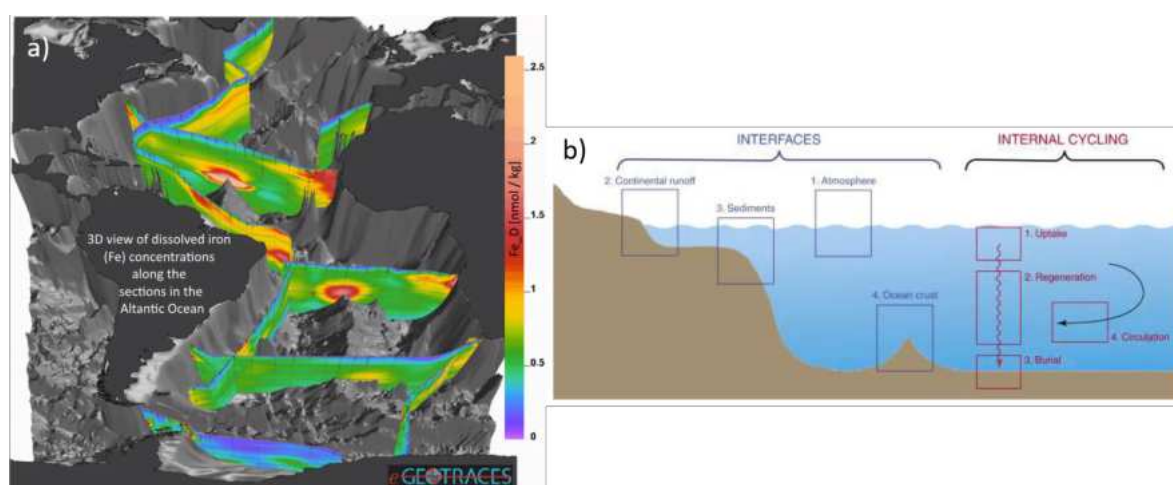


FIGURE 1.5 – (a) Concentrations en fer dissous mesurées lors des campagnes en mer dans l'Océan Atlantique le cadre du programme GEOTRACES (geotraces.org/IDP-2021). (b) Schéma illustrant les principales sources et puits influençant la répartition des TEIs dans les océans : quatre interfaces océanographiques majeures (en bleu) et quatre processus majeurs internes (rouge) ("GEOTRACES – An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes", 2007).

Aujourd'hui, plus de 160 campagnes ont été réalisées à travers les océans (fig. 1.6) et ont permis d'établir un atlas global en 3 dimensions des éléments traces et de leurs isotopes (fig. 1.6). Les progrès accomplis depuis les années 1980, depuis l'échantillonnage jusqu'à la sensibilité des instruments de mesure, ont permis d'étendre le nombre de traceurs étudiés.

Depuis les années 1970, plusieurs éléments traces et isotopes ont été étudiés, tracés et quantifiés afin de mieux comprendre leur rôle dans les océans. Certains éléments comme le fer (Fe), le zinc (Zn), le manganèse (Mg) ou encore le cuivre (Cu) ont été identifiés comme essentiel à la production de micro-organismes marins (Bruland, 1980; Martin et al., 1990; Moore et al., 2013). Au contraire, d'autres éléments traces comme le mercure (Hg) ou le plomb (Pb) ont été reconnus comme polluants neurotoxiques se conservant au sein de la chaîne alimentaire (Boyle et al., 1986; Hamelin et al., 1997; Fitzgerald et al., 2007). Les terres rares quant à elles (néodyme, europium, terbium...), connues du grand public pour leur fort potentiel technologique, sont pour les océanographes de puissants outils d'étude de la circulation océanique et des flux de particules (Elderfield and Greaves, 1982). Enfin,

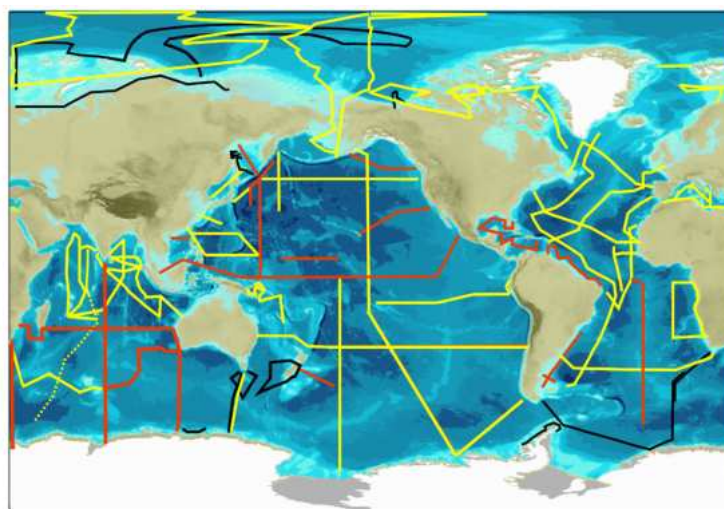


FIGURE 1.6 – Carte montrant les campagnes océanographiques GEOTRACES. En rouge : Sections prévues. En jaune : Sections achevées. En noir : Sections achevées dans le cadre de la contribution de GEOTRACES à l’année polaire internationale (geotraces.org).

les éléments radioactifs comme le béryllium (Be), le thorium (Th) ou le radium (Ra) sont d’excellents chronomètres pour suivre les masses d’eau et les processus cinétiques à différentes périodes de temps et d’espace (Silker et al., 1968; Moore, 1972; Kadko and Moore, 1988; Chase et al., 2002; Frank, 2002). Ainsi, les éléments traces et isotopes constituent des outils spécifiques et complémentaires à l’étude des cycles biogéochimiques dans l’océan. Beaucoup de ces cycles sont aujourd’hui fortement affectés par l’activité anthropique. Il devient alors essentiel de mieux comprendre ces cycles en étudiant les sources, la distribution et le devenir de ces éléments dans l’océan. Les découvertes du programme GEOTRACES ont notamment permis de présenter par une approche multi-proxy, les sources hydrothermales comme sources importantes de Fe à l’océan, jusqu’alors largement sous-estimées (Tagliabue et al., 2010; Saito et al., 2013; Resing et al., 2015).

Le programme GEOTRACES consiste également en la création d’une base de données abondante, fiable et accessible au plus grand nombre (geotraces.org/IDP-2021). GEOTRACES produit également un « cookbook » (geotraces.org/methods-cookbook) permettant à chaque laboratoire d’utiliser des méthodes de prélèvements et d’analyses similaires pour une comparaison fiable des résultats. Dans cette logique de fiabilité et de comparaison des données entre différentes campagnes et bassins océaniques, des exercices d’intercomparaison entre différents laboratoires sont régulièrement effectués. Les données de cette base sont également précieuses pour la calibration et l’amélioration des modèles climatiques (Tagliabue et al., 2016, 2017; Pham and Ito, 2018).

1.1.5 Le projet SWINGS

Dans le cadre du programme GEOTRACES, la campagne océanographique du projet South West Indian Geotraces Section (SWINGS) s'est déroulée du 11 janvier au 8 mars 2021 sur le R/V Marion Dufresne (MD229) dans l'océan Austral Indien (PIs : Catherine Jeandel, Hélène Planquette; [Jeandel and Planquette, 2021](#)). Le projet SWINGS vise à contraindre les sources, les transformations et les puits d'éléments traces le long d'une section traversant des zones complexes de l'océan Austral. Celui-ci implique environ 80 scientifiques de 21 laboratoires et de 7 pays différents. Cette campagne a exploré le Sud de l'océan Indien, entre l'île de la Réunion, l'Afrique du Sud jusqu'aux îles subantarctiques Kerguelen et Heard. La trajectoire de la campagne a traversé 3 fronts principaux reportés dans la figure 1.7. Ces fronts sont des voies majeures de la circulation générale, critiques pour le transport des espèces chimiques. Plus précisément, les objectifs de la campagne étaient les suivants :

1. Établir l'importance relative des sources sédimentaires, atmosphériques et hydrothermales d'éléments traces et isotopes dans le secteur étudié.
2. Étudier les moteurs des cycles internes des éléments traces : absorption biogénique, reminéralisation, devenir et export des particules, ainsi que l'impact sur l'environnement.
3. Quantifier le transport des éléments traces et isotopes par le courant circumpolaire antarctique (ACC) et les nombreux fronts à la confluence entre les océans Indien et Atlantique.



FIGURE 1.7 – Carte de la campagne SWINGS, éditée par Corentin Clerc (LMD, IPSL) et Sara Sergi (LOCEAN). La localisation des fronts de l'Océan Austral a été définie selon [Park et al. \(2019\)](#). En vert : le front du courant circumpolaire nord-antarctique (NACCF) ; en rose : le front sub-antarctique (SAF) ; en noir : le front Polaire (PF).

1.2 Les radionucléides comme traceurs océanographiques

1.2.1 La radioactivité

1.2.1.1 Généralités

C'est à la fin du XIX^{ème} siècle que les scientifiques s'intéressent à la composition de la matière et découvrent peu à peu le phénomène de radioactivité. En décembre 1895, le physicien allemand Wilhelm Conrad Röntgen décrit pour la première fois les rayons X menant plusieurs chercheurs à étudier les propriétés des sels métalliques. En 1896, Henri Becquerel laisse dans un tiroir une plaque photographique vierge enveloppée d'un papier noir avec ses échantillons. En développant la photographie, il met en évidence des rayonnements ayant la propriété de traverser la matière et les appelle "rayonnements uraniques". Lors de sa thèse portant sur les rayonnements uraniques, Marie Curie découvre en 1898 que ce phénomène n'est pas uniquement lié à l'uranium. Dans la même année, elle découvre avec l'aide de son mari Pierre Curie le polonium puis le radium après avoir traité plus de 8 tonnes de pechblende (minerai d'uranium). Ils inventent alors le terme de radioactivité. En 1899, Ernest Rutherford, découvre qu'il existe plusieurs types de rayonnements, certains chargés positivement et d'autres négativement, qu'il appelle respectivement rayonnement alpha et bêta. Il met alors en évidence la transmutation des éléments. Au début du XX^{ème} siècle, ce physicien britannique, en collaboration avec Frédéric Soddy, affirme qu'il existe une période de décroissance radioactive caractéristique à chaque élément. Irène et Frédéric Joliot-Curie mettent en place les premières expérimentations de radioactivité artificielle en 1934 mais il faudra attendre encore cinq ans avant qu'ils démontrent, avec l'aide d'autres chercheurs, que le phénomène de fission provoque un fort dégagement d'énergie et l'émission de neutrons pouvant briser d'autres noyaux d'uranium, c'est la réaction en chaîne. Aujourd'hui, la radioactivité est présente dans de nombreuses applications de la vie de tous les jours comme dans les centrales nucléaires mais également en imagerie médicale ou dans la surveillance de l'environnement comme par exemple en océanographie.

1.2.1.2 Les différents types de radioactivité

Un atome est composé d'un noyau central entouré d'électrons qui gravitent. Le noyau est lui-même composé de neutrons et de protons liés par une interaction forte assurant sa cohésion. Le nombre de protons d'un atome définit l'élément chimique ainsi que ses propriétés chimiques. Les différents éléments chimiques sont rangés par ordre croissant de protons dans le tableau périodique des éléments. Si deux atomes ont un même nombre de protons mais un nombre de neutrons différents, alors ils sont dits isotopes. Un noyau peut-être instable du fait d'un trop grand nombre de particules, d'un trop grand écart entre le nombre de protons et de neutrons ou encore d'un trop plein d'énergie. On dit alors que l'élément chimique est radioactif. L'isotope produit, issu de la désintégration radioactive de l'isotope instable est appelé isotope fils. Il possède une nature chimique différente de l'isotope désintégré, appelé isotope père. Si l'isotope fils est également instable, il va lui-même se désintégrer créant ainsi

une chaîne de désintégration radioactive jusqu'à l'obtention d'un noyau stable.

Lors de la désintégration radioactive, le noyau d'un isotope va chercher à atteindre un niveau d'énergie plus bas en émettant des rayonnements invisibles. Ces rayonnements ionisants peuvent être de natures différentes avec des pouvoirs de pénétration de l'air ou de la matière variables. Il existe trois types de rayonnements : alpha (α), beta (β) et gamma (γ).

Les rayonnements alpha α

La désintégration α se produit lorsqu'un atome contient un nombre trop important de protons ou de neutrons. Il émet alors un noyau d'hélium (He) composé de deux protons et de deux neutrons (appelé dans ce cas particule α). Sa portée est de l'ordre de quelques centimètres et peut-être arrêtée par une simple feuille de papier. Par exemple, la désintégration radioactive du ^{226}Ra en ^{222}Rn est accompagnée par l'émission d'une particule alpha.

Les rayonnements bêta β

La désintégration β se produit lorsque qu'il y a un écart trop important entre le nombre de protons et de neutrons. Deux types de réactions peuvent survenir :

- La désintégration β^- se produit lorsque le noyau est en excès de neutrons. Elle se traduit par l'émission d'un électron chargé négativement (aussi appelé particule β^-) associée à une particule appelée antineutrino.
- La désintégration β^+ se produit lorsque le noyau est en excès de protons. Elle se traduit par l'émission d'un anti-électron chargé positivement (positron, aussi appelé particule β^+) associée à une particule appelée neutrino de masse quasi-nulle.

La portée d'un rayonnement β est de l'ordre de quelques mètres et peut-être arrêtée par une feuille d'aluminium.

Les rayonnements gamma γ

La désintégration γ se produit lorsque l'atome a un surplus d'énergie. La désintégration s'accompagne alors d'une onde électromagnétique libérant des photons à hautes énergies. Ces rayons sont très pénétrants et peuvent traverser plusieurs centaines de mètres dans l'air. Une forte épaisseur de plomb ou de béton est nécessaire pour les arrêter.

1.2.1.3 La loi de décroissance radioactive

La décroissance radioactive est la réduction du nombre de noyaux radioactifs instables dans un échantillon. C'est une loi statistique régie par le hasard, indépendante du nuage électronique et donc de l'environnement de l'atome (forme chimique de l'atome, température et pression du milieu...). Les atomes radioactifs se désintègrent indépendamment les uns des autres suivant une probabilité de se désintégrer λdt au cours d'un intervalle de temps dt . La constante de décroissance radioactive (λ) est propre à chaque isotope, elle se mesure en une unité inverse d'une unité de temps. Il y a proportionnalité entre le nombre de noyaux qui se désintègrent dans un échantillon (dN/dt) et le nombre de noyaux présents dans cet échantillon (N). Le nombre de désintégrations au cours d'un intervalle de temps dt est $dN = -N\lambda dt$,

d'où l'on déduit la loi de désintégration radioactive :

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (1.1)$$

Si le système est fermé, c'est à dire qu'il n'y a pas d'échange d'atomes avec l'extérieur, alors la solution de cette équation est :

$$N_t = N_0 \exp -\lambda t \quad (1.2)$$

Avec N_0 le nombre d'atomes radioactifs au temps $t=0$ et N_t le nombre d'atomes radioactifs au temps t . La décroissance de N_t dans un échantillon est exponentielle (fig. 1.8). La demi-vie d'un élément radioactif, ou période radioactive, notée $t_{1/2}$, est le temps nécessaire pour que la moitié des atomes radioactifs initialement présents dans un échantillon se désintègrent, soit $\frac{N_0}{2} = N_0 \exp -\lambda t$. Le temps de demi-vie $t_{1/2}$ est alors défini par :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (1.3)$$

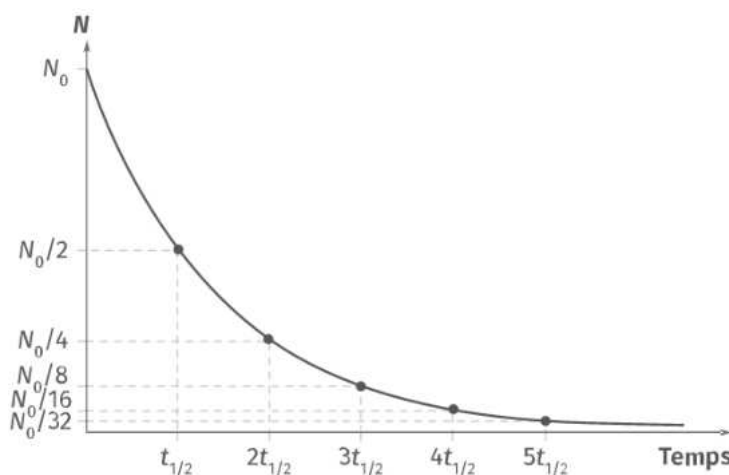


FIGURE 1.8 – Évolution de l'abondance d'un élément radioactif au cours du temps dans un système fermé

L'activité d'un échantillon est caractérisée par le nombre de désintégrations par unité de temps. Elle est exprimée en becquerel (Bq) dans le système international (1 Bq = 1 désintégration par seconde) mais en océanographie, compte tenu des très faibles activités présentes dans l'eau de mer, l'unité la plus utilisée est la désintégration par minute (dpm) par unité de volume d'eau (L). Un système est dit à l'équilibre séculaire lorsqu'il y a un équilibre entre l'activité du père et du fils (même si leur concentrations peuvent différer de plusieurs ordres de grandeur).

1.2.2 Les radionucléides naturels dans l'océan

Les isotopes ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th , positionnés au sommet des chaînes de désintégrations radioactives, ont des périodes radioactives très longues et sont présents dans toutes les roches de la planète. Leurs désintégrations génèrent la production d'isotopes à périodes radioactives très variables (de quelques ms jusqu'à plusieurs milliers d'années), jusqu'à la production d'isotopes du plomb (Pb), stables et non-radioactifs (fig. 1.9). Les processus d'échanges aux interfaces continent-océan (érosion, transport, diagenèse...) se déroulent à des échelles de temps relativement faibles ($< 10^7$ ans) face aux périodes de désintégration de certains isotopes pères. Ainsi, le devenir des matériaux injectés dans l'océan est suivi grâce à l'étude des rapports isotopiques caractéristiques des différentes sources (fleuves, poussières atmosphériques, sources hydrothermales...).

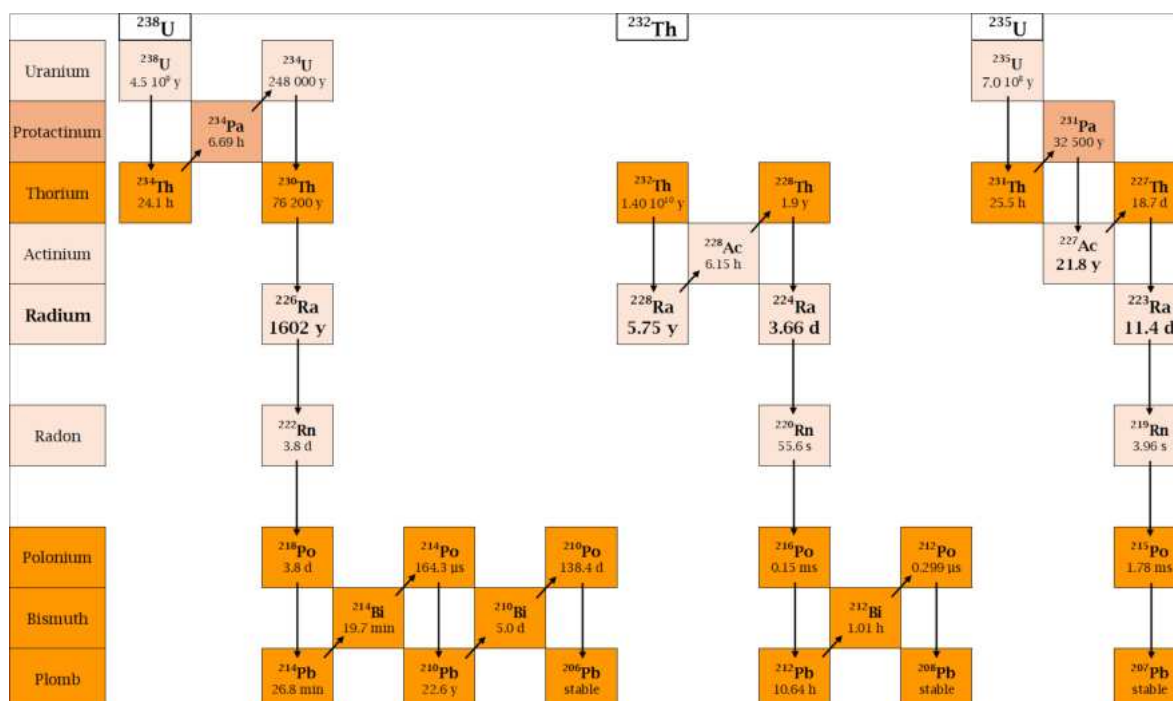


FIGURE 1.9 – Chaînes de désintégration radioactives du ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th . Les flèches diagonales représentent les désintégrations bêta (β) et les flèches verticales les désintégrations alpha (α). Les périodes radioactives sont indiquées sous chaque radionucléide.

Les isotopes présents dans la chaîne de désintégration radioactive ont des comportements chimiques très différents (solubles, insolubles, gazeux) et des périodes de demi-vie très variables. Le comportement chimique de l'isotope père, sa demi-vie et sa répartition dans l'espace détermine alors la distribution de l'isotope fils dans un milieu donné. Ainsi, les isotopes solubles produits par la désintégration d'isotopes insolubles sont principalement apportés dans l'océan depuis les continents, les sédiments ou les particules. Au contraire, les isotopes issus de la désintégration d'isotopes solubles, sont produit dans la colonne d'eau. Des isotopes d'un même élément chimique peuvent donc avoir des distributions horizontales, verticales très

différentes dans une même région.

Lors de cette thèse je me suis particulièrement intéressée aux isotopes naturels du radium et à l'isotope ^{227}Ac . Le comportement chimique des ces éléments est détaillé ci-dessous.

1.2.2.1 Les isotopes du radium

Le radium (Ra) est l'élément 88 dans le tableau périodique des éléments et appartient au groupe des métaux alcalino-terreux. Les quatre isotopes naturels du radium (^{224}Ra , $t_{1/2}$: 3,66 jours; ^{223}Ra , $t_{1/2}$: 11,4 jours; ^{228}Ra , $t_{1/2}$: 5,75 ans; ^{226}Ra , $t_{1/2}$: 1600 ans) sont continuellement produits par la désintégration radioactive de leurs parents, les isotopes du thorium (Th) (^{228}Th , ^{227}Th , ^{232}Th , ^{230}Th , respectivement) issus des séries de désintégration de l'uranium-thorium. Alors que les isotopes Th sont fortement réactifs vis-à-vis des particules et s'adsorbent préférentiellement sur les surfaces minérales des systèmes marins (Cochran, 1982), le Ra est facilement libéré des surfaces et des particules en raison de la force ionique élevée de l'eau de mer et se retrouve alors principalement dans la phase dissoute (fig. 1.10; Elsingher and Moore, 1980; Ku and Lin, 1976; Li and Chan, 1979; Moore, 1987). Comme le Th et l'U sont majoritairement présents dans les sols, les sédiments et les roches, la principale source des isotopes du Ra provient de la diffusion à partir des sédiments profonds et des plateaux continentaux (Ku and Lin, 1976; Moore, 1969). Leurs concentrations dans l'océan dépendent donc largement de la teneur en U et en Th de ces sources.

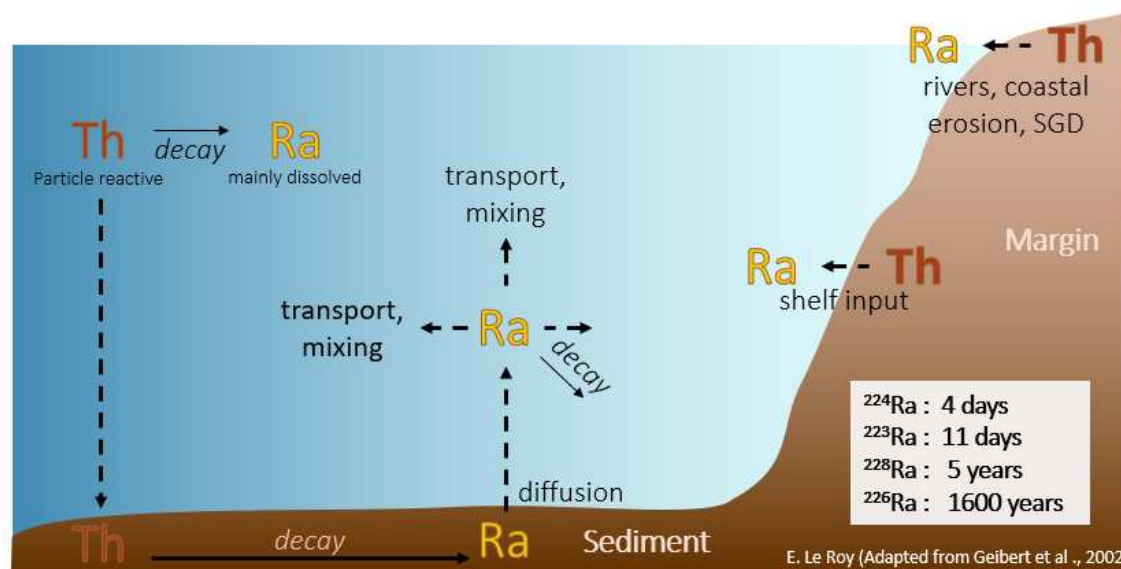


FIGURE 1.10 – Schéma des processus impliqués dans la distribution du Ra dans la colonne d'eau

Les différentes périodes radioactives des isotopes du Ra permettent d'étudier des processus chimiques et physiques dans l'océan sur de vastes échelles temporelles et spatiales (Charette et al., 2007; van Beek et al., 2008; Annett et al., 2013; Dulaiova et al., 2013; Sanial et al.,

2014).

En raison de sa longue période radioactive (~ 1600 ans), le ^{226}Ra est l'isotope le plus abondant avec une quantité totale dans les océans estimée à environ $4,78 \pm 0,27 \times 10^{18}$ Bq (Hanfland, 2002; Neff, 2002). Les concentrations de ^{226}Ra augmentent avec la profondeur en raison de la diffusion depuis les sédiments profonds (Broecker et al., 1970, 1976). Elles varient également d'un bassin océanique à un autre en fonction des masses d'eau et de leurs origines (fig. 1.11). Les eaux profondes, se chargent de ^{226}Ra au contact des sédiments au long de la circulation thermohaline depuis l'Atlantique Nord, jusqu'au Pacifique Nord. Broecker (1991, 2010) ont démontré que le temps de transit de la circulation thermohaline était d'environ 1000 ans, suggérant ainsi que le ^{226}Ra pourrait être un traceur idéal de la circulation thermohaline à travers les différents bassins océaniques. Ainsi, depuis les débuts du programme GEOSECS, le ^{226}Ra est utilisé pour étudier la circulation océanique profonde à l'échelle mondiale (Broecker et al., 1967, 1976; Ku and Lin, 1976; Chung and Craig, 1980; Ku et al., 1980; Chung, 1987; Charette et al., 2015, 2016; Le Roy et al., 2018; Inoue et al., 2022; Xu et al., 2022). De par la diversité des compositions de sédiments, la concentration d'isotopes du Ra diffusée n'est pas la même dans les différents bassins océaniques. De plus, puisque les masses d'eaux s'enrichissent en ^{226}Ra au contact des sédiments tout au long de la circulation thermohaline, les concentrations de ^{226}Ra sont plus importantes dans les eaux de fond de l'océan Pacifique que dans l'océan Atlantique (Cochran and Krishnaswami, 1980; Broecker and Peng, 1982; Xu et al., 2022; fig. 1.11). Cependant, le cycle du ^{226}Ra reste encore mal connu, notamment concernant les effets sur les concentrations de ^{226}Ra de la production primaire et de l'export en surface ainsi que ceux de la reminéralisation en subsurface et en profondeur.

Avec une période radioactive plus courte ($t_{1/2} = 5,75$ ans), le ^{228}Ra peut rester environ 30 ans dans l'océan après avoir été produit et est ainsi majoritairement utilisé comme traceur des processus de mésoéchelle (de l'ordre d'une centaines de kilomètres) et côtiers, comme par exemple pour étudier le mélange horizontal entre les plateaux continentaux et l'océan ouvert (Kaufman et al., 1973; Knauss et al., 1978; Yamada and Nozaki, 1986; Kipp et al., 2018a; Sanial et al., 2018), le mélange vertical (Charette et al., 2007; van Beek et al., 2008), les apports fluviaux (Moore and Krest, 2004; Vieira et al., 2020), les décharges d'eau souterraine (SGD; Li et al., 1980; Kim et al., 2005; Moore and de Oliveira, 2008; Rodellas et al., 2017) ou encore les panaches hydrothermaux (Kadko and Moore, 1988; Kadko, 1996; Kadko et al., 2007; Kipp et al., 2018b; Léon et al., 2023). Les plus fortes activités de ^{228}Ra sont généralement observées en surface du fait des apports latéraux des marges continentales, des rivières, des décharges d'eau souterraine ou encore des eaux ayant circulé dans les sédiments (Charette et al., 2007; van Beek et al., 2008; Sanial et al., 2014). Tout comme le ^{226}Ra , les activités de ^{228}Ra sont également plus élevées en profondeur, près des sédiments profonds. Cependant, comme le mélange vertical est très lent devant la période radioactive du ^{228}Ra , les eaux intermédiaires sont couramment appauvries en ^{228}Ra par rapport aux eaux de surface et aux eaux profondes, et présentent des activités de ^{228}Ra très faibles, bien souvent sous la limite de détection (Charette et al., 2007).

Avec des périodes radioactives de l'ordre de quelques jours, le ^{223}Ra et le ^{224}Ra sont principalement utilisés pour étudier les processus côtiers, à l'échelle de jours ou de semaines, comme par exemple la quantification des flux de SGD (Bejannin et al., 2017; Tamborski et al.,

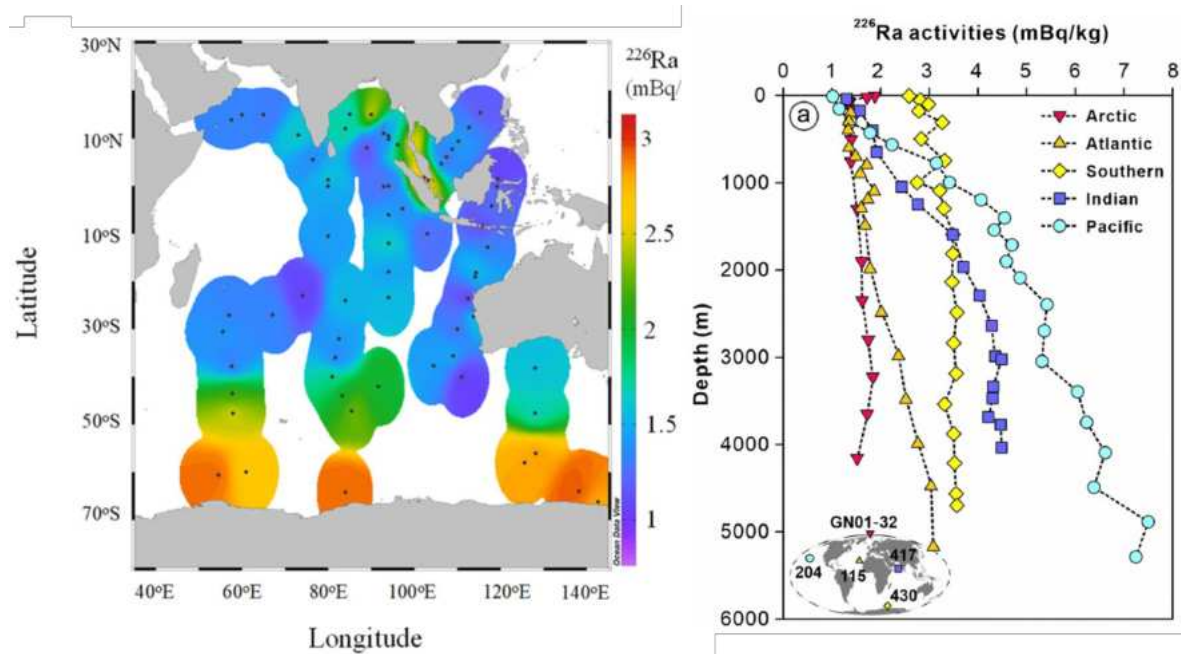


FIGURE 1.11 – Distribution en surface (< 10 m) du ^{226}Ra dans l'Océan Indien (d'après Inoue et al., 2022) à gauche et exemples de la distribution verticale du ^{226}Ra dans différents bassins océaniques d'après Xu et al. (2022), à droite. Le panneau dans le coin inférieur gauche indique la localisation des profils. Les activités sont exprimées en mBq L^{-1} . Les données proviennent du produit de données intermédiaires GEOTRACES 2021 (IDP, 2021).

2017; Garcia-Orellana et al., 2021), les temps de résidence dans les estuaires et au-dessus des plateaux continentaux (Moore and Krest, 2004; Léon et al., 2022) et des coefficients de mélange horizontaux et verticaux (Charette et al., 2007; Koch-Larrouy et al., 2015; Bejannin et al., 2017; Léon et al., 2023).

Dans les travaux utilisant le radium comme outil permettant d'estimer la cinétique de processus physiques, il est courant de normaliser les activités des isotopes de Ra à courte durée de vie (^{223}Ra et ^{224}Ra) par les activités d'isotopes de Ra à plus longue durée de vie (comme le ^{228}Ra ou ^{226}Ra). Cette normalisation a pour effet de corriger des effets de la dilution, de sorte que toute diminution de Ra peut être attribuée à la décroissance radioactive, ce qui permet d'utiliser différents ratios pour déterminer des temps de transport des masses d'eau.

1.2.2.2 L'actinium-227

L'actinium (Ac) est l'élément 89 dans le tableau périodique des éléments et fait partie du groupe des métaux actinides. Il existe deux isotopes naturels de l'actinium : l' ^{227}Ac et l' ^{228}Ac . En raison de sa très courte période radioactive ($t_{1/2} = 6,13$ h), l' ^{228}Ac est extrêmement rare. En revanche, l'isotope ^{227}Ac ($t_{1/2} : 21,8$ ans) fait partie de la série radioactive du ^{235}U ($t_{1/2} : 7,04 \cdot 10^8$ ans). En raison de son très long temps de résidence dans les océans ($0,5$ Ma ; Ku et al., 1977), l' ^{235}U est uniformément distribué dans les océans (Weyer et al., 2008), conduisant à une

production constante de ^{231}Pa ($t_{1/2}$: 32 760 ans) via la désintégration radioactive de l' ^{235}U dans la colonne d'eau. Le ^{231}Pa est préférentiellement scavengé, c'est à dire qu'il s'adsorbe sur les particules et s'accumule dans les sédiments profonds (Anderson et al., 1983). Il se désintègre lui-même en ^{227}Ac qui, plus soluble que son père (Nozaki, 1993) est partiellement libéré dans la phase dissoute puis redistribué dans la partie la plus profonde de la colonne d'eau par le mélange et l'advection (fig. 1.12). Ainsi, l' ^{227}Ac est donc principalement produit dans les eaux profondes avant de se désintégrer en ^{223}Ra .

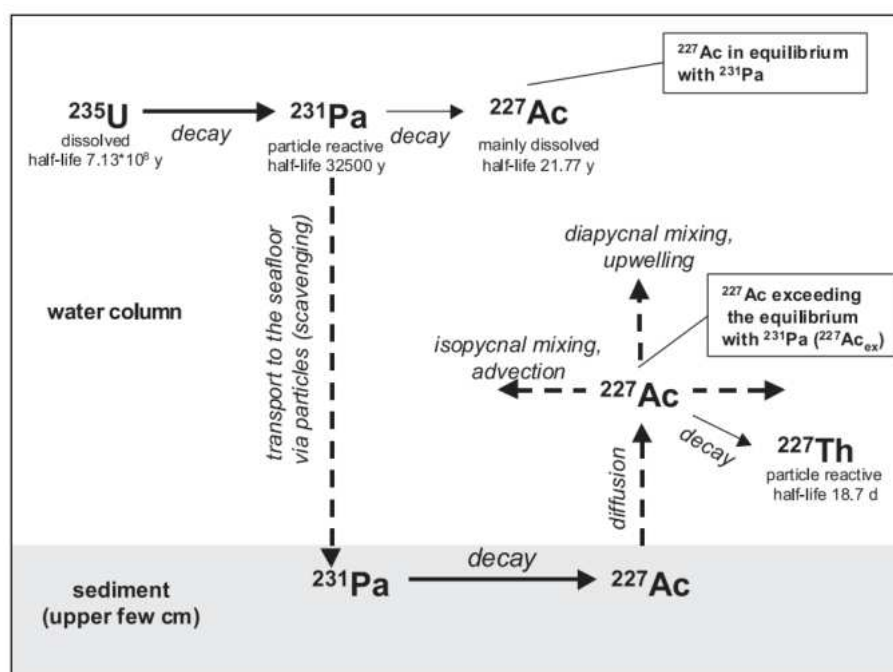


FIGURE 1.12 – Schéma des processus impliqués dans la distribution du ^{227}Ac dans la colonne d'eau (Geibert et al., 2002)

Nozaki (1984) fut le premier à proposer cet isotope comme traceur des masses d'eaux profondes. Depuis, il a été utilisé pour tracer la circulation océanique profonde à l'échelle des bassins (~ 100 ans), pour quantifier des coefficients de mélange verticaux (Nozaki, 1984; Geibert et al., 2002; Koch-Larrouy et al., 2015; Le Roy et al., 2023), pour estimer les taux d'upwelling (Geibert et al., 2002) ou encore plus récemment comme traceur de l'activité hydrothermale (Moore et al., 2008; Kipp et al., 2015). Malgré son intérêt reconnu, les études portant sur l' ^{227}Ac restent cependant peu nombreuses en raison des très faibles concentrations et la difficulté de quantifier cet élément dans l'océan (Nozaki, 1984, 1993; Geibert and Vöge, 2008; Geibert et al., 2008, 2002; Dulaiova et al., 2013; Kipp et al., 2015; Le Roy et al., 2019; Levier et al., 2021; Shaw and Moore, 2002; Le Roy et al., 2023).

1.2.2.3 Le baryum : un analogue chimique du radium

Le baryum (Ba) fait partie, comme le radium, de la famille des alcalino-terreux, ils partagent donc les mêmes propriétés chimiques. Plusieurs études ont montré que le Ba avait un comportement non conservatif, notamment parce qu'il est influencé par le cycle des particules et notamment par celui de la barytine (BaSO_4). Principalement issu des rivières et des décharges d'eaux souterraines (Dehairs et al., 1980; Shaw et al., 1998), le baryum est prélevé en surface par des processus biologiques puis se dissout dans les eaux de subsurfaces (Chan et al., 1977; Jeandel et al., 1996). Les fortes productivités phytoplanctoniques dans la couche de mélange coïncident généralement avec des concentrations élevées de Ba dans la matière en suspension (Jacquet et al., 2007a; Cardinal et al., 2005) grâce en majeure partie au Ba absorbé ou adsorbé par le plancton ou la barytine (Collier and Edmond, 1984; Cardinal et al., 2005; Jacquet et al., 2007a, 2008). Ainsi, dans les 500 premiers mètres sous la surface, la déplétion de Ba dissous résulte principalement de la précipitation de barytine dans des micro-environnements sursaturés par la décomposition de la matière organique (Chow and Goldberg, 1960; Dehairs et al., 1980, 1990; Bishop, 1988; Stroobants et al., 1991; Ganeshram et al., 2003).

Il a été proposé par Dymond et al. (1992) que l'abondance de la barytine puisse être quantifiée à partir des concentrations de baryum en excès, Ba_{ex} (c.a.d la concentration totale de baryum particulaire corrigée de la fraction de Ba lithogénique). Depuis lors, le Ba_{ex} est utilisé comme indicateur de la distribution de la barytine et les relations empiriques établies entre les flux de Ba_{ex} et de carbone organique particulaire (POC) (Dymond et al., 1992; Francois et al., 1995) permettent d'utiliser le Ba_{ex} comme outil d'estimation des taux de reminéralisation du carbone (Dehairs et al., 1997; Cardinal et al., 2005; Jacquet et al., 2008). En outre, il a été proposé que la dissolution de squelettes de célestite (SrSO_4) fabriqués par les acanthaires pouvait également contribuer de manière significative à la formation de la barytine (Bernstein et al., 1987, 1992, 1998; Bernstein and Byrne, 2004). Ces organismes unicellulaires, constituant une part importante du plancton de l'océan Austral (Jacquet et al., 2007b), sont généralement concentrés dans les eaux de surface et leur abondance diminue rapidement en dessous de 150 m car la célestite se dissout rapidement après la mort de l'organisme (Bishop et al., 1977, 1978; Michaels, 1988; Michaels et al., 1995; Bernstein et al., 1992).

En tant qu'élément stable, le Ba n'est pas influencé par les processus de production et de décroissance radioactive et peut ainsi être considéré comme un analogue stable au ^{226}Ra (Wolgemuth and Broecker, 1970). De plus, il a été démontré que le ^{226}Ra a des puits similaires au Ba. En effet l'absorption du Ba et du ^{226}Ra dans la partie supérieure de la colonne d'eau peut se faire par substitution du calcium dans les squelettes calcaires (Lea and Boyle, 1989, 1990), par adsorption sur les frustules de diatomées ou les hydroxydes de Fe (Bishop, 1988; Ganeshram et al., 2003; Sternberg et al., 2005), par la substitution du Sr dans les squelettes de célestite produits par les acanthaires (Bernstein et al., 1987, 1992; Jacquet et al., 2007a) et par la précipitation de la barytine (Chow and Goldberg, 1960; Dehairs et al., 1980; Bishop, 1988; Dehairs et al., 1990, 1991; Stroobants et al., 1991). Bien qu'ayant des sources différentes, les comportements similaires du ^{226}Ra et de Ba dans la majeure partie de la colonne d'eau ont permis de mettre en évidence une relation linéaire constante dans l'océan global entre

ces deux éléments (fig. 1.13). Ainsi un rapport $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ de $2,2 \pm 0,2 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$ (Chan et al., 1976) est observé dans tous les bassins océaniques (Li et al., 1973; Chan et al., 1976; Ku et al., 1980; Foster et al., 2004).

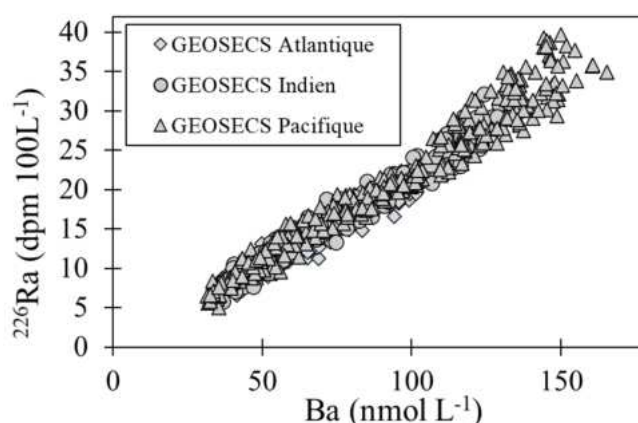


FIGURE 1.13 – Activités de ^{226}Ra (en dpm L^{-1}) en fonction des concentrations de Ba dissous (en nmol L^{-1}) dans l'Océan Indien, l'Océan Pacifique et l'Océan Atlantique, d'après des données issues du programme GEOSECS (Ostlund, 1987).

Cependant, si le ^{226}Ra et le Ba ont des puits similaires, leurs sources diffèrent. Ainsi, dans les eaux proches du fond, les activités de ^{226}Ra sont plus élevées que celles prévues par la corrélation radium-baryum (Chung, 1974; Chan et al., 1976; Chung and Craig, 1980; Ku et al., 1980; Rhein and Schlitzer, 1988). Le ratio $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ a ainsi été utilisé pour étudier des processus à grande échelle de temps ou encore pour tracer les masses d'eaux de la circulation thermohaline (Chan et al., 1977; Hoppema et al., 2010; Falkner et al., 2013; Le Roy et al., 2018). L'interprétation de ces résultats requiert toutefois une meilleure compréhension des facteurs contrôlant la distribution du Ba et du ^{226}Ra dans l'océan. Il est donc nécessaire d'identifier et d'évaluer les divers processus étant susceptibles de rendre le traceur rapport $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ non conservatif.

1.3 L'Océan Austral : un acteur essentiel du climat

L'Océan Austral occupe à lui seul environ 20% de la surface totale des océans et absorbe près de 20% du CO_2 atmosphérique (Sarmiento and Sundquist, 1992; Takahashi et al., 2009). L'absence de masse continentale reliant l'Antarctique aux autres continents renforce la continuité des courants et des vents zonaux limitant les échanges entre le Nord et le Sud de l'océan Austral. L'Antarctique est ainsi isolé des eaux relativement chaudes des plus hautes latitudes, ce qui permet à ce continent de conserver son immense calotte glaciaire.

L'Océan Austral est une région du globe particulièrement isolée des activités humaines. Il fut d'ailleurs le dernier océan exploré, sillonné presque simultanément par le britannique James Cook et son équipage (1768-1771 et 1772-1775), le Malouin Marion-Dufresne accompagné de Crozet (1771-1772) et du Quimpérois Kerguelen (1771-1773). Sa position reculée et ses

tempêtes peu accueillantes font de cet océan une région encore aujourd'hui difficile d'accès et compliquée à étudier. Peu connu du grand public, l'océan Austral est pourtant très riche et très diversifié, avec plus de 9000 d'espèces marines différentes identifiées (de Broyer and Koubbi, 2016). Cependant, depuis une dizaine années, on observe des changements significatifs sur les écosystèmes qui y habitent (Henley et al., 2020). Ces perturbations s'observent sur l'intégralité du volume de l'océan Austral, de la production primaire jusqu'aux prédateurs supérieurs. Elles sont dans la majorité des cas attribuées aux activités anthropiques, qu'elles soient directes (pêche industrielle) ou indirectes (augmentation de la température de l'eau, acidification, conséquence du trou dans la couche d'ozone, modification de la banquise) (IPCC, 2022).

1.3.1 Circulation des masses d'eaux dans l'Océan Austral

L'océan Austral est traversé d'ouest en est par le courant le plus puissant de la planète, le courant circumpolaire antarctique (ACC pour Antarctic Circumpolar current) qui brasse les eaux de l'océan Atlantique, Indien et Pacifique lissant ainsi les propriétés entre les différents bassins océaniques. L'ACC transporte les masses d'eaux sur une distance d'environ 250 000 km autour de l'Antarctique et sur une largeur variant de 200 à 1000 km (Orsi et al., 1995; Belkin and Gordon, 1996; Pollard et al., 2002; Rintoul et al., 2001), avec un transport total dans le passage de Drake de plus de 170 Sv (Sverdrups, million $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$; Donohue et al., 2016).

Bien que les forts vents d'ouest soufflant au niveau de l'océan Austral soient depuis longtemps reconnus comme forçage à la circulation de l'ACC, il est aujourd'hui démontré qu'ils ne sont pas le seul facteur contribuant à la dynamique de l'ACC. Parmi ces nombreux facteurs, on peut citer les échanges d'eaux douces (résultant des précipitations, de l'évaporation, de la formation ou de la fonte des icebergs et des plateformes de glace continentale) qui créent de forts gradients de densité entraînant les courants océaniques. De plus, les tourbillons (eddies en anglais) produits par des instabilités dynamiques au niveau des fronts, contribuent à l'entraînement de l'ACC. En revanche, la bathymétrie vient freiner quelque peu la circulation de l'ACC. En effet, les plus fortes pressions observées à l'ouest des reliefs sous-marins fournissent une force par friction à l'océan, venant équilibrer la force du vent en surface (Munk and Palmén, 1951).

Latitudinalement, l'ACC est traversé de plusieurs fronts séparant ce courant en différentes zones. Les fronts sont des zones où l'on observe de très forts gradients des paramètres biologiques, physiques et chimiques (température, salinité, oxygène, sels nutritifs, compositions isotopiques,...) et sont bien souvent le siège de fortes productions phytoplanctoniques (Orsi et al. (1995); Park and Gamberoni (1997)). Puisque la force d'un courant océanique est proportionnelle à l'amplitude des gradients de densité, chaque front est associé à un fort courant. Ainsi, la majeure partie du transport de l'ACC s'effectue au niveau des fronts, notamment aux Fronts Subantarctique et Polaire, avec des vitesses de transport plus faibles entre les fronts, là où les masses d'eau sont plus uniformes. Les trois principaux fronts observés dans l'océan Austral sont :

- Le Front Subtropical (STF) situé aux alentours de 40°S. Il définit le nord de l'océan

Austral et délimite les eaux subtropicales chaudes et salées des eaux subantarctiques froides et moins salées (Sparrow et al., 1996).

- Le Front Subantarctique (SAF). Il est défini par l'isotherme 6°C dans l'océan Indien (Park et al., 1993).
- Le Front Polaire (PF). Il est caractérisé par l'isotherme 2°C la plus nord des eaux de subsurface (100 - 300 m) (Taylor et al., 1978).

La position de ces fronts varie en fonction des forçages climatiques à des relativement faibles intervalles de latitude à une longitude donnée (typiquement $\pm 1^\circ$ de latitude). L'ACC s'étend tout le long de la colonne d'eau, du plancher océanique jusqu'à la surface, reflétant le fort mélange vertical dans cet océan.

Une vision schématique des principaux courants au sud de 20°S est présentée en figure 1.14. Au sud de l'ACC, on observe des gyres tournant dans le sens horaire dans la mer de Wedell, la mer de Ross et au sud de l'Australie. Au nord de l'ACC, les eaux circulent vers l'est au sud des gyres subtropicales tournant dans le sens anti-horaire. Les échanges de masses d'eaux avec les gyres situées au nord et au sud de l'ACC constituent d'importantes contributions à la circulation globale.

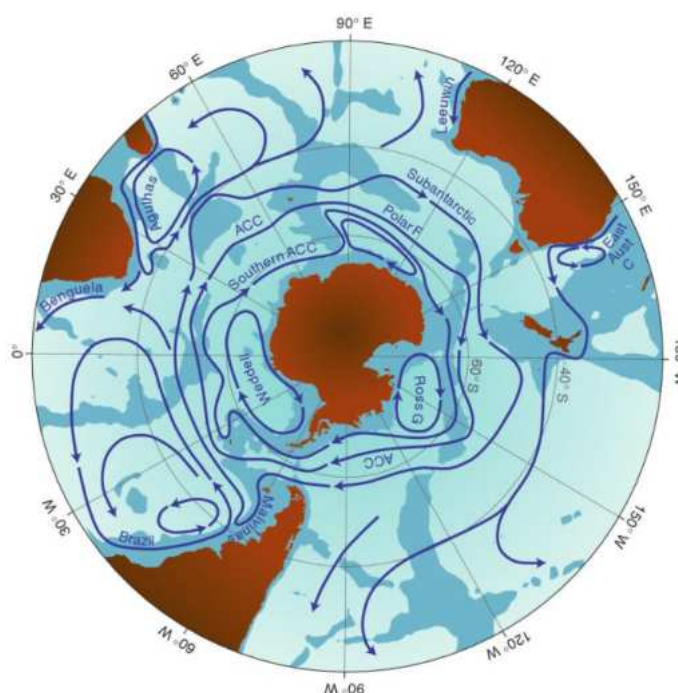


FIGURE 1.14 – Carte schématique des principaux courants dans les océans de l'hémisphère sud situés au sud de 20°S. Les profondeurs inférieures à 3500 m sont ombragées. Les abréviations utilisées sont F pour front, C pour courant et G pour gyre (Rintoul, 2010).

L'océan Austral est également parcouru par des courants méridionaux (figure 1.15), plus faibles que les courants zonaux. Ainsi, l'ACC joue également un rôle majeur dans la transformation des masses d'eaux, de par l'interaction des masses d'eaux avec l'atmosphère des hautes latitudes et les glaces antarctiques. Ces courants méridionaux sont produits par les

vents d'ouest qui poussent les eaux de surface vers la gauche dans l'hémisphère sud - soit vers le nord en surface de l'océan Austral - via le transport d'Ekman. Ce transport entraîne un upwelling au sud de ces vents et un downwelling au nord. Les isosurfaces de température, salinité et densité remontent alors vers la surface vers les plus hautes latitudes. La distribution des masses d'eau d'une section traversant l'ACC du Sud au Nord est présentée en figure 1.15.b. Les eaux profondes se propagent vers les pôles en remontant vers la surface à travers l'ACC. Les masses d'eau qui remontent près de l'Antarctique sont transformées en eaux de fond plus denses par un refroidissement et par la saumure libérée lors de la formation de la glace de mer (indiquée par les points blancs sur fig. 1.15.a). Les masses d'eaux qui remontent un peu plus au nord de l'Antarctique sont converties en eaux modales et intermédiaires plus légères qui plongent en remontant vers le nord, ventilant ainsi les profondeurs intermédiaires de l'océan. Dans l'océan Austral, les masses d'eau sont définies par des extrema de certaines propriétés reflétant leur origine et circulation. Les eaux modales Subantarctiques (SAMW) formées par convection profonde au nord de l'ACC sont très riches en oxygène (fig. 1.15.b). Les eaux Antarctiques intermédiaires (AAIW) forment une langue d'eau très peu salée au nord de l'ACC. Les eaux profondes circumpolaires (CDW) sont souvent divisées en deux masses d'eau distinctes : la couche supérieure (UCDW) qui correspond à un minimum d'oxygène et d'une couche inférieure (LCDW) qui correspond au maximum de salinité en profondeur. Enfin, les eaux Antarctique de fond (AABW) transportent de grandes quantités d'oxygène dans le fond des océans. Ainsi, la circulation méridienne de l'océan Austral peut-être symbolisée par deux cellules de retournement (fig. 1.15.b) : une cellule supérieure principalement formée par le transport d'Ekman vers le nord et le transport de tourbillons vers le sud dans la couche UCDW ; et une cellule inférieure principalement formée par la formation d'eau dense près du continent antarctique.

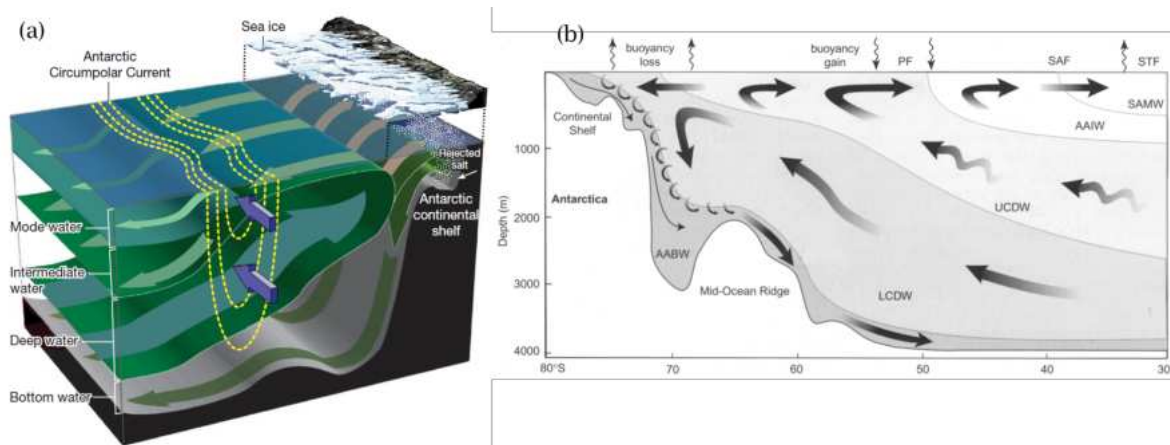


FIGURE 1.15 – (a) Schéma de la circulation de l'océan Austral (Rintoul, 2018). (b) Vue schématisée de la circulation méridienne dans l'océan Austral ; AABW : Antarctic Bottom Waters ; LCDW : Lower Circumpolar Deep Waters ; UCDW : Upper Circumpolar Deep Waters ; AAIW : Antarctic Intermediate Deep Waters ; SAMW : Subantarctic Modal Water (d'après Speer et al, 2000).

1.3.2 Zoom sur le secteur Indien de l'Océan Austral

La convergence des fronts est particulièrement importante dans le sud-ouest de l'océan Indien où les Fronts Subtropical, Subantarctique et Polaire et le courant de retour des Aiguilles (ARC) se retrouvent à très forte proximité et produisent ensemble des gradients de température et salinité extrêmement forts (fig. 1.16 ; [Park et al., 1993](#) ; [Read and Pollard, 1993](#) ; [Belkin and Gordon, 1996](#) ; [Sparrow et al., 1996](#) ; [Ansorge and Lutjeharms, 2002](#) ; [Olbers et al., 2010](#) ; [Pollard and Read, 2017](#)). Le courant des Aiguilles longe les côtes est de l'Afrique du sud vers le sud-ouest puis opère une rétroflexion vers l'est dans l'ARC créant des méandres entre 37°S et 41°S. L'ARC faiblit en s'avancant vers l'est jusqu'au 50°E et se détache vers le nord pour venir fermer la gyre anticyclonique de l'océan subtropical ouest Indien ([Lutjeharms, 2007](#) ; [Stramma and Lutjeharms, 1997](#)).

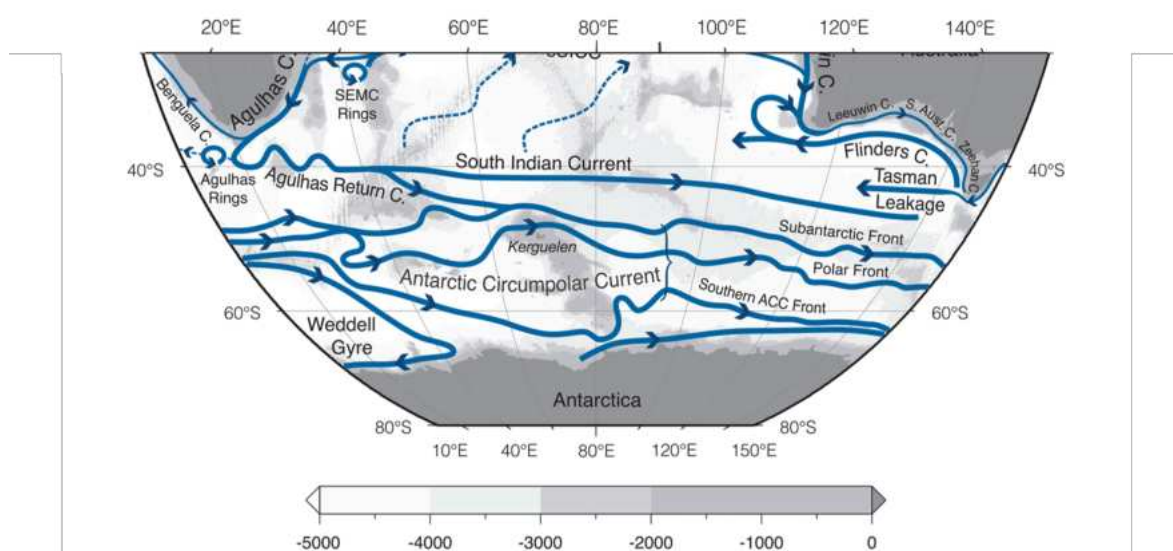


FIGURE 1.16 – Principaux courants de l'Océan Austral Indien. Modifié d'après [Phillips et al., 2021](#).

La dorsale sud-ouest indienne (SWIR, pour South West Indian Ridge), les îles Prince Edward et Marion, et les plateaux de Crozet et Kerguelen constituent des obstacles physiques à l'ACC dans le secteur Indien de l'Austral. Ces îles subantarctiques sont situées dans la Zone Frontale Polaire (PFZ), c'est à dire entre le Front Subantarctique et le Front Polaire.

Les variations topographiques générées par la SWIR dans l'Océan Austral exercent une forte influence sur la localisation et la dynamique de l'ACC ([Moore et al., 1999](#)), entraînant une fragmentation des jets en aval de la dorsale ([Sokolov and Rintoul, 2009](#)). Dans cette région, le SAF et le PF présentent une importante variabilité latitudinale, se traduisant par d'importants échanges entre les masses d'eau de surface et les masses d'eaux intermédiaires antarctiques et subantarctiques ([Deacon, 1982](#) ; [Ansorge and Lutjeharms, 2005](#)). La région située immédiatement en aval de la SWIR transporte des tourbillons vers l'est dans lesquels sont transportés les propriétés physiques de la Zone Subantarctique (SAZ) et de la Zone Antarctique (AAZ) à travers la Zone Frontale Polaire Antarctique (APFZ) ([Ansorge and Lutjeharms,](#)

2005).

Les îles Prince Edward, composées des îles Marion et Prince Edward (PEI), se trouvent à 47°S et 38°E soit juste à l'est de la SWIR. Ces îles très isolées sont situées à 950 km à l'est des îles Crozet et à plus de 2000 km au sud-est de l'Afrique du Sud (fig. 1.17). Les deux îles sont séparées par un bras de mer peu profond (entre 40 et 200m de profondeur). Situées dans la PFZ, les PEI sont bordés de courants relativement plus faibles, les courants étant principalement concentrés au niveau des fronts (Nowlin et al., 1977). A ces longitudes le PF et le SAF montrent de grandes variations latitudinales au cours du temps (Lutjeharms and Valentine, 1984; Duncombe Rae, 1989; Belkin and Gordon, 1996). Lorsque le SAF se déplace vers le nord, la PFZ devient plus large et les courants zonaux associés à cette zone, deviennent particulièrement faibles. Lors de ces événements, des eddies peuvent être observés sur le plateau, entre l'île Prince Edward et l'île Marion (Perissinotto and Duncombe Rae, 1990; Pakhomov et al., 2000), augmentant ainsi le temps de résidence des masses d'eaux entre les deux îles. Au contraire, lorsque le SAF se trouve à proximité des îles, le courant associé au front domine et les eddies ne sont que rarement observés entre les îles (Ansorge et al., 1999; Pakhomov et al., 2000).

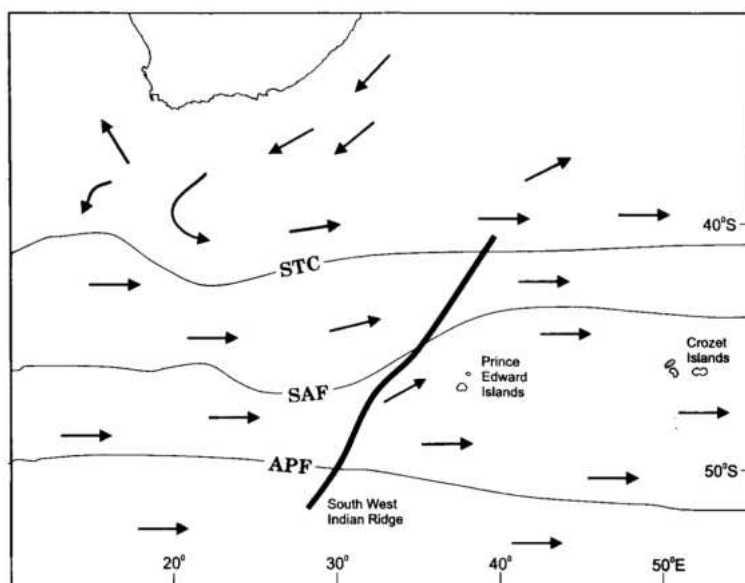


FIGURE 1.17 – Les positions des îles Prince Edward et Crozet par rapport au continent africain, les principaux systèmes frontaux (position moyenne) de l'océan Austral et la dorsale indienne du sud-ouest (SWIR). STC : Convergence Subtropicale, SAF : Front Subantarctique, APF : Front Polaire Subantarctique (Pakhomov and Chown, 2003).

Dans la région de Crozet, le flux le plus fort est l'ARC, qui s'écoule au nord de l'île Crozet, vers l'est le long du 40°S avec d'importants méandres, puis redescend progressivement vers le sud-est à l'est du plateau de Crozet. Plus au sud, le SAF est dévié par la bathymétrie à l'approche du plateau de Crozet vers le nord (circulation anticyclonique autour de l'élévation nommée "Del Cano Rise"), et contourne le plateau par le nord avant de replonger au sud à l'est de l'île après sa rencontre avec l'ARC (fig. 1.18.a; Pollard et al., 2007b).

A l'approche du plateau des Kerguelen, l'ACC se divise en trois branches. Le SAF qui constitue la branche principale de l'ACC à ces longitudes, contourne le plateau par le nord. Le Front Polaire passe sur le plateau des Kerguelen, au sud de l'île principale puis remonte vers le nord sur le flanc est de l'île avant de redescendre dans le sud, créant ainsi un méandre cyclonique à l'est des Kerguelen (fig. 1.18.b ; [Park et al., 2009](#)). Le SACCF circule quant à lui en grande partie vers le nord-est à travers le Fawn Trough qui constitue un véritable goulot d'étranglement, canalisant la quasi-totalité du flux circumpolaire antarctique présent au sud du Front Polaire ([Roquet et al., 2009](#)).

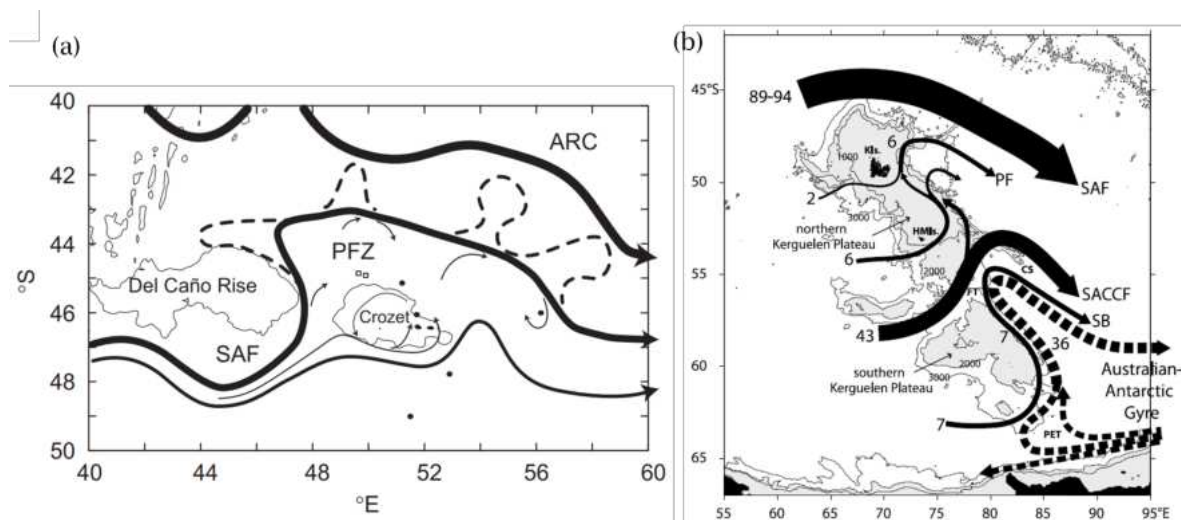


FIGURE 1.18 – (a) Schéma de la circulation autour de Crozet. La ligne noire marque le courant de retour des Aiguilles (ARC), la ligne en gras le front subantarctique (SAF), les lignes pointillées marquent les tourbillons transitoires qui se propagent. Les lignes fines représentent la faible circulation dans la zone frontale polaire (PFZ) au nord de l'île Crozet. Les fines lignes grises représentent le contour à 2000 m. ([Pollard et al., 2007b](#)) (b) Schéma des principaux transports de l'ACC sur le plateau de Kerguelen. Les caractéristiques topographiques sont KIs, îles Kerguelen ; HMIs, îles Heard/McDonald ; FT, Fawn Trough ; CS, Chun Spur et PET, Princess Elizabeth Trough ([Park et al., 2008](#)) .

1.3.3 Les apports hydrothermaux comme source d'éléments chimiques

Un des objectifs du programme GEOTRACES est d'évaluer les différentes sources des éléments traces et isotopes dans les océans. Ainsi, lors de la campagne SWINGS, la dorsale sud-ouest Indienne a tout particulièrement été étudiée afin d'évaluer des possibles apports issus de systèmes hydrothermaux dans la région. La section suivante s'évertue à établir un bref état de l'art du fonctionnement des sources hydrothermales et de leur impact sur la composition chimique de l'océan, en particulier dans l'océan Austral.

Les bassins océaniques sont marqués par des chaînes de montagnes sous-marines jusqu'à 2 à 3 km de haut parfois animées d'un volcanisme intense dû à la tectonique des plaques. L'éruption de ces volcans sous-marins conduit à des émanations de gaz tels que le chlore (Cl_2)

et constituent au long terme la principale source d'ions chlorures (Cl^-) à l'océan. Depuis leur découverte à la fin des années 1970 (Corliss et al., 1979), les sources hydrothermales ont suscité de forts intérêts scientifiques dans le monde entier, notamment auprès de chimistes et des géologues (Wolery and Sleep, 1976; Humphris et al., 1995; German and Von Damm, 2003). Il existe deux principaux types de sources hydrothermales caractérisées par leur température. Les sources chaudes ($T > 350^\circ\text{C}$) furent découvertes en 1977 par Corliss et al. (1979), localisées en certains points de la dorsale, elles forment d'impressionnants geysers également appelés "fumeurs noirs". Les sources froides (entre 20 et 60°C) ont été découvertes plus récemment. Plus diffuses sur le plancher océanique, elles sont certainement bien plus nombreuses (Martin et al., 2008). On distingue deux types principaux de systèmes hydrothermaux. Au niveau des dorsales d'expansion, les chambres magmatiques contenant des roches en fusion (basaltiques et/ou gabbroïques) déversent des laves sur le plancher océanique lors d'éruptions volcaniques, produisant des fumeurs noirs et des systèmes d'écoulements diffus associés. D'autres événements hydrothermaux, connus sous le nom de systèmes mafiques ou ultramafiques, sont alimentés par des activités de failles et observés à des dizaines de kilomètres de l'axe (Martin et al., 2008).

Lorsque l'eau de mer s'infiltre dans de la croûte océanique fracturée, elle interagit avec les roches environnantes, modifiant considérablement la composition chimique de l'eau de mer. En effet, au cours de la circulation de l'eau de mer dans la croûte océanique, les fluides sont réchauffés et s'enrichissent en métaux, gaz et métaux lourds au contact avec la croûte terrestre (Campbell et al., 1988; Edmond et al., 1982; Jenkins et al., 1978; Kadko and Moore, 1988; Von Damm et al., 1985). À proximité de ces systèmes, la composition chimique singulière de l'eau mer permet à des écosystèmes uniques de se développer (Ramirez-Llodra et al., 2010; Lemaitre et al., 2020). Cependant, les processus de scavenging et d'oxydation qui se produisent pendant le transport du panache affectent la libération des éléments chimiques à l'océan (Edmond et al., 1979; German et al., 1990, 1991a,b). La composition chimique et isotopique des apports hydrothermaux à l'océan ouvert est fortement impactée par le temps de résidence du fluide dans la croûte océanique, le temps de transport du panache et les cinétiques d'élimination des éléments traces et isotopes dans l'eau. S'il est depuis longtemps avéré que les dorsales à expansion rapide contribuent de manière importante à l'inventaire d'éléments chimiques dans l'océan, tel que le fer (Tagliabue et al., 2010), les dorsales à faible taux d'expansion ont longtemps été considérées comme moins importantes et ont donc été moins explorées. Tagliabue et al. (2010) estiment pourtant qu'elles représentent environ la moitié de l'axe des dorsales médio-océaniques mondiales. D'ailleurs, Saito et al. (2013) ont revu à la hausse l'estimation de la contribution du Fe dissous (dFe) de la dorsale médio-atlantique à vitesse d'expansion lente. En comparant les dorsales à vitesse d'expansion lente et rapide à l'échelle mondiale, ils ont suggéré que la vitesse d'expansion de la dorsale n'est pas le facteur prédominant du contrôle du flux de Fe provenant des panaches hydrothermaux. L'impact des systèmes hydrothermaux sur les cycles biogéochimiques océaniques dépend non seulement de l'ampleur du système, mais aussi des processus qui contrôlent la persistance et le transport des éléments chimiques, qui peuvent s'étendre à des milliers de kilomètres de la source, comme cela a été démontré pour le Fe (Resing et al., 2015; Tagliabue et al., 2022).

Dans l'océan Austral, les apports des diverses sources hydrothermales à la surface peuvent

être impulsés par des remontées d'eau favorisées par la topographie. Cependant, l'éloignement et les conditions extrêmes de cette région compliquent l'étude de la localisation des sources hydrothermales et du devenir de leurs panaches (Ardyna et al., 2019). L'océan Austral étant la plus grande région de l'océan mondial limitée en fer, rendant le phytoplancton très sensible aux apports de Fe (Boyd and Ellwood, 2010), il a été proposé que les eaux profondes sous influence hydrothermale, remontées à la surface, puissent favoriser la prolifération du phytoplancton dans cette région (Tagliabue et al., 2010; Ardyna et al., 2019; Schine et al., 2021). Cependant, Lough et al. (2023) soulignent la complexité du traçage des apports en Fe d'origine hydrothermale en raison des incertitudes associées à la stratégie d'échantillonnage en mer et à la variabilité temporelle de la dynamique du panache.

Les dorsales jouent donc un rôle important dans la répartition d'éléments traces et isotopes dans l'océan. C'est pourquoi il est primordial de mieux contraindre les localisations de ces sources, le temps de résidence de l'eau de mer dans les croûtes océaniques, le transport des panaches hydrothermaux et les flux d'éléments traces et d'isotopes associés, en particulier dans cette région de l'océan mondial très limitée en fer.

La dorsale indienne sud-ouest (SWIR) est l'une des dorsales les plus lentes au monde, avec une vitesse d'expansion d'environ 14-16 mm par an (Patriat et al., 1997). La présence de panaches hydrothermaux a été suspectée lors d'une campagne menée dans la région de la dorsale indienne sud-ouest entre les zones de fracture du Prince Edward (35°E) et d'Eric Simpson (40°E) (campagne SWIFT, janvier-mars 2001; Eric, 2001).

1.4 Objectifs de la thèse

Cette thèse s'inscrit pleinement dans le programme international GEOTRACES. En effet, l'objectif général de la thèse est d'étudier les isotopes du Ra et de l'actinium-227 comme traceurs de la circulation océanique et du mélange horizontal comme vertical, dans l'océan Austral, le long de la section SWINGS. Les objectifs de cette thèse sont :

1. Étudier la distribution des isotopes du radium et de l'actinium-227 le long de la section SWINGS.
2. Identifier les sources et les puits de ces éléments afin de mieux contraindre l'origine des éléments chimiques libérés dans l'océan ouvert. Dans ce contexte, une attention particulière a été portée au niveau de la dorsale sud-ouest indienne afin d'évaluer les possibles apports d'éléments traces de systèmes hydrothermaux dans cette région.
3. Utiliser les isotopes du radium et de l'actinium-227 comme traceurs de processus physico-chimiques dans l'océan.
4. Estimer des flux d'éléments chimique issus des sédiments grâce aux isotopes du radium et de l'actinium-227.

1.5 Plan du manuscrit

A la suite de ce **premier chapitre** présentant le contexte générale et s'attachant à décrire le secteur Indien de l'Océan Austral et ses particularités puis les objectifs de cette thèse.

Le **second chapitre** présente les méthodes de prélèvements, de pré-concentration ainsi que les instruments de mesures de traceurs radioactifs puis ceux-ci sont présentés comme outils permettant de tracer les masses d'eaux. En raison des très faibles activités des radionucléides dans l'eau de mer, l'analyse de ces éléments nécessite non seulement le prélèvement de grands volumes d'eau, suivi de technique de pré-concentration, mais également l'utilisation d'instruments de mesure très sensibles.

Les principaux résultats de cette thèse sont présentés dans les trois chapitres suivants. Ainsi le **troisième chapitre** présentera une étude approfondie sur l'estimation de l'efficacité d'extraction de radionucléides sur des cartouches de pré-concentration ; le **quatrième chapitre** portera sur la mise en évidence d'une source hydrothermale sur la dorsale sud-ouest Indienne grâce aux isotopes du radium et l'estimation de flux de fer associée à ces systèmes tandis que le **cinquième chapitre** se concentrera sur la relation radium-baryum dans l'océan Austral Indien.

Enfin, le **chapitre 6** présentera les conclusions de cette thèse et les perspectives de recherches futures.

Matériels et Méthodes

Contents

2.1	Échantillonnage de l'eau de mer	32
2.1.1	Bouteilles Niskin	32
2.1.2	Pompes <i>in-situ</i> (ISP)	33
2.2	Pré-concentration des radioéléments	34
2.2.1	Fibres Mn	34
2.2.2	Cartouches Mn	35
2.3	Méthodes analytiques	36
2.3.1	Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC)	36
2.3.1.1	Principe général	36
2.3.1.2	Calibration des détecteurs	38
2.3.2	Spectrométrie gamma	41
2.3.2.1	Principe général	41
2.3.2.2	Présentation du laboratoire LAFARA	43
2.3.2.3	Préparation des échantillons	46
2.3.2.4	Calibration des détecteurs	46
2.3.3	Lignes d'émanation du radon	47
2.3.3.1	Principe général	47
2.3.3.2	Analyses	48
2.3.3.3	Calibration	48
2.3.4	Fabrication de standards de ^{226}Ra sur fibres Mn	49
2.4	Utilisation des radioéléments comme traceurs dans l'océan	50
2.4.1	Calculs de coefficients de mélange	50
2.4.2	Calculs des âges apparents	51

Les périodes radioactives des isotopes du radium et d'actinium s'étalent sur des échelles de temps allant de quelques jours au milliers d'années et les concentrations de ces éléments sont très variables dans l'océan. Chaque isotope doit donc être analysé de façon adéquate en fonction de sa nature et de l'ordre de grandeur de l'activité supposée se trouver dans l'échantillon. Au cours de ce chapitre seront présentées les différentes méthodes d'échantillonnage, de pré-concentration et d'analyse des radioéléments qui ont été utilisées au cours de cette thèse.

2.1 Échantillonnage de l'eau de mer

2.1.1 Bouteilles Niskin

Lors de la campagne SWINGS, 22 bouteilles Niskin étaient positionnées sur une rosette (fig. 2.1) équipée d'une sonde CTD (Conductivity Temperature Depth) plongeant au bout d'un câble lesté, le long de la colonne d'eau. Une sonde CTD permet d'acquérir des paramètres fondamentaux sur toute la descente et la remontée de la rosette dans la colonne (pression, température, salinité, oxygène, fluorescence, turbidité). Les bouteilles Niskin sont ouvertes lors de la descente de la rosette dans la colonne d'eau, et chaque bouteille peut être individuellement fermée à une profondeur choisie par l'envoi d'un signal électrique généré à bord. Une fois la rosette remontée à bord, l'eau des bouteilles est transvasée dans des cubitainers en plastique de 20 L. L'eau de mer des cubitainers est ensuite filtrée sur des fibres acryliques imprégnées de manganèse (fibres Mn ; c.f. sous-section 2.2.1) afin de pré-concentrer les isotopes du Ra et d'analyser le ^{226}Ra présent en plus grande quantité.

Lors de la campagne SWINGS, 291 échantillons issus de 31 stations ont pu être prélevés à l'aide de bouteilles Niskin.



FIGURE 2.1 – Photo d'une rosette de bouteilles Niskin déployée lors de la campagne SWINGS.

2.1.2 Pompes *in-situ* (ISP)

En raison des très faibles activités de certains radionucléides dans l'océan ouvert, il est nécessaire de prélever de grands volumes (de l'ordre de plusieurs centaines de litres) pour pouvoir quantifier l'activité de ces radionucléides dans l'eau de mer. La collecte de grandes quantités d'eau de mer est toutefois une opération qui prend du temps, bien que le temps soit une considération cruciale lors des campagnes en mer. Les pompes *in-situ* (ISP) se présentent alors comme une bonne alternative pour prélever de grands volumes d'eau de mer dans un temps relativement restreint.

Les ISP sont attachées sur un câble lesté s'enfonçant progressivement sous l'eau (fig. 2.2). Elles pompent ensuite l'eau de mer à différentes profondeurs simultanément pendant une durée préalablement programmée. Lors de la campagne SWINGS, les pompes étaient programmées pour une durée de pompage de 3 heures, représentant en moyenne environ 680 L d'eau de mer filtrés par échantillon. Dans une ISP, l'eau pompée passe d'abord à travers des membranes SUPOR (porosité : 0,8 μm) ou QMA (porosité : 1 μm) avant d'être filtrée à travers deux cartouches acryliques imprégnées de manganèse (cartouches Mn ; c.f. sous-section 2.2.2), positionnées en séries, qui permettent de pré-concentrer les radioéléments (c.f. section 3.2.2). Les filtres SUPOR et QMA permettent de séparer la fraction dissoute de la fraction particulaire. Ils sont ensuite découpés puis partagés entre les différents laboratoires pour mesurer notamment les métaux traces ou les terres rares sur les particules. Cependant, il est également possible de quantifier le ^{226}Ra ou le ^7Be particulaire par spectrométrie gamma (c.f. sous-section 2.3.2) sur ces filtres. Il est toutefois à noter que les filtres positionnés en amont des cartouches Mn peuvent influencer le volume d'eau de mer filtré en fonction de la quantité de particules environnantes pouvant venir colmater les filtres. Ce phénomène survient plus fréquemment en surface, où la matière organique est abondante.



FIGURE 2.2 – Photo d'une pompe *in-situ* déployée lors de la campagne SWINGS.

2.2 Pré-concentration des radioéléments

Afin d'extraire quantitativement les radioéléments tels que le Ra, le Th ou encore l' ^{227}Ac , l'eau de mer échantillonnée est filtrée à travers un media (fibre ou cartouche) acrylique imprégné de manganèse (fig. 2.3; Moore and Reid, 1973).

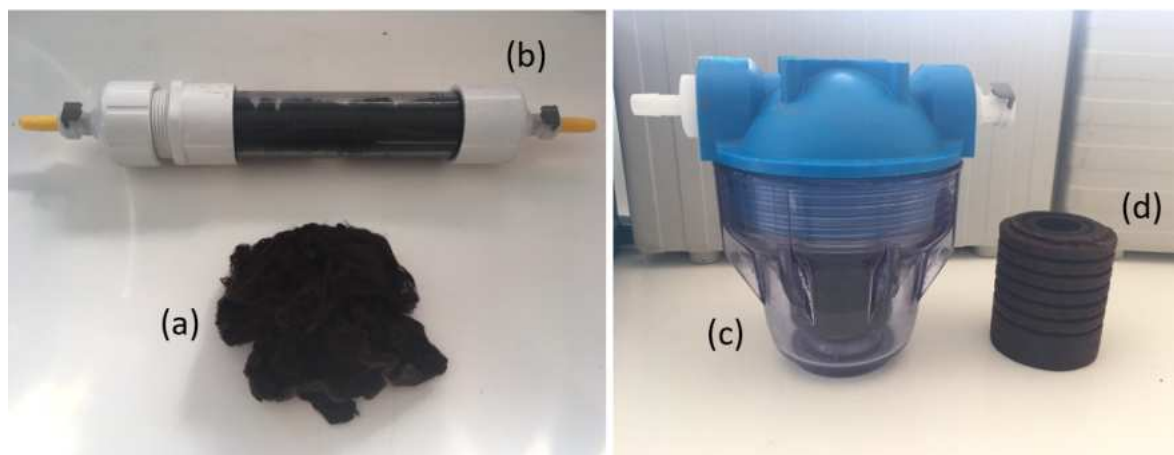


FIGURE 2.3 – (a) Fibres Mn; (b) Fibres Mn dans un support PVC; (c) Porte cartouche Mn et (d) Cartouche Mn.

2.2.1 Fibres Mn

Les fibres Mn (fig. 2.3.a), sont des fibres acryliques qui ont été plongées dans une solution de permanganate de potassium KMnO_4 saturée et chauffée à 70 - 80°C. En s'oxydant partiellement, la solution de permanganate dépose du MnO_4 sur des sites spécifiques qui constituent entre 8 et 10% du poids de la fibre (Moore and Reid, 1973). Les fibres Mn sont ensuite rincées à l'eau "Ra-free" (c.a.d. de l'eau qui ne contient pas de radium) puis séchées pour être prêtes à l'emploi. Pour tous les résultats présentés au cours de cette thèse, les fibres Mn ont été achetées directement imprégnées à la société Scientific Computer Instruments (Ralph Arnold, Columbia, USA; RaDeCC.com).

L'apparition au début des années 1970 de fibres Mn pour pré-concentrer les radionucléides (Moore and Reid, 1973) a permis de fortes avancées dans la mesure de la radioactivité de l'environnement marin. En effet, ces fibres acryliques imprégnées de manganèse, relativement simples de fabrication et peu onéreuses, sont aujourd'hui largement répandues dans la communauté scientifique pour pré-concentrer de façon efficace divers radioéléments à partir de la filtration de l'eau de mer. Les fibres Mn adsorbent les isotopes du radium ou de l'actinium mais également d'autres éléments comme le baryum (Ba), le calcium (Ca), le Thorium (Th), le Plomb (Pb) ou encore le mercure (Hg) (Moore, 1976; Mann and Casso, 1984).

Moore and Reid (1973) ont montré que la quasi totalité des isotopes du radium était adsorbée sur les fibres Mn (> 97%) lorsque le débit de filtration de l'eau de mer sur les

fibres Mn était inférieur à 1 L min^{-1} . Dans ces conditions, il est communément admis de considérer un taux d'adsorption du radium sur la fibre Mn de 100%. Cette méthode entraîne toutefois quelques difficultés car les concentrations de radium étant très faibles dans l'océan ouvert, il est bien souvent nécessaire de filtrer plusieurs centaines de litres d'eau de mer afin de pré-concentrer une quantité suffisante de radium pour qu'elle puisse être quantifiable par les instruments de mesure. De plus, le faible débit recommandé est très consommateur de temps et freine donc la possibilité d'établir des sections à haute résolution lors des campagnes océanographiques où le temps est souvent précieux.

Lors de la campagne SWINGS, 10 g de fibre Mn ont été distribuées de façon homogène dans 2 tubes PVC placés en série connectés aux cubitainers contenant de l'eau de mer issue des bouteilles Niskin ($\sim 20\text{L}$; c.f. sous-section 2.1.1). L'eau de mer est ainsi filtrée à travers les fibres Mn à un débit inférieur à $0,5 \text{ L min}^{-1}$ (Moore and Reid, 1973). Les fibres ont ensuite été rincées à l'eau "Ra-free" (c'est à dire de l'eau douce à laquelle on a extrait le radium via une filtration à travers une fibre Mn à un débit $\sim 0.5 \text{ L min}^{-1}$) puis stockées dans des poches plastiques. Les fibres Mn ayant filtré l'eau de mer ont ensuite été essorées afin d'obtenir un rapport poids de la fibre/poids de l'eau d'environ 1 afin de maximiser l'émanation des radioéléments des fibres Mn (Sun and Torgersen, 1998), puis ont été placées dans des tubes PVC avant analyse des radioéléments de courtes périodes radioactives (^{223}Ra et ^{224}Ra ; fig. 2.3.b).

Puisque le débit de filtration recommandé est très consommateur de temps, les volumes d'eau de mer filtrés sur les fibres Mn étaient souvent de l'ordre de 10 à 12 L. Ces relatifs faibles volumes prélevés permettent toutefois de quantifier l'activité du ^{226}Ra qui est présent en plus forte quantité dans l'océan ouvert (voir section chapitre 1).

Comme l'eau de mer n'a subi aucune filtration préalable avant passage sur les fibres Mn, l'activité de Ra mesurée sur ces fibres Mn est donc la somme de l'activité particulaire et de l'activité dissoute. Cependant, il a été démontré que le ^{226}Ra particulaire a une activité de deux ordres de grandeur inférieurs à l'activité du ^{226}Ra dissous (Van Beek et al., 2007, 2009). On associe donc la mesure de ^{226}Ra totale mesurée sur les fibres Mn à l'activité de ^{226}Ra dissous.

2.2.2 Cartouches Mn

Une autre méthode pour pré-concentrer les radioéléments consiste à utiliser des cartouches Mn (fig. 2.3.d). Sur le même principe que les fibres Mn présentées ci-dessus, les cartouches Mn sont des cartouches acryliques imprégnées de manganèse. Elles sont destinées à être montées sur les pompes *in-situ* (c.f. sous-section 2.1.2) et ont été préparées selon un protocole modifié à partir de Henderson et al. (2013). Brièvement, des cartouches acryliques CUNO ont été découpées pour obtenir des cartouches d'environ $77 \pm 4 \text{ mm}$ (moyenne et écart-type). Après avoir été dépoussiérées à l'air comprimé, elles ont été immergées dans de l'eau "Ra-free" pendant un minimum de 48 heures afin de favoriser l'adsorption future du manganèse sur la cartouche. Les cartouches ont ensuite été placées individuellement sous vide avec 200 mL de solution saturée de KMnO_4 (0,5 M) pendant 24 à 48 heures pour faire pénétrer la solution

au cœur de la cartouche puis elles ont été immergées successivement dans trois réservoirs d'eau "Ra-free" avant d'être rincées individuellement pour s'assurer du lessivage complet de tout le KMnO_4 non absorbé par la cartouche. Les cartouches imprégnées de manganèse, aussi appelées cartouches-Mn ont ensuite été stockées individuellement sous vide dans l'obscurité jusqu'à leur utilisation. Elles sont ensuite placées dans des porte-cartouches (fig. 2.3.c) avant immersion des ISP sous l'eau. De la même manière que pour les fibres Mn, les cartouches Mn sont ensuite rincées à l'eau "Ra-free" dans leur porte-cartouche pendant une quinzaine de minutes puis séchées à l'air comprimé afin d'atteindre un rapport poids de la fibre/poids de l'eau d'environ 1 (Sun and Torgersen, 1998).

Cependant, comme le débit de filtration de l'eau de mer au travers des cartouches Mn est supérieur à 1 L min^{-1} et très certainement variable (possible colmatage du filtre, perte d'énergie des piles des pompes,...), il est nécessaire de quantifier la fraction de radioéléments adsorbée sur les cartouches Mn. Afin d'évaluer cette efficacité d'extraction, on utilise deux cartouches Mn positionnées en série (fig. 2.4). Un travail approfondi autour des différentes méthodes de correction de l'activité mesurée sur les cartouches Mn est détaillé en chapitre 3.

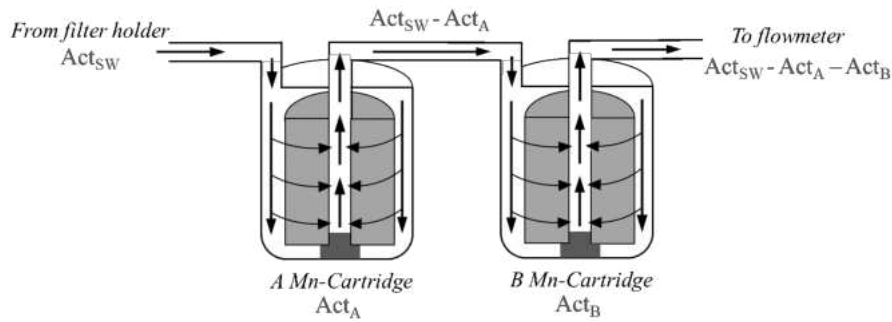


FIGURE 2.4 – Coupe transversale des deux cartouches Mn placées en série sur les pompes *in situ*. Les zones grisées représentent les cartouches Mn placées dans les supports de cartouches Mn. Les flèches indiquent le flux d'eau de mer passant à travers les cartouches de Mn. Act_{SW} , Act_A , Act_B représentent les activités de l'eau mer, de la cartouche Mn A et de la cartouche Mn B, respectivement.

2.3 Méthodes analytiques

2.3.1 Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC)

2.3.1.1 Principe général

Giffin et al. (1963) proposent pour la première fois, un système de compteur de coïncidence différé qui a ensuite été amélioré par Moore and Arnold (1996) (fig. 2.5), pour mesurer les activités de ^{223}Ra et de ^{224}Ra et qui lui ont donné le nom de Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). Ces instruments sont aujourd'hui commercialisés par Scientific Computer Instruments (Ralph Arnold, Columbia, USA ; RaDeCC.com).

Brièvement, le RaDeCC se compose de trois parties majeures :

1. Une cellule de scintillation connectée à un photomultiplicateur (PMT) pour détecter les particules alpha émises par les désintégrations radioactives.
2. Un système de "portes électroniques", qui enregistrent les comptages et divise les événements enregistrés en différents canaux, en fonction du temps écoulé jusqu'à l'événement suivant.
3. Une pompe, faisant circuler continuellement de l'hélium à travers l'échantillon (fibre Mn ou cartouche Mn) vers la chambre de scintillation.

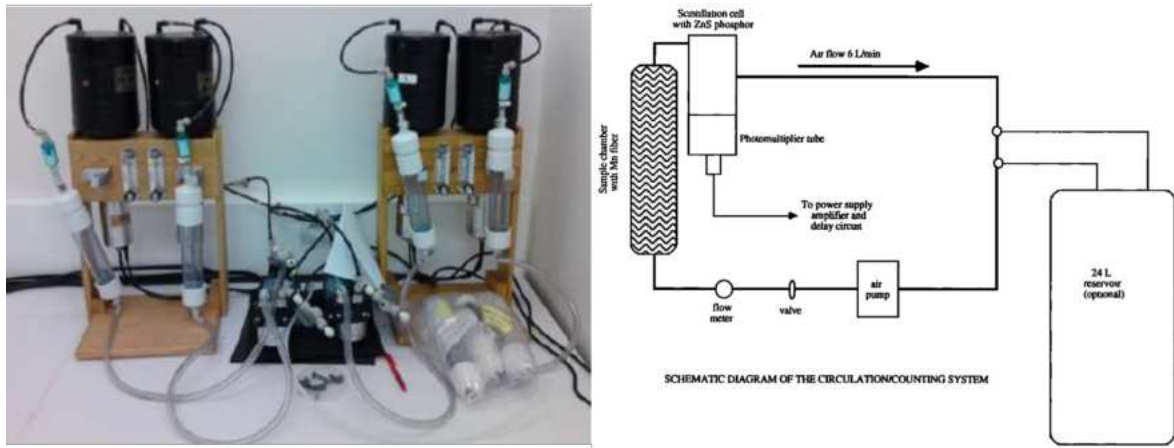
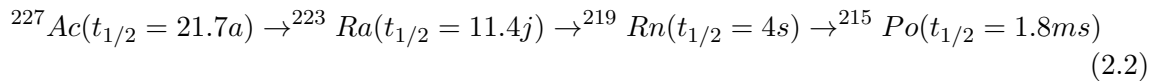
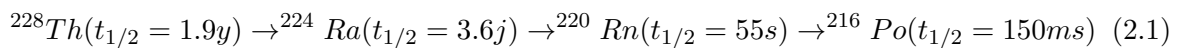


FIGURE 2.5 – Photo de 4 détecteurs RaDeCC (à gauche) et schéma de fonctionnement du RaDeCC (à droite) (Moore and Arnold, 1996).

Le RaDeCC permet de quantifier l'activité du ^{223}Ra et du ^{224}Ra via le comptage des désintégrations du radon (Rn) en polonium (Po) selon les équations suivantes :



Le radium présent sur les fibres Mn ou les cartouches Mn se désintègre en Rn, un gaz qui est transporté jusqu'à la chambre de scintillation par un flux d'hélium à un débit optimal de 8 L min⁻¹. Une fois dans la chambre de scintillation, le radon se désintègre en Po en produisant des particules alpha qui vont interagir avec la paroi de la chambre recouverte de sulfure de zinc (ZnS) en émettant des photons($h\nu$). Une photocathode transforme ces photons en un signal électrique qui est amplifié par un tube PMT.

Grâce au système de portes électroniques, le RaDeCC enregistre les événements de désintégration dans trois canaux différents. Un premier canal compte les événements de désintégration de la chaîne de désintégration du ^{224}Ra eq. (2.1) ; un deuxième canal compte ceux

du ^{223}Ra eq. (2.2); et le troisième canal ("total") enregistre tous les événements. Chaque signal dans les canaux ^{223}Ra ou ^{224}Ra est accompagné d'événements dans le canal "total", mais tous les événements dans le canal "total" ne sont pas uniquement dûs à des produits de désintégration du ^{223}Ra ou du ^{224}Ra . Ce canal "total" est utilisé pour corriger les coïncidences fortuites qui s'ajoutent aux comptages dans les canaux 219 et 220. Ces corrections dépendent des temps d'ouverture des portes pour les canaux 219 et 220 (Giffin et al., 1963; Moore and Arnold, 1996). Entre chaque analyse, le système est entièrement purgé à l'air pendant plusieurs minutes afin d'évacuer tout le radon du système et ainsi éviter un effet de mémoire. L'hélium est ensuite réinjecté dans le système pour un meilleur transport du radon dans le circuit.

En raison de leur courte période radioactive, le ^{223}Ra et le ^{224}Ra doivent être mesurés aussi vite que possible après échantillonnage. Cette première mesure fournit les activités totales de ^{223}Ra ($^{223}\text{Ra}_{tot}$) et de ^{224}Ra ($^{224}\text{Ra}_{tot}$). Une deuxième mesure est effectuée 21 jours environ après échantillonnage, pour quantifier le ^{224}Ra produit par la désintégration du ^{228}Th qui est adsorbé sur la fibre Mn ou cartouche Mn (le ^{224}Ra supporté par son père, le ^{228}Th). Une période de 21 jours correspond à environ 6 fois la période radioactive du ^{224}Ra , durée au bout de laquelle on estime une disparition complète du ^{224}Ra adsorbé tel quel sur le media Mn. L'activité obtenue lors de ce deuxième comptage correspond alors à l'activité du ^{224}Ra produite par la désintégration radioactive son père, le ^{228}Th . Cette activité est ensuite soustraite de l'activité du $^{224}\text{Ra}_{tot}$ afin de déterminer l'excès de ^{224}Ra (noté ici $^{224}\text{Ra}_{ex}$) et l'activité de ^{228}Th . Un troisième comptage est ensuite effectué environ 90 jours après la collecte des échantillons pour quantifier le ^{223}Ra produit par la désintégration radioactive du ^{227}Ac adsorbé sur la fibre Mn ou cartouche Mn (^{223}Ra supporté). Ici aussi, une période de 90 jours correspond à environ 6 fois la période radioactive du ^{223}Ra et permet d'affirmer la désintégration complète du ^{223}Ra prélevé dans l'eau de mer, sur le media Mn. De la même manière, les activités obtenues lors de ce troisième comptage (^{223}Ra supporté) sont soustraites aux activités $^{223}\text{Ra}_{tot}$ afin de déterminer l'excès de ^{223}Ra (noté ici $^{223}\text{Ra}_{ex}$). Ce troisième comptage permet également une quantification de l'activité du ^{227}Ac .

2.3.1.2 Calibration des détecteurs

Pour quantifier les activités des isotopes du Ra et de l' ^{227}Ac , il faut déterminer au préalable l'efficacité d'extraction des détecteurs RaDeCCs (calibration en efficacité).

La calibration en efficacité a été effectuée avec des standards de ^{232}Th (fibre Mn et cartouche Mn) afin de déterminer l'efficacité de détection dans le canal 220. Les standards de ^{232}Th se sont révélés extrêmement fiables (Moore, 2008; Dimova et al., 2008; Scholten et al., 2010; Charette et al., 2012). Cependant, ce n'est pas le cas pour les standards de ^{227}Ac permettant de calibrer le canal 219. En effet, les standards de ^{227}Ac sont compliqués à préparer et l'activité de ^{223}Ra de ces standards diminue avec le temps après leur préparation (Scholten et al., 2010). Moore and Cai (2013) ont alors mis au point une méthode permettant de calibrer le canal 219 à partir de celle du canal 220, ce qui permet d'utiliser uniquement des standards de ^{232}Th . Comme cette calibration dépend du volume effectif entre l'échantillon et

la cellule de scintillation, la correction à appliquer n'était pas la même entre les fibres Mn et les cartouches Mn. Lors de cette thèse, les calculs de calibration ont été appliqués aux RaDeCCs en fonctionnement à Toulouse (i) pour calibrer le canal 219 à partir du canal 220 et (ii) pour calibrer le système pour les fibres Mn d'une part, et les cartouches Mn d'autre part.

Lorsque le ^{219}Rn et ^{220}Rn sont libérés de l'échantillon (fibre Mn ou cartouche Mn), ils sont rapidement transportés à travers le circuit du RaDeCC. Tout événement de désintégration du Rn en dehors de la cellule de scintillation réduit alors l'efficacité du système. Selon [Moore and Cai \(2013\)](#), la probabilité (P) suivant laquelle le Rn se désintègre dans la cellule est donnée suivant l'équation :

$$P = \exp\left(-\lambda \frac{V_d}{F}\right) \times \frac{1 - \exp\left(-\lambda \frac{V_c}{F}\right)}{1 - \exp\left(-\lambda \frac{V_s}{F}\right)} \quad (2.3)$$

Avec V_d le volume entre source et la cellule de scintillation ($V_d = 85$ mL pour un système avec fibres Mn et $V_d = 157$ mL pour un système avec cartouches Mn), V_c le volume de la cellule de scintillation ($V_c = 1153$ mL), V_s le volume entier du système ($V_s = 1375$ mL pour un système avec fibres Mn et $V_d = 1447$ mL pour un système avec cartouches Mn), F le débit d'hélium dans le circuit ($F = 8 \text{ L min}^{-1}$) et λ la constante radioactive du Rn. Ainsi la probabilité que les désintégrations se déroulent dans la cellule de scintillation diminue avec l'augmentation du volume du circuit et donc l'augmentation du volume du contenant de l'échantillon (fig. 2.6). La période de décroissance radioactive étant plus faible pour le ^{219}Rn ($t_{1/2} = 4$ s) que pour le ^{220}Rn ($t_{1/2} = 55$ s), l'efficacité du système est plus faible pour le ^{219}Rn que le ^{220}Rn (fig. 2.6). Les résultats sont présentés dans le tableau 2.1.

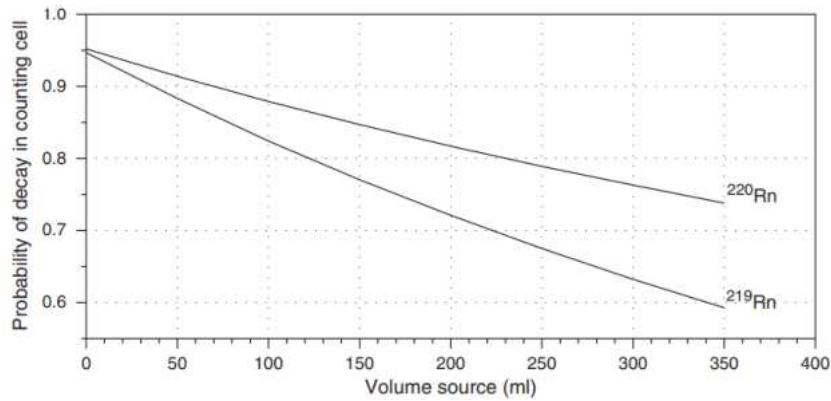


FIGURE 2.6 – Relation entre le volume de la source et la probabilité théorique que le ^{219}Rn (P219) ou le ^{220}Rn (P220) se désintègrent dans la cellule de scintillation. P diminue lorsque le volume de la source augmente (d'après [Moore and Cai, 2013](#)).

L'électronique du système RaDeCC a des constantes d'ouverture des portes électroniques et de délai entre chaque ouverture qui sont réglées pour minimiser le bruit de fond et maximiser l'efficacité du comptage ([Moore and Arnold, 1996](#)). Pour le canal 220 le délai est de 5,6 ms et les portes électroniques sont ouvertes pendant 600 ms ; pour le canal 219 le délai est de 0,01 ms, et les portes électroniques sont ouvertes pendant 5,6 ms. Ainsi, lors du délai dans le canal 220, 2,6 % des événements de désintégration du ^{216}Po sont perdus ($1 - \exp(-\lambda_{216}\text{Po} \times$

TABLEAU 2.1 – Probabilité théoriques P219 et P220, en fonction du type d'échantillon (fibres Mn ou cartouches Mn) pour les RaDeCCs installés à Toulouse.

	Cartouche Mn	Fibre Mn
P 219	74,6 %	83.5 %
P 220	79,6 %	84,0 %

5,6ms) = 0.026). De la même façon, pour le canal 219, 0,4 % des événements ^{215}Po sont perdus. La période d'ouverture de la porte du canal 220 (600 ms) permet de capturer 94,3 % des désintégrations du ^{216}Po attendues ($1 - \exp(-\lambda_{216\text{Po}} \times 600\text{ms}) = 0.943$), soit 5.7 % sont perdus. Similairement, pour le canal 219, 11,3 % des événements sont perdus. La fraction manquée dans chacun des canaux est donc la somme des fractions manquées due au délai entre chaque ouverture de porte et au délai d'ouverture de la porte, soit pour le canal 220, $L_{220} = 8.3\%$ et pour le canal 219, $L_{219} = 11,7\%$.

Les efficacités de l'entière du système RaDeCC pour les canaux 219 (SE_{219}) et 220 (SE_{220}), peuvent s'exprimer selon :

$$SE_{219} = CE_{219} \times P_{219} \times (1 - L_{219}) \quad (2.4)$$

$$SE_{220} = CE_{220} \times P_{220} \times (1 - L_{220}) \quad (2.5)$$

Avec CE, l'efficacité de détection apparente de la cellule de scintillation, supposée égale pour les deux canaux (~ 0.74 selon [Lucas, 1957](#); [Key et al., 1979a](#); [Giffin et al., 1963](#)). Alors :

$$SE_{219} = \frac{SE_{220}}{P_{220} \times (1 - L_{220})} \times P_{219} \times (1 - L_{219}) \quad (2.6)$$

Afin d'estimer l'efficacité du système sur le canal 219, il faut d'abord déterminer SE_{220} pour le comptage dans le canal 220 en utilisant un standard de ^{232}Th pour chaque type d'échantillon, fibre Mn ou cartouche Mn. On détermine $SE_{220} = (\text{cpm standard mesuré} / \text{dpm standard théorique})$, à l'aide de chaque standard de ^{232}Th pour chacun des détecteurs. Les RaDeCCs ont une efficacité supérieure d'environ 9.7 % et 4.3 % pour mesurer le ^{220}Rn par rapport au ^{219}Rn , pour les cartouches Mn et les fibres Mn, respectivement ; ce qui représente une différence d'efficacité absolue entre les deux canaux d'environ 4 à 5 % pour les cartouches Mn et d'environ 2 % pour les fibres Mn. Les efficacités des détecteurs dans les canaux 219 et 220, pour les RaDeCCs utilisés lors de cette thèse, sont résumés dans le tableau 2.2. Bien que sensiblement similaires, les efficacités de ces détecteurs sont légèrement inférieures à celles que des détecteurs neufs peuvent présenter ([Moore and Cai, 2013](#)).

Le bruit de fond (BDF) a été étudié via la mesure régulière d'un tube PVC vide ou d'un porte cartouche vide. Ces BDF sont suivis au cours du temps afin de détecter une éventuelle fuite ou évolution au cours du temps et pour corriger l'activité ambiante mesurée de celle des échantillons.

TABLEAU 2.2 – Efficacités des 4 détecteurs installés au LEGOS, à Toulouse, pour les fibres Mn et les cartouches Mn et pour les canaux 219 et 220.

	SE_{220}		SE_{219}	
	Cartouches Mn	Fibres Mn	Cartouches Mn	Fibres Mn
Det 6	43.1 %	44.0 %	38.9 %	42.1 %
Det 7	40.3 %	44.3 %	36.4 %	42.4 %
Det 9	43.3 %	46.3 %	39.1 %	44.3 %
Det 10	39.2 %	44.4 %	35.4 %	42.5 %

2.3.2 Spectrométrie gamma

2.3.2.1 Principe général

Un spectromètre gamma est un instrument permettant de détecter et quantifier les rayonnements gamma (événement de désintégration) issus d'un échantillon. La spectroscopie de rayonnement gamma consiste à mesurer l'énergie et à compter le nombre de photons γ émis par un échantillon de manière naturelle ou artificielle pendant une durée donnée. A partir du spectre enregistré, il est alors possible d'identifier différents radioéléments (analyse qualitative) et de déterminer leur concentration (analyse quantitative) dans l'échantillon étudié. La spectrométrie gamma est basée sur le principe que chaque radioélément émetteur de rayonnements gamma, qu'il soit naturel ou artificiel, émet à des énergies spécifiques à des proportions spécifiques. Cette technique de mesure est non-destructive et ne nécessite pas de purification chimique.

Il existe plusieurs types de spectromètre gamma : les détecteurs à scintillation, les détecteurs à semi-conducteurs et les détecteurs à gaz. On s'intéressera ici au détecteur à semi-conducteurs, qui est le type de détecteur utilisé lors de cette thèse. Brièvement le spectromètre gamma à semi-conducteur principalement utilisé lors de cette thèse est constitué des éléments suivants :

- Un semi-conducteur convertissant les rayonnements en signaux électriques (cristal de germanium), et agissant comme un détecteur de rayonnements gamma.
- Un cryogénérateur permettant de baisser la température du cristal et donc de réduire son agitation thermique, limitant ainsi le bruit de fond.
- Une couche de plexiglas d'un centimètre d'épaisseur, puis une structure de 3 cm en cuivre (certifié 99,96% ; Oxygen Free High Conductivity ; Appellation ISO Cu-OFE).
- Une structure de plomb, dans un premier temps, de très faible activité (TFA ; $< 10 \text{ Bq kg}^{-1}$) pour les 5 premiers centimètres situés autour du détecteur, puis de faible activité, FA ($< 50 \text{ Bq kg}^{-1}$) pour les 15 cm d'épaisseur placés autour de l'enceinte plomb TFA. Le détecteur est placé à l'intérieur de cette enceinte afin d'atténuer le bruit de fond dû à la radioactivité ambiante. L'espace entre ce château de plomb et le détecteur est minimisé afin de réduire au maximum la présence d'air contenant du radon autour du détecteur.

Le principe de fonctionnement d'un détecteur à semi-conducteur HPGe (pour Germanium

ne pas couper la chaîne, il est indispensable de sceller hermétiquement l'échantillon pour ne pas laisser le radon sous forme gazeuse s'échapper. Il faut également respecter un délai de 3 semaines (correspondant à environ 5 fois la période radioactive du ^{222}Rn) après scellage de l'échantillon pour permettre une recroissance effective du ^{222}Rn et atteindre l'équilibre séculaire entre le ^{226}Ra , le ^{214}Pb et le ^{214}Bi .

2.3.2.2 Présentation du laboratoire LAFARA

Créé en 2007, le Laboratoire de mesure des FAibles RADioactivités (LAFARA ; fig. 2.7 ; [van Beek et al., 2013](#) ; [Lafara.obs-mip.fr](#)) est une plateforme souterraine de spectrométrie gamma qui permet de mesurer de très faibles niveaux de radioactivité. Situé dans une galerie EDF, à Ferrières-sur-Ariège (au sud de Foix, Ariège) le laboratoire est protégé des rayonnements cosmiques par 85 m de roches méta-sédimentaires vieilles de 300 Ma (250 m équivalents eau) permettant d'obtenir un très bas bruit de fond. De plus, le laboratoire dispose d'un système de filtration et de renouvellement de l'air sur charbon actif afin de contrôler la quantité de radon naturellement présent dans l'air qui pourrait venir augmenter le bruit de fond. La température et l'hygrométrie sont également contrôlées en permanence.

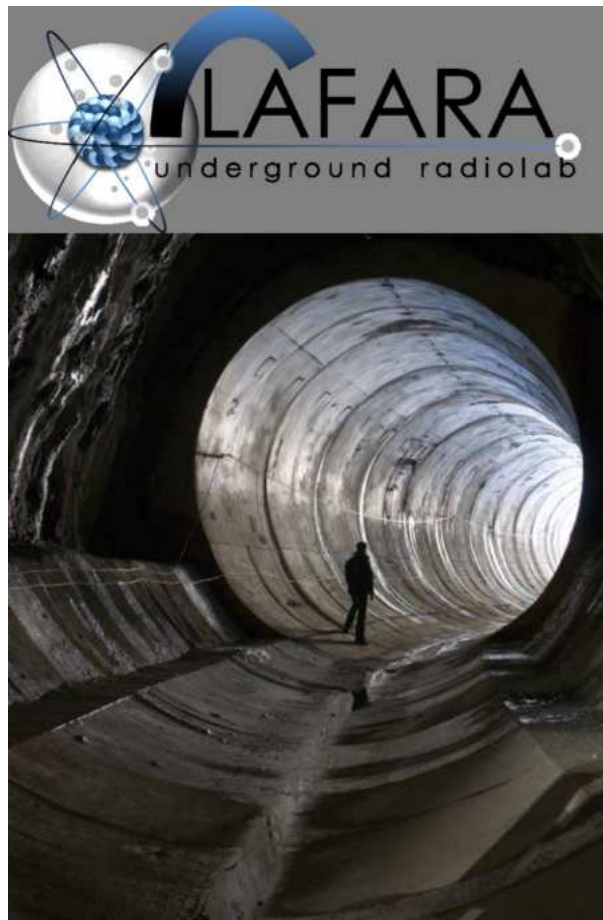


FIGURE 2.7 – Logo du LAFARA et entrée du tunnel du LAFARA.

Grâce à l'installation de passeurs automatiques, le pilotage se fait à distance depuis l'Observatoire Midi-Pyrénées (OMP). Le LAFARA est rattaché à la plateforme d'analyse PAN-GEE de l'OMP. En 2016, le LAFARA a bénéficié d'un financement FEDER de l'Europe et de la région Occitanie qui a permis de moderniser les installations. Les cinq spectromètres gamma installés au LAFARA permettent d'identifier les radioéléments présents dans un échantillon (sédiments, alimentaire, eau, électronique...) et de quantifier leur activité pour la recherche scientifique, la surveillance environnementale ou bien l'industrie.

Les détecteurs

Le laboratoire LAFARA dispose actuellement de cinq spectromètres gamma à cristal de GeHP et de géométries différentes (2 semi-planaires et 3 puits SAGe®-Well) refroidis par des cryogénérateurs électriques (Cryo-Pulse 5+). Les caractéristiques des différents détecteurs sont résumées dans le tableau 2.4.

TABLEAU 2.4 – Caractéristiques des détecteurs gamma du LAFARA.

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

Les détecteurs types puits assurent une efficacité de comptage élevé car ils permettent une détection des rayonnements émis par l'échantillon sur 4π (fig. 2.8.a.b.) alors que les détecteurs semi-planaires (ou coaxiaux) détectent les rayonnements sur un angle de 2π uniquement. Chaque détecteur est entouré d'un château de plomb afin de les rendre les plus hermétiques possible aux rayonnements gamma d'origine naturelle. Les échantillons de SWINGS ont été analysés sur le détecteur P32 (diamètre de 32 mm, profondeur de 40 mm) dont la gamme de détection va de 30 à 3000 keV. Ce détecteur a été choisi pour sa géométrie avantageuse : détection des rayonnements sur 4π et suffisamment grand pour faciliter la mise en tube des échantillons.

Les passeurs automatiques

Des passeurs automatiques d'échantillons ont été mis au point par l'entreprise 2Ei implantée en Ariège. Ces passeurs permettent d'alimenter les détecteurs en échantillons, automatiquement ou par commande à distance, grâce à un bras articulé (fig. 2.8.c.). Un des bras, alimentant 3 détecteurs, est équipé d'une ventouse et d'une pompe à air afin de venir chercher les échantillons préalablement placés dans des magasins et de les déposer dans les

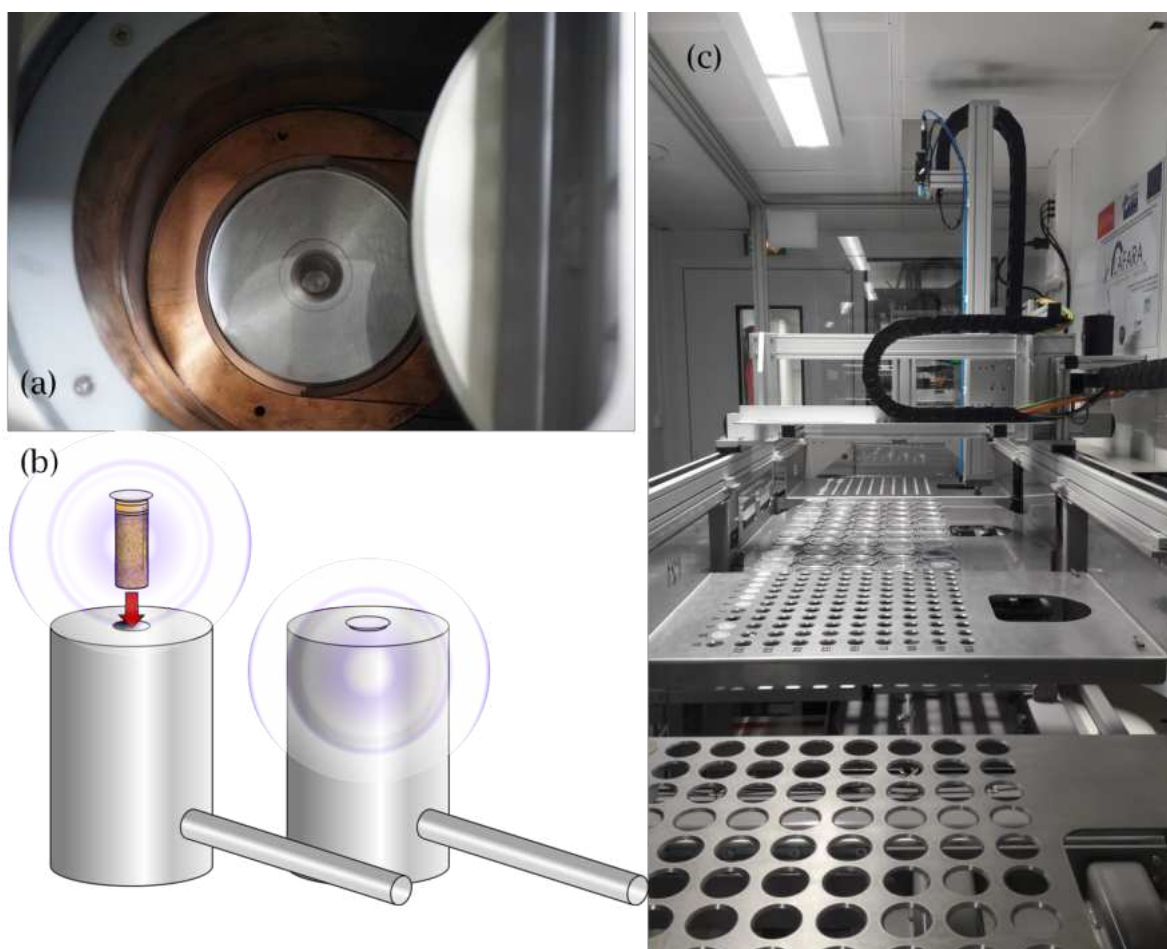


FIGURE 2.8 – (a) Capot vu de dessus d'un détecteur de type puits "SAGE-Well®", l'échantillon est inséré dans l'orifice au centre; (b) Schéma d'un détecteur puits de dernière génération de type SAGE®-Well (MIRION/ CANBERRA); (c) Passeur automatique en fonctionnement au LAFARA.

détecteurs voulus. L'espace étant limité dans la salle d'analyse du LAFARA (~ 2 mètres de large), un passeur compact est capable de gérer quatre détecteurs en séquentiel. Ce passeur pilote également l'ouverture des châteaux de plomb à l'aide d'un vérin hydraulique. Ce dispositif rend possible le pilotage à distance et permet de limiter les aller retours entre Toulouse et le LAFARA.

Le logiciel APEX

Le pilotage des détecteurs à distance se fait grâce au logiciel APEX-GAMMA développé par Mirion CANBERRA (canberra.com). Les comptages sont programmés sur le logiciel qui enregistre les spectres pour en faire l'analyse. Le logiciel est piloté via un serveur permettant ainsi un pilotage complet du LAFARA à partir de Toulouse.

2.3.2.3 Préparation des échantillons

Le conditionnement des échantillons pour analyse par les spectromètres gamma dépend de la géométrie de détecteur utilisé. Comme les cartouches Mn et fibres Mn de la campagne SWINGS ont été analysées grâce au spectromètre gamma P32, la préparation des échantillons en vue d'une analyse dans le détecteur P32 est ci-dessous décrite (la méthodologie est similaire pour la géométrie du détecteur P21).

- Les **cartouches Mn** ont été calcinées dans un four à une température de 450°C pendant 10 à 15 minutes puis laissées refroidir à température ambiante. La poudre résiduelle a été transférée dans des sacs polyéthylène (zip-lock) placés à leur tour dans les tubes P32 (32 mm de diamètre et 40 mm de long).
- Les **fibres Mn** sont plus petites et moins denses, elles n'ont pas besoin d'être réduites en poudre pour être mises en tube, évitant ainsi d'éventuelles pertes au cours du protocole. Les fibres ont été séchées dans une étuve à 80°C pendant 14h environ avant d'être enveloppées dans un film alimentaire puis pressées dans un moule grâce à une presse hydraulique. Une fois moulés à la géométrie désirée, les échantillons ont été placés dans des tubes P32.

Afin d'atteindre l'équilibre séculaire entre le ^{226}Ra et ses descendants dans l'échantillon (fibre Mn ou cartouche Mn), les échantillons mis en tube ont été scellés hermétiquement à l'aide d'une résine epoxy, puis bouchés avec un bouchon qui permet au passeur d'attraper le tube par le haut grâce à sa ventouse.

2.3.2.4 Calibration des détecteurs

La calibration en efficacité

La calibration des détecteurs est nécessaire pour déterminer l'efficacité de détection à différents niveaux énergies. Cette calibration se fait grâce à des standards spécifiques suivant leur densité, leur géométrie et les radionucléides en présence. Les différents standards utilisés au LAFARA sont listés dans le tableau 2.5. Ces standards, en équilibre séculaire avec leurs descendants, permettent d'établir une courbe de calibration grâce à la connaissance précise de leur taux d'émission à des niveaux d'énergie spécifiques.

TABLEAU 2.5 – Caractéristiques des principaux standards utilisés pour calibrer les détecteurs du LAFARA.

Standard	Radionucléides calibrés
CMI	^{241}Am , ^{109}Cd , ^{139}Ce , ^{60}Co , ^{67}Co , ^{137}Cs , ^{133}Ba , ^{85}Sr , ^{88}Y , ^{51}Cr , ^{210}Pb
RGU1	^{234}Th , ^{226}Ra , ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{210}Pb
RGTH1	^{228}Ac , ^{228}Ra , ^{228}Th , ^{212}Pb , ^{208}Ti
IRSN 135L300	^{60}Co , ^{109}Cd , ^{134}Cs , ^{137}Cs
IAEA 447	^{241}Am

Le bruit de fond

Afin d'avoir une limite de détection très basse, le bruit de fond doit être le plus bas possible, spécialement pour les échantillons venant de l'océan ouvert où les concentrations sont très faibles. Le bruit de fond peut provenir des éléments du détecteurs ou du milieu environnant. Les matériaux utilisés dans la conception des détecteurs sont donc attentivement analysés et sélectionnés au préalable (jusqu'à l'encre du crayon servant à annoter les échantillons) afin de limiter au maximum ce bruit de fond. D'autre part, les rayonnements gamma peuvent provenir du radon environnant produit par la roche (^{238}U , ^{232}Th ou ^{40}K) ou les rayons cosmiques. Pour cela, les détecteurs sont entourés d'une épaisseur de plomb TFA/FA (Très Faible Activité/Faible Activité) de 24 cm d'épaisseur.

2.3.3 Lignes d'émanation du radon

Entre février et mai 2022, j'ai effectué un séjour de 12 semaines au Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI, USA) grâce à une collaboration avec Matthew A. Charette. Lors de ce séjour, j'ai déterminé les activités de ^{226}Ra sur les fibres Mn issues de la campagne SWINGS grâce à la technique d'émanation du radon (Chapitre 5). En tout, plus de 350 échantillons prélevés pour la plupart au moyen de bouteilles Niskin ($\sim 10 - 12 \text{ L}$) ont pu être analysés. Ces résultats servent non seulement à établir une section entière de ^{226}Ra dans l'océan Austral Indien mais permettent également de déterminer l'efficacité de fixation du radium sur les cartouches Mn des pompes *in-situ* (Chapitre 3).

2.3.3.1 Principe général

Le principe de la quantification du ^{226}Ra via l'émanation du radon est de mesurer la quantité de ^{222}Rn sous forme gazeuse émanant de la désintégration du ^{226}Ra adsorbé sur la fibre Mn. Cette méthode comprend une ligne d'extraction du ^{222}Rn (descendant direct du ^{226}Ra ayant une période radioactive de 3,8 jours) suivie d'une cellule de scintillation appelée cellule de Lucas (Lucas, 1957; Key et al., 1979a). Les fibres Mn sont préalablement placées dans des cartouches en PVC (Peterson et al., 2009) et flushées à l'hélium afin de retirer tout le radon environnant. Les cartouches PVC sont ensuite scellées hermétiquement pendant au moins 5 jours afin de permettre une croissance radioactive effective du ^{222}Rn à partir du ^{226}Ra adsorbé sur la fibre Mn. Le schéma du tableau de transfert du radon vers la cellule de Lucas, extrait de Key et al. (1979a) est présenté en figure 2.9. Avant chaque mesure, la ligne d'émanation du radon est purgée à l'hélium pendant 10 minutes. L'échantillon est ensuite placé au début de la ligne pour évacuer le radon présent dans la cartouche PVC et le cryopiéger dans un tube de cuivre refroidi à l'azote liquide. On laisse ensuite le ^{222}Rn s'accumuler dans le tube de cuivre grâce à un flux d'hélium pendant environ quinze minutes, avant de le libérer en réchauffant le tube de cuivre. Le ^{222}Rn est ainsi transféré dans une cellule de Lucas par un flux d'hélium. La cellule de Lucas est ensuite placée dans un détecteur alpha où s'effectue le comptage des particules alpha issues de la désintégration du ^{222}Rn en ^{218}Po ($t_{1/2} = 3,05$ minutes). L'activité du ^{226}Ra est directement proportionnelle à celle du ^{222}Rn . Cependant,

les détecteurs alpha ne sont pas spécifiques, c'est à dire que n'importe quelle particule alpha peut-être détectée comme par exemple celles produites par la désintégration du ^{218}Po en ^{214}Pb ou encore celles issues de la désintégration du ^{214}Po en ^{210}Pb . Une correction est donc effectuée pour ne prendre en compte uniquement les particules alpha dues à la désintégration du ^{222}Rn . Les incertitudes associées aux mesures de ^{226}Ra rapportées ici comprennent les statistiques de comptage et l'incertitude sur les efficacités de détection (1 SD).

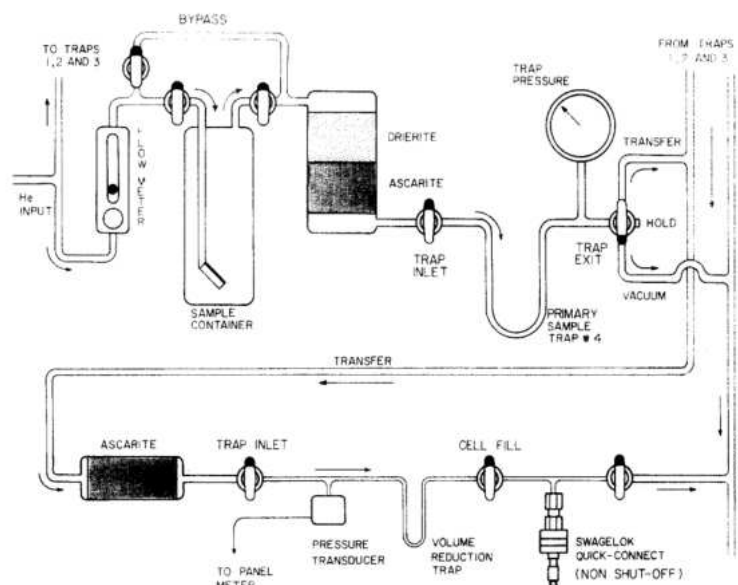


FIGURE 2.9 – Système de transfert du radon dans les cellules de Lucas. Schéma extrait de Key et al. (1979b).

2.3.3.2 Analyses

WHOI (USA) dispose de quatre lignes permettant de capturer le ^{226}Ra (fig. 2.10) dans les cellules de Lucas et de 8 détecteurs alpha permettant d'évaluer les activités de ^{226}Ra sur les fibres Mn. Il est ainsi possible de mesurer environ 8 échantillons par jour. Pour ces échantillons, des comptages de 3 à 14 heures furent nécessaires afin d'obtenir une statistique satisfaisante. L'erreur relative moyenne des échantillons de la campagne SWINGS est de 2,8 %, correspondant à l'ordre de grandeur généralement obtenu avec ce type de méthode (Le Roy et al., 2018).

2.3.3.3 Calibration

Afin d'établir un bruit de fond et d'assurer que les cellules de Lucas soient bien vides avant chaque remplissage au radon issu d'un nouvel échantillon, chaque cellule (vide) est analysée pendant 10 à 20 minutes avant l'analyse de chaque échantillon. En outre, de longs bruit de fonds (supérieurs à 24h) ont été effectués régulièrement afin de s'assurer de la stabilité du bruit de fond lors de longues analyses et d'améliorer la statistique. Le système est également



FIGURE 2.10 – Photos de deux lignes d'émanation du radon au WHOI.

calibré à l'aide d'une cellule de Lucas renfermant un standard de ^{226}Ra qui est analysé avant chaque échantillon. Enfin, afin de s'assurer de l'absence de fuites dans la ligne de transfert du radon, une fois par semaine environ était analysé un standard sous forme de fibre Mn dont l'activité est connue (20 dpm de ^{226}Ra). La reproductibilité de ce standard fibre Mn est de 2 à 3 % en moyenne.

2.3.4 Fabrication de standards de ^{226}Ra sur fibres Mn

Lors de mon séjour au WHOI, j'ai également participé à la fabrication de quatre standards de fibres Mn destinés à intercalibrer la mesure du ^{226}Ra , via les lignes d'émanation du radon, la spectrométrie gamma et les RaDeCCS. Avec l'aide de Paul Henderson, quatre lots de 20 g de fibre Mn ont été spikés au ^{226}Ra et deux d'entre eux sont désormais au LEGOS (Toulouse) pour des analyses au spectromètre gamma et aux RaDeCC. Le protocole est décrit ici :

1. Verser 250 ml d'eau Milli-Q dans un bécher en plastique jetable.
2. Augmenter le pH à ~ 9 en utilisant une solution d'hydroxyde d'ammonium.
3. Ajouter ~ 0.6 g de spike de ^{226}Ra (~ 33.106 dpm/g) dans le bécher.
4. Plonger 20 g de fibre Mn dans chaque bécher jetable.
5. Laisser reposer pendant 48 heures dans la solution dopée recouverte de parafilm.
6. Sécher la fibre dans une étuve pendant une nuit à 55°C .
7. Plonger de 10 grammes de fibre Mn neuve dans le bécher contenant la solution pendant toute une nuit.
8. Réhumidifier la première série de fibres Mn à l'eau MilliQ et les placer dans un tube PVC.

9. Retirer la deuxième série de fibres du b cher, enlever l'excès d'humidité et les placer également dans des tubes PVC.
10. Les 8 lots de fibres mis en tube PVC sont purgés à l'hélium à une débit de 250 mL $^{-1}$ pendant 5 minutes.

La deuxième série de 4 fibres Mn a été analys e via la technique d'émanation du radon, de façon à corriger l'activité théorique des standards (activité spik e sur la première série de fibres Mn) par l'activité résiduelle mesurée sur la deuxième série de fibres Mn. Les résultats de ces mesures sont regroupées dans le tableau 2.6.

TABLEAU 2.6 – Synthèse des activités des standards fabriqués au WHOI. Les valeurs reportées dans ce tableau représentent la valeur théorique puis la moyenne de 3 mesures distinctes.

Line	1	2	3	4
Activité spik� (dpm)	21.20	20.87	20.87	20.54
Activités de la 2 ^{�me} série (dpm)	0.68	0.37	0.33	0.23
Activité standard corrigée (dpm)	20.52	20.50	20.54	20.31

2.4 Utilisation des radioéléments comme traceurs dans l'océan

Les zones situées aux abords des marges continentales ou proches des sédiments profonds sont naturellement enrichies en isotopes du radium et en ^{227}Ac . Ces relatives fortes activités peuvent également avoir d'autres sources, comme les décharges d'eau souterraine, les rivières, les panaches hydrothermaux ou encore la désorption de ces éléments depuis les particules. Ces concentrations diminuent en s'éloignant de leur source, par décroissance radioactive et par dilution avec les eaux du large. Les différences de période radioactive entre les différents isotopes permettent de contraindre les cinétiques d'échanges aux interfaces par deux modèles :

- En estimant des coefficients de mélange (horizontaux et verticaux K_h et K_z) respectivement, selon une méthode développée pour la première fois par Moore (2000b)
- En estimant des âges dits apparents des eaux côtières, selon une méthode développée pour la première fois par Moore (2000a).

2.4.1 Calculs de coefficients de mélange

L'estimation d'un coefficient de mélange permet une meilleure compréhension des facteurs contrôlant le transport des éléments chimiques, améliorant ainsi les connaissances des processus physiques régulant les flux d'éléments dissous dans les environnements c ti rs. La variation de concentration ou d'activité A d'un isotope conservatif et non-réactif avec une constante radioactive λ , en fonction du temps t et d'une distance x peut être exprimée suivant des termes d'advection, de dispersion et de décroissance radioactive suivant la relation :

$$\frac{dA}{dt} = K_h \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \omega \frac{\partial A}{\partial x} - \lambda A \quad (2.7)$$

Avec K_h le coefficient de diffusivité horizontal et ω le terme d'advection. Si la distribution du Ra au large est dominée par la diffusion alors l'advection peut-être négligée et alors :

$$\frac{dA}{dt} = K_h \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \lambda A \quad (2.8)$$

Le critère pour négliger l'advection est basé sur la distribution en mer de traceurs conservateurs tels que ^{226}Ra et ^{228}Ra . Ces isotopes à longue durée de vie se désintègrent peu pendant le temps de résidence des eaux proches des côtes. Un gradient de concentration constant de ces traceurs vers le large fournit la preuve que la dispersion domine l'advection vers le large ou vers la côte (Moore, 2000a,b). Dans ce cas, le graphique représentant $\ln(A)$ en fonction de x doit présenter une droite reliant les deux end-members (source et large). Les conditions aux limites peuvent être posées telles que :

- $A = A_0$ quand $x = 0$
- $A = 0$ quand $x \rightarrow \infty$

Si K_h est considéré constant et le système à l'équilibre, alors :

$$A_x = A_0 \times \exp\left(-x \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}}\right) \quad (2.9)$$

Avec A_0 , l'activité à la distance 0 de la côte, A_x , l'activité à la distance x de la côte. Soit :

$$\ln(A_x) = \ln(A_0) - x \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}} \quad (2.10)$$

Le coefficient directeur m du graphique de $\ln(A)$ en fonction de x s'exprime alors comme $m = \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}}$ soit $K_h = \frac{\lambda}{m^2}$. Un exemple est montré en figure 2.11. Ce modèle requiert que le système soit à l'équilibre sur l'échelle de temps du radioisotope.

Ce modèle 1D peut également être appliqué verticalement dans la colonne d'eau. Dans ce cas, le coefficient de diffusivité vertical est appelé K_z . Ces calculs de coefficients de diffusivité peuvent être déterminés à partir de la distribution des isotopes du radium, ou de celle du ^{227}Ac .

2.4.2 Calculs des âges apparents

Grâce aux lois de désintégration radioactive, les radionucléides sont de précieux outils agissant comme des chronomètres de processus chimiques ou physiques. En particulier, comme dit précédemment, les isotopes du radium dit à courte période radioactive (^{223}Ra et ^{224}Ra) s'avèrent très utiles pour étudier des processus physiques à l'échelle de quelques jours, comme par exemple, le temps de résidence d'eaux fluviales sur un plateau continental (Léon et al., 2022 ; Annexe A).

Les eaux côtières sont naturellement enrichies en isotopes du radium dits à courtes périodes radioactives (^{223}Ra et ^{224}Ra), principalement émis par la désorption des sédiments présents sur le plateau continental et des décharges d'eaux souterraines (Moore, 1987 ; Moore and Arnold,

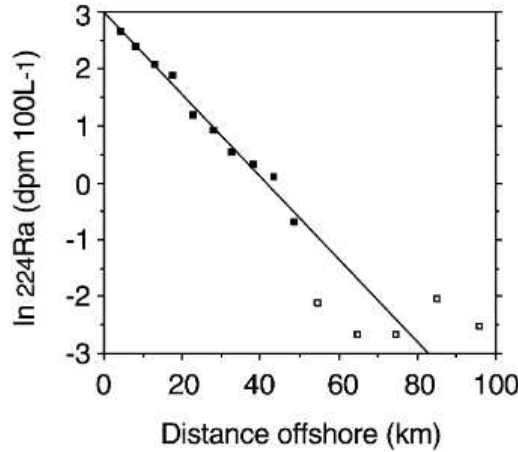


FIGURE 2.11 – Exemple de graphe représentant $\ln(^{224}\text{Ra})$ en fonction de la distance au large pour des échantillons collectés sur des sections côte-large effectuées sur la côte Est des États-Unis. La courbe de tendance est ici calculée sur les échantillons collectés à moins de 50 km de la côte. La pente est de $0,0724 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1} \text{ km}^{-1}$ avec un $R^2 = 0.986$; d'après (Moore, 2000b)

1996; Moore, 2006). Il est communément établi que une fois libérés dans la phase dissoute, ces isotopes ont disparu après un temps correspondant à 6 fois leur période radioactive (fig. 1.8). Ainsi, Moore (2000a), fut le premier à proposer un modèle 1D pour dériver des âges dits apparents des eaux présentes sur les marges continentales. En utilisant la loi de décroissance radioactive, les âges apparents peuvent être calculés suivant :

$$^{223}\text{Ra}_{\text{obs}} = ^{223}\text{Ra}_{\text{ini}} \times e^{-\lambda_{223}t} \quad (2.11)$$

Avec $^{223}\text{Ra}_{\text{ini}}$ la concentration initiale de ^{223}Ra dans l'eau au temps $t = 0$. En utilisant ce modèle on suppose :

1. Que la valeur initiale du ^{223}Ra (et du ^{224}Ra) à la source est unique et constante
2. Qu'il n'y a ni d'ajout, ni de perte de ^{223}Ra (et de ^{224}Ra) dissous après leur libération dans l'eau, à l'exception du mélange et de la décroissance radioactive
3. Que les eaux du large contiennent des quantités négligeables de ^{223}Ra (et de ^{224}Ra)

La normalisation d'une activité d'un isotope par l'activité d'un isotope d'un même élément ayant une plus grande période radioactive, permet de s'affranchir du phénomène de dilution du traceur. Ainsi, on peut en déduire l'équation suivante :

$$\left(\frac{^{224}\text{Ra}}{^{223}\text{Ra}}\right)_{\text{obs}} = \left(\frac{^{224}\text{Ra}}{^{223}\text{Ra}}\right)_{\text{ini}} \times e^{t(\lambda_{223} - \lambda_{224})} \quad (2.12)$$

L'âge apparent d'un échantillon peut donc s'écrire sous la forme :

$$t = \ln\left(\frac{\left(\frac{^{224}\text{Ra}}{^{223}\text{Ra}}\right)_{\text{ini}}}{\left(\frac{^{224}\text{Ra}}{^{223}\text{Ra}}\right)_{\text{obs}}}\right) \times \frac{1}{\lambda_{224} - \lambda_{223}} \quad (2.13)$$

On suppose alors que $(\frac{^{224}\text{Ra}}{^{223}\text{Ra}})_{ini}$ est unique et constant sur toute la durée de l'étude. De par leur courte période de demi-vie, le ^{223}Ra et ^{224}Ra sont produits continuellement alors que le ^{228}Ra et le ^{226}Ra sont régénérés sur des échelles de temps beaucoup plus grandes, et sont donc plus difficilement utilisables pour cette méthode. Cependant, il est parfois possible de normaliser par le ^{228}Ra pour des études de processus plus longs, de l'ordre de quelques mois. Dans ce cas, la décroissance du ^{228}Ra est alors négligée car la période de demi-vie du ^{228}Ra est très grande devant le temps du mélange par dilution des eaux côtières avec celles du large. En revanche, la concentration de ^{228}Ra au large ne peut être négligée (Moore, 1969) et doit donc être déduite des activités observées près des côtes ($^{228}\text{Ra}_{ex} = ^{228}\text{Ra}_{cotier} - ^{228}\text{Ra}_{large}$). On pourra alors utiliser l'équation suivante :

$$\left(\frac{^{223}\text{Ra}}{^{228}\text{Ra}_{ex}}\right)_{obs} = \left(\frac{^{223}\text{Ra}}{^{228}\text{Ra}_{ex}}\right)_{ini} \times e^{-\lambda_{223}t} \quad (2.14)$$

Comparaison de méthodes pour déterminer l'efficacité d'extraction des isotopes du radium et de l' ^{227}Ac sur les cartouches Mn

Contents

3.1	Introduction	56
3.2	Résumé en français	57
3.3	Comparison of methods to determine extraction efficiencies of Ra isotopes and ^{227}Ac from large volume seawater samples	58
3.4	Conclusion	71

Au cours de ce chapitre, nous nous intéresserons à la mesure des isotopes du radium et de l'actinium dans de grands volumes d'eau. L'objectif de ces recherches est de mieux quantifier l'efficacité d'extraction de ces radionucléides sur les cartouches Mn et de prodiguer des conseils quant à l'utilisation de ce coefficient. Cette étude est également cruciale pour construire un jeu de données de haute qualité qui sera étudié dans le chapitre 4. Pour l'étude présentée ci-après, j'ai préparé le matériel nécessaire en amont de la campagne SWINGS, participé à la collecte des échantillons, et préparé ces échantillons pour ensuite les analyser. J'ai ainsi pu interpréter les données et produire les figures de l'article et enfin, rédiger l'article publié dans Marine Chemistry (Léon et al., 2024).

3.1 Introduction

Comme vu en chapitre 1, les différentes périodes radioactives des isotopes du radium et du ^{227}Ac permettent d'étudier des processus chimiques et physiques dans l'océan à différentes échelles temporelles et spatiales (Nozaki, 1993; Annett et al., 2013; Charette et al., 2007; Geibert et al., 2002, 2008; Dulaiova et al., 2009; Sanial et al., 2014; van Beek et al., 2008; Le Roy et al., 2023; Levier et al., 2021). Or, les activités des isotopes du Ra et de l'Ac diminuent à mesure que l'on s'éloigne de leur source de par leur décroissance radioactive et leur dilution avec l'eau de mer. Puisque les isotopes du radium et de l'actinium proviennent essentiellement des sédiments profonds ou des marges continentales, et que le taux de mélange vertical de l'océan est beaucoup plus lent que la durée de vie moyenne du ^{223}Ra , du ^{224}Ra , du ^{227}Ac ou même du ^{228}Ra , seule une fraction de ces isotopes persiste dans les couches intermédiaires (Moore, 1969). Seul le ^{226}Ra , ayant une période radioactive de l'ordre de temps de la circulation océanique (~ 1000 ans), ne décroît pas aussi rapidement et s'accumule dans l'océan, le rendant de ce fait plus facilement détectable, même loin de sa source.

Dans l'océan ouvert, au milieu de la colonne d'eau, les concentrations de ^{223}Ra , du ^{224}Ra , du ^{227}Ac ou du ^{228}Ra sont donc souvent inférieures à la limite de détection (Charette et al., 2007; Sanial et al., 2015; van Beek et al., 2008) et leur analyse génère la collecte de grands volumes d'eau (plusieurs centaines de litres), ce qui est très consommateur de temps et limite fortement la résolution des profils de ces isotopes lors des campagnes en mer.

Afin d'extraire de manière efficace les radionucléides de l'eau de mer, celle-ci peut-être filtrée à travers :

1. des fibres acryliques imprégnées de MnO_2 (**fibres Mn**) à un débit inférieur à 1 L min^{-1} afin de s'assurer que 100 % du Ra et de l'Ac soit adsorbé sur les fibres Mn (Moore and Reid, 1973). Cependant, cette technique limite l'établissement de profils verticaux à haute résolution et est donc plus souvent appliquée pour l'analyse du ^{226}Ra présent en plus grande quantité dans l'océan.
2. des cartouches acryliques imprégnées de MnO_2 (**cartouches Mn**) montées sur des pompes *in-situ* (ISP) immergées pendant plusieurs heures pour permettre la filtration de centaines de litres d'eau de mer ($> 300 \text{ L}$; Charette and Moran, 1999; Livingston and Cochran, 1987; Mann and Casso, 1984). Cependant, le débit étant supérieur à la valeur maximale de 1 L min^{-1} , les radionucléides ne sont pas complètement adsorbés sur les cartouches Mn. Cette dernière méthode nécessite donc la quantification du

taux d'adsorption des radionucléides sur les cartouches Mn, appelé ci-après efficacité d'extraction. L'activité du radionucléide dans l'eau de mer est ensuite quantifiée en corrigeant l'efficacité d'extraction à l'activité observée dans la première cartouche. Toutefois, l'efficacité d'extraction peut varier en fonction des propriétés de la cartouche, du débit d'eau qui la traverse et éventuellement des conditions environnementales.

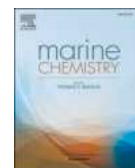
Dans cette étude, nous avons étudié les activités de Ra et de ^{227}Ac à deux stations de l'océan Austral pendant la campagne GEOTRACES GS02 (campagne SWINGS ; Station 14, 1388 m, 44°51.690 S, 36°10.460 E et Station 15, 1770 m, 44°51.178 S, 36°13.841 E). Pour ces deux stations, des bouteilles Niskin ont été déployées pour collecter des échantillons de ~ 12 L et des ISPs équipées de cartouches Mn pour filtrer de grands volumes d'eau de mer. Ce schéma d'échantillonnage nous permet de déterminer l'efficacité d'extraction du Ra soit en 1) comparant les activités ^{226}Ra déterminées dans les fibres de Mn avec celles déterminées dans les cartouches de Mn soit 2) en comparant les activités ^{226}Ra dans les deux cartouches de Mn placées en série dans les ISP. Dans cette étude, nous cherchons à fournir des informations i) sur la validité de la méthode basée sur l'utilisation de deux cartouches placées en série (parfois remise en question en raison des hypothèses associées à cette méthode) et ii) sur la meilleure façon de déterminer l'efficacité d'extraction du Ra. Par la suite, nous avons utilisé la deuxième méthode (deux cartouches Mn placées en série) pour déterminer l'efficacité d'extraction de ^{227}Ac , que nous avons comparée à l'efficacité d'extraction de Ra.

3.2 Résumé en français

Les isotopes du radium, autres que le ^{226}Ra , et le ^{227}Ac sont généralement présents en très faibles concentrations dans l'océan ouvert. L'analyse de ces isotopes nécessite donc la collecte de grands volumes d'eau de mer et l'utilisation d'instruments à haute sensibilité et à faible bruit de fond. Pour obtenir les grands volumes requis (~ 100 à 1000 litres), ces radionucléides sont généralement pré-concentrés sur des filtres de type cartouches imprégnées de MnO_2 (appelées cartouches Mn) déployés sur des pompes *in-situ* (ISP). Cette technique nécessite toutefois la détermination de l'efficacité d'extraction des cartouches Mn pour les radionucléides d'intérêt. Pour les isotopes Ra, nous avons utilisé deux méthodes afin d'estimer l'efficacité d'extraction de ces cartouches Mn pour deux stations situées sur la dorsale indienne sud-ouest dans l'océan Austral (Campagne SWINGS GEOTRACES GS02). La première méthode compare les activités ^{226}Ra observées sur les cartouches Mn aux activités déterminées sur les fibres Mn. Sur ces dernières, l'eau de mer a été filtrée à un débit $< 1 \text{ L min}^{-1}$ afin que l'intégralité du ^{226}Ra initialement présent dans l'eau de mer s'adsorbe sur les fibres Mn (méthode des fibres Mn). La seconde méthode consiste à comparer les activités ^{226}Ra déterminées sur chacune des deux cartouches Mn placées en série sur des pompes *in-situ* (méthode A-B). La deuxième méthode est également appliquée pour déterminer l'efficacité de l'extraction du ^{227}Ac , pour lequel le volume d'eau de mer passé sur la fibre Mn est insuffisant pour détecter l'activité de ^{227}Ac . Nous constatons une gamme relativement grande d'efficacités d'extraction de Ra et de ^{227}Ac dans l'ensemble des données (de 44,8 % à 99,6 % pour Ra, et de 23,7 % à 77,5 % pour ^{227}Ac). Les efficacités d'extraction de Ra déterminées par les deux méthodes sont relativement cohérentes (valeur moyenne de $79,2 \pm 10,3$ % pour Ra, $n = 13$, en utilisant

la méthode de la fibre Mn et une valeur moyenne de $63,9 \pm 12,5$ %, n=11, en utilisant la méthode A-B). Par conséquent, les activités ²²³Ra_{ex}, ²²⁴Ra_{ex} et ²²⁸Ra déterminées à partir des cartouches Mn en appliquant les deux efficacités d'extraction de Ra sont similaires. Dans l'ensemble, l'efficacité d'extraction de l'²²⁷Ac est inférieure à celle du Ra (valeur moyenne de $49,3 \pm 19,0$ % pour l'²²⁷Ac, n=10). Nous montrons également que l'efficacité d'extraction de l'²²⁷Ac peut être estimée à partir de l'efficacité d'extraction du Ra, ce qui permettrait l'utilisation d'une seule cartouche Mn. Enfin, nous recommandons de déterminer les efficacités d'extraction du Ra et de l'²²⁷Ac dans chaque cartouche Mn individuellement, plutôt que d'appliquer une efficacité d'extraction moyenne identiquement à toutes les cartouches Mn, étant donné qu'une variabilité significative des efficacités d'extraction a été observée entre les différentes cartouches Mn.

3.3 Comparison of methods to determine extraction efficiencies of Ra isotopes and ²²⁷Ac from large volume seawater samples



Comparison of methods to determine extraction efficiencies of Ra isotopes and ^{227}Ac from large volume seawater samples

Morgane Léon^{a,*}, Pieter van Beek^a, Virginie Sanial^b, Marc Souhaut^a, Paul Henderson^c, Matthew A. Charette^c

^a Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS), Université de Toulouse, CNES/CNRS/IRD/Université Toulouse III Paul Sabatier, Toulouse, France

^b Université de Toulon, Aix Marseille Univ., CNRS, IRD, MIO, Toulon, France

^c Department of Marine Chemistry and Geochemistry, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA 02543, USA

ARTICLE INFO

Keywords:

Radium
Actinium-227
Extraction efficiency
Methodology
Ocean
Tracers

ABSTRACT

Radium isotopes, other than ^{226}Ra , and ^{227}Ac are typically present at low activities in the open ocean. The analysis of these isotopes thus requires the collection of large volumes of seawater and high sensitivity, low background instruments. To obtain the required large volumes (hundreds to thousands of liters), these radionuclides are typically preconcentrated on cartridge-style filters impregnated with MnO_2 (Mn-cartridges) deployed on in-situ pumps. This technique, however, requires the determination of the extraction efficiency of the Mn-cartridges for the radionuclides of interest. For Ra isotopes, we used two methods to estimate the extraction efficiency of these Mn-cartridges at two stations on the South-West Indian Ridge in the Southern Ocean (GEOTRACES GS02). Method (1) compares the ^{226}Ra activities recovered on the Mn-cartridges versus the activities determined in Mn-fibers, through which seawater was passed at a flow rate $< 1 \text{ L min}^{-1}$ to quantitatively sorb Ra (Mn-fiber method) while method (2) combines the ^{226}Ra activities determined from two Mn-cartridges placed in series on in-situ pumps (A-B method). The second method is also applied to determine the ^{227}Ac extraction efficiency. We find a relatively wide-range of Ra and ^{227}Ac extraction efficiencies across the dataset (from 44.8% to 99.6% for Ra, and from 23.7% to 77.5% for ^{227}Ac). Overall, the yield of ^{227}Ac extraction is lower than that of Ra (mean value of $49.3 \pm 19.0\%$ for ^{227}Ac , $n = 10$, mean value of $79.2 \pm 10.3\%$ for Ra, $n = 13$, using the Mn-fiber method; and a mean value of $63.9 \pm 12.5\%$, $n = 11$ using the A-B method). Our dataset suggests that the Ra extraction efficiencies using either the A-B method or the Mn-fiber method are in relatively good agreement. Consequently, the $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$, $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and ^{228}Ra activities determined from the Mn-cartridges by applying the two Ra extraction yields are similar. We also show that the ^{227}Ac extraction efficiency can be estimated from the Ra extraction efficiency allowing the use of a single Mn-cartridge. Finally, we recommend to determine the Ra and ^{227}Ac extraction efficiencies in each individual Mn-cartridge, rather than applying a single extraction efficiency to all the Mn-cartridges, since a significant variability in the extraction efficiencies was observed between the different Mn-cartridges.

1. Introduction

Radium (Ra) has four naturally occurring isotopes (^{224}Ra , $t_{1/2}$: 3.66 d; ^{223}Ra , $t_{1/2}$: 11.4 d; ^{228}Ra , $t_{1/2}$: 5.75 y; ^{226}Ra , $t_{1/2}$: 1600 y) continuously produced by radioactive decay of thorium (Th) isotope parents (^{228}Th , ^{227}Th , ^{232}Th , ^{230}Th , respectively) in the uranium–thorium decay series. While Th isotopes are strongly reactive to particles and preferentially adsorb onto mineral surfaces in marine systems (Cochran,

1982), Ra is easily released from surfaces or particles due to the high ionic strength and is therefore mostly found in the dissolved phase (Elsinger and Moore, 1980; Ku and Lin, 1976; Li and Chan, 1979; Moore, 1987). As Th and U are mainly present in soils, sediments and rocks, Ra isotopes in marine environment find their main source from diffusion from deep-sea sediments and continental shelves (Ku and Lin, 1976; Moore, 1969). Their concentrations in the ocean are thus widely dependent on the U and Th content in these sources.

* Corresponding author.

E-mail address: morgane.leon@univ-tlse3.fr (M. Léon).

<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2023.104328>

Received 12 June 2023; Received in revised form 10 October 2023; Accepted 13 October 2023

Available online 19 October 2023

0304-4203/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

Chapitre 3. Comparaison de méthodes pour déterminer l'efficacité d'extraction des isotopes du radium et de l'²²⁷Ac sur les cartouches Mn

M. Léon et al.

Marine Chemistry 258 (2024) 104328

The different half-lives of the Ra isotopes allow us to study chemical and physical processes in the ocean on different temporal and spatial scales (Annett et al., 2013; Charette et al., 2007; Dulaiova et al., 2009; Sanial et al., 2014; van Beek et al., 2008). Because of its relatively long half-life, ²²⁶Ra is the most abundant Ra isotope with a total inventory in the oceans of about $4.78 \pm 0.27 \times 10^{18}$ Bq (IAEA, 1988; Hanfland, 2002; Neff, 2002) and is a historical tracer of water masses used to study the global scale deep ocean circulation (Broecker et al., 1967, 1976; Charette et al., 2016; Chung, 1987; Chung and Craig, 1980; Inoue et al., 2022; Ku et al., 1980; Ku and Lin, 1976; Le Roy et al., 2018). With a shorter half-life, ²²⁸Ra is preferentially used as a tracer to study meso-scale and coastal processes at a time scale of years such as horizontal mixing between the continental shelves and the open ocean (Kaufman et al., 1973; Kipp et al., 2018a; Knauss et al., 1978; Sanial et al., 2018; Yamada and Nozaki, 1986), river inputs (Moore and Krest, 2004; Vieira et al., 2020), vertical mixing (Charette et al., 2007; van Beek et al., 2008), Submarine Groundwater Discharge (SGD; Kim et al., 2005; Li et al., 1980; Moore et al., 2008a; Rodellas et al., 2017) or hydrothermal vents (Kadko, 1996; Kadko et al., 2007; Kadko and Butterfield, 1998; Kadko and Moore, 1988; Kipp et al., 2018b; Léon et al., *in press*). On the other hand, ²²⁷Th (direct daughter of ²²⁷Ac) and ²²⁸Th (daughter of ²²⁸Ra) are particle reactive (Cochran, 1982) and release ²²³Ra and ²²⁴Ra, respectively, in the dissolved phase by radioactive decay. With half-lives in the order of days, ²²³Ra and ²²⁴Ra are used to study coastal processes on the timescale of days or weeks, including the quantification of SGD fluxes (Bejannin et al., 2017; Garcia-Orellana et al., 2021; Tamborski et al., 2017), flushing rates in estuaries and above continental shelves (Léon et al., 2022; Moore and Krest, 2004) and horizontal or vertical mixing coefficients (Charette et al., 2007; Koch-Larrouy et al., 2015; Léon et al., *in press*). Aside from ²²⁶Ra, which has a long half-life relative to ocean overturning timescales, Ra isotope activities generally decrease with increasing distance from their source due to mixing with seawater and radioactive decay. As such, intermediate waters tend to have lower activities of Ra isotopes than surface or bottom waters. Because the vertical mixing rate of the ocean is much slower than the mean life of ²²³Ra, ²²⁴Ra or even ²²⁸Ra, little of the Ra isotopes can penetrate into the intermediate ocean (Moore, 1969) with the exception of regions impacted by hydrothermal vents (Kadko, 1996; Kadko et al., 2007; Kadko and Butterfield, 1998; Kadko and Moore, 1988; Kipp et al., 2018b; Léon et al., *in press*). Their concentrations are thus often below the detection limit in the mid water column away from the ocean boundaries (Charette et al., 2007; Sanial et al., 2015; van Beek et al., 2008). In seawater, activities of Ra isotopes usually range from ca. 0.1 to several tens of disintegrations per minute (dpm) per 100 kg of seawater.

The ²²⁷Ac isotope ($t_{1/2}$: 21.8 years) is part of the ²³⁵U radioactive series ($t_{1/2}$: 7.04×10^8 years). Due to its very long residence time in the oceans (~0.5 Ma; Ku et al., 1977), ²³⁵U is uniformly distributed in the oceans (Weyer et al., 2008) leading to a constant production of ²³¹Pa ($t_{1/2}$: 32 760 years) by radioactive decay of ²³⁵U in the water column. ²³¹Pa is preferentially scavenged onto particles and accumulates in sediments (Anderson et al., 1983). It decays into ²²⁷Ac which is more soluble than its parents (Nozaki, 1993); it is thus partially released into the dissolved phase and then redistributed in the deepest part of the water column by mixing and transport. ²²⁷Ac is thus mainly produced in deep waters and Nozaki (1984) was the first to propose ²²⁷Ac as a deep-sea tracer. Since then, it has been used to trace deep ocean circulation on a basin scale (~100 years timescale) to quantify vertical eddy diffusivity coefficients (Geibert et al., 2002; Koch-Larrouy et al., 2015; Le Roy et al., 2023; Nozaki, 1984), to estimate upwelling rates (Geibert et al., 2002) or to trace hydrothermal system (Kipp et al., 2015; Moore et al., 2008b). Despite its recognized interest, research about ²²⁷Ac remains difficult due to the low concentrations in the ocean. Geibert et al. (2008) thus estimated the total oceanic inventory of ²²⁷Ac to be 37 mol, which is equivalent to about 8.4 kg (2.25×10^{16} Bq). Relatively few studies using ²²⁷Ac are thus reported (Dulaiova et al., 2013; Geibert et al., 2008, 2002; Geibert and Vöge, 2008; Kipp et al., 2015; Koch-Larrouy et al., 2015; Le

Roy et al., 2023, 2019; Levier et al., 2021; Nozaki, 1993, 1984; Shaw and Moore, 2002).

The analysis of Ra and ²²⁷Ac isotopes in the ocean therefore requires the collection of large volumes of water (several hundred liters) followed by an extraction method. The need to preconcentrate large volumes of seawater has historically greatly limited the number of samples for Ra and Ac isotopes in the open ocean. The extraction of these radionuclides could be done either through coprecipitation of radium with barium sulfates (Gordon and Rowley, 1957), or through Fe or Mn hydroxide coprecipitation (Geibert and Vöge, 2008) or through sorption onto a media impregnated with MnO₂ (Shaw and Moore, 2002). Filtration through a media impregnated with MnO₂ is less constraining to set up and limit chemistry steps. Commonly, seawater is filtered through i) acrylic fibers impregnated with MnO₂ (Mn-fibers) at a flow rate below 1 L min⁻¹ to ensure that 100% of Ra and Ac are sorbed onto Mn-fibers (Moore and Reid, 1973) or through ii) acrylic cartridges impregnated with MnO₂ (Mn-cartridges) mounted on In-Situ Pumps (ISP) immersed for several hours to allow the filtration of hundreds of liters of seawater (Charette and Moran, 1999; Livingston and Cochran, 1987; Mann and Casso, 1984). On the one hand, the filtration of seawater through the Mn-fibers leads to a maximal extraction efficiency of the radionuclides but requires large volumes of water to be brought on board, usually using Niskin bottles mounted on a CTD rosette or a surface pump for upper water column sampling. This technique usually prevents from building vertical profiles with a high resolution and has thus often been applied for the analysis of ²²⁶Ra (and sometimes ²²⁸Ra) that can be conducted on relatively small volumes of seawater (~10–20 L). On the other hand, the use of ISP allows the filtration of large volumes of water (> 300 L) but the flow rate is higher than the maximum value of 1 L min⁻¹ that was shown to quantitatively sorb Ra from seawater. This latter method thus requires the quantification of the Ra extraction efficiency. To do so, one possibility is to mount a Niskin bottle above the ISP to compare the ²²⁶Ra activity determined from the Niskin bottle (via Mn-fiber media) versus the activity determined from the ISP (via Mn-cartridge media) in a same cast (Charette et al., 2015). As the isotopes of a same element have identical chemical properties, the ²²⁶Ra extraction efficiency can be applied to all Ra isotopes in a given sample. Livingston and Cochran (1987) developed another method to quantify radionuclides in open ocean waters by positioning two cartridges in series in ISP. The extraction efficiency of the radionuclides such as Ra and Ac is thus achieved by comparing the activities determined on the two cartridges. The radionuclide activity in seawater is subsequently quantified by applying the efficiency to the activity observed in the first cartridge. However, extraction efficiency can vary with the cartridge properties, the water flow rate passing through the cartridge, and also potentially with environmental conditions.

In this study, we investigated the Ra and ²²⁷Ac activities at two stations located in the Southern Ocean and visited during the GEO-TRACES GS02 cruise (SWINGS cruise). At these two stations, we deployed Niskin bottles to collect ~12 L samples and ISP equipped with two Mn-cartridges placed in series to filter in-situ large volumes of seawater. This sampling scheme allows us to determine the yield of Ra extraction either by 1) comparing the ²²⁶Ra activities determined in Mn-fibers with the ones determined in the first Mn-cartridge and (2) comparing the ²²⁶Ra activities in the two Mn-cartridges in ISP. We therefore aimed to provide information 1) on the validity of the method based on the use of two cartridges placed in series that may sometimes be questioned due to the assumptions associated with this method and 2) on the best way to determine the Ra extraction efficiency. Subsequently, we used the second method (Mn-cartridges placed in series) to determine the extraction efficiency of ²²⁷Ac, that we compared to the Ra extraction efficiency. Such comparison exercise has rarely been done because usually one single method is used for a dedicated cruise due to large seawater volumes needed and subsequent long analytical measurements to quantify the low concentrations of Ra isotopes and ²²⁷Ac in the open ocean.

3.3. Comparison of methods to determine extraction efficiencies of Ra isotopes and ^{227}Ac from large volume seawater samples

61

M. Léon et al.

Marine Chemistry 258 (2024) 104328

2. Material and methods

2.1. Study area

The samples were collected at two stations located above the South West Indian Ridge (SWIR) in the Southern Ocean during the GEOTRACES GS02 cruise, which took place on the R/V *Marion Dufresne* between South Africa and Heard Island (January–March 2021). Along the section, these two stations (Station 14, 1388 m, 44°51.690 S, 36°10.460 E; Station 15, 1770 m, 44°51.178 S, 36°13.841 E; Fig. 1) were suspected to be under the influence of hydrothermal vents (Léon et al., subm.; Baudet et al., subm.).

2.2. Sampling method

First, water samples were collected using Niskin bottles mounted on a rosette and deployed at the same depths as the ISPs. These samples were designed to collect dissolved ^{226}Ra , which displays higher activities in seawater than ^{223}Ra , ^{224}Ra and ^{228}Ra , and can be analyzed in relatively small volumes (~12 L). Seawater from Niskin bottles were then passed by gravity through 10 g of MnO_2 impregnated acrylic fibers (Mn-fibers) placed into two small cartridges in series. The Mn-fibers were bought already impregnated to Scientific Computer Instruments and were “fluffed” to occupy the entire volume of the cartridges (Charette et al., 2012). The flow rate was set to 200 mL min⁻¹ to quantitatively adsorb Ra isotopes (Moore and Reid, 1973). Between 11.2 and 21.8 L of seawater were collected per sample (Table 1). The Mn-fibers were then placed into plastic bags and rinsed three times with Ra-free water, to remove salt from seawater.

Second, Mn-cartridges were impregnated in the laboratory with MnO_2 using the following protocol derived from (Henderson et al., 2013). CUNO acrylic cartridges were cut to obtain cartridges of about 77 ± 4 mm. After being dusted with compressed air, they were immersed in Ra free water for a minimum of 48 h at room conditions (temperature of 20 ± 2 °C and relative hygrometry of 60 ± 10%) in order to promote the future adsorption of manganese on the cartridges. The cartridges were then placed individually under vacuum in anti-permeation bags (SOR-EVAC ©; 80 µm thick gasproof) containing 200 mL of saturated KMnO_4 solution (0.5 M) for 24 to 48 h at room conditions to make the solution penetrate to the core of the cartridge. The cartridges were then immersed in 3 successive tanks of Ra free water before being individually rinsed to ensure that all the excess KMnO_4 was washed out. The so-

called Mn-cartridges were then stored individually in plastic bags under vacuum and in the dark until use. These Mn-cartridges were then mounted on McLane ISP to preconcentrate in-situ dissolved Ra isotopes and ^{227}Ac from large volumes of seawater at different depths in the water column. A spring was placed under the Mn-cartridges into the ISP cartridge holder, in order to minimize seawater bypassing through the Mn-cartridge, especially at great depth where high pressure may reduce the size of the Mn-cartridges. Prior to passing through the Mn-cartridges, seawater was filtered through Supor (0.8 µm pore size) or QMA (Whatman© 1 µm pore size) filters mounted on the ISPs. Eight ISPs were deployed at station 14 and six ISPs were deployed at station 15. The pumping duration was set for 3 h which allow to filter between 427 and 677 L of seawater (with a mean flow rate ranging from 2.3 up to 3.7 L min⁻¹; Table 1). The sampling resolution was increased near the sea-floor because these samples were designed to trace the presence of a hydrothermal activity in the area. The yield of Ra fixation is unknown because the flow rate of seawater that passed through the Mn-cartridges is greater than the 1 L min⁻¹ recommended to get a yield of 100%. Except for the three shallowest pumps at station 14 (50 m, 200 m, 900 m), two Mn-cartridges were mounted in series at each depth (A Mn-cartridge followed by a B Mn-cartridge), to provide information on the yield of Ra and ^{227}Ac fixation using the A-B method described in Section 2.4 (Baskaran et al., 1993; Bourquin et al., 2008; Le Roy et al., 2019; Livingston and Cochran, 1987; Mann and Casso, 1984; van der Loeff and Moore, 1999). Each Mn-cartridges were rinsed with Ra-free water for ca. 10 min to remove salt from seawater. To do so, the Mn-cartridge holders were connected to two small cartridges placed in series, filled with Mn-fibers and themselves connected to the tap of the boat.

2.3. Analytical methods

2.3.1. Analysis of ^{223}Ra , ^{224}Ra and ^{227}Ac using RaDeCCs

The Mn-cartridges and Mn-fibers were analyzed using four Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC, Scientific Computer Instruments, USA) systems. RaDeCCs display a very low background and are thus optimal equipment to quantify low seawater Ra and ^{227}Ac activities. Background measurements were regularly conducted on board and later in the laboratory. Background corrections were made considering the value determined at the same period as the sample counting. The RaDeCCs were calibrated using Mn-cartridges and Mn-fibers impregnated with ^{232}Th standards. Efficiencies for ^{219}Rn channel (used to quantify ^{223}Ra and ^{227}Ac activities) were estimated following calculations presented by Moore and Cai (2013).

Each sample was analyzed for 6 to 24 h with the RaDeCC system being flushed every 3 h with air for 5 to 10 min before reintroducing helium. As ^{224}Ra and ^{223}Ra have short half-lives, they were measured on board within a few hours of sample collection to obtain the total ^{224}Ra ($^{224}\text{Ra}_{\text{tot}}$) and ^{223}Ra ($^{223}\text{Ra}_{\text{tot}}$) activities. A second measurement was conducted 21 days after sampling to determine the ^{224}Ra supported by ^{228}Th in the samples. Excess ^{224}Ra ($^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$) was determined by subtracting the supported activities from the $^{224}\text{Ra}_{\text{tot}}$ activities. A third counting was performed approximately 90 days after sample collection to quantify the ^{223}Ra supported by ^{227}Ac . The supported activities were subtracted from the $^{223}\text{Ra}_{\text{tot}}$ activities to determine excess ^{223}Ra activities ($^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$). Therefore, the activities reported for short-lived Ra isotopes are $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$. Error propagation calculations were conducted based on Garcia-Solsona et al. (2008).

To quantify ^{227}Ac activities on A Mn-cartridges, a total of 65 measurements ranging from 6 to 25 h, flushed every 3 h, were performed to study the associated errors (1 triplicate, 3 quadruplicates and 10 quintuplets; Fig. 2). Thus, the external precision is associated with the standard deviation (1SD) of the replicate measurements of a given sample, while the internal precision is defined as the uncertainty calculated by error propagation according to Garcia-Solsona et al. (2008). Internal precisions are <0.059 dpm (1 SD) and the relative standard deviation (RSD) range from 20.1% to 44.3% with an average of

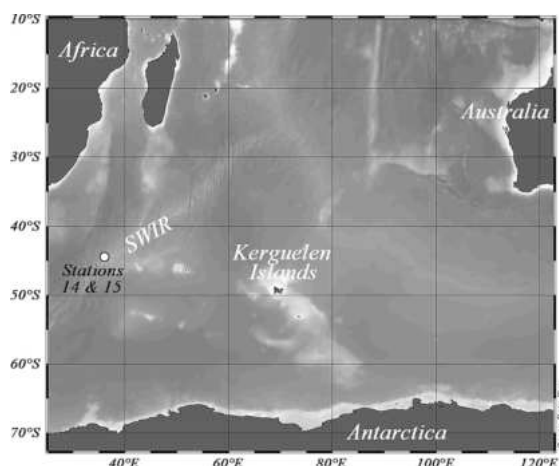


Fig. 1. Map indicating the location of the stations 14 and 15 (open circle) investigated over the South West Indian Ridge in the Indian sector of the Southern Ocean.

Chapitre 3. Comparaison de méthodes pour déterminer l'efficacité d'extraction des isotopes du radium et de l'²²⁷Ac sur les cartouches Mn

M. Léon et al. Marine Chemistry 258 (2024) 104328

Table 1
²²⁶Ra activities (in dpm 100 L⁻¹) determined in Mn-fibers and in A and B Mn-cartridges; the extraction efficiencies E₁ (Ra) (derived from Eq. (1)) and E₂ (Ra) (derived from Eq. (5)) determined for each depth are also reported. No data were available (n.a.) at 700 m at station 15 (Mn-fibers) and at 50, 210, 900 m depth at station 14 (Mn-cartridges).

Station	Depth (m)	Volume (L)	²²⁶ Ra			Volume	²²⁶ Ra			²²⁶ Ra			Extraction efficiency					
			Mn-fibers				A Mn-cartridge			B Mn-cartridge			E ₁		E ₂			
			(dpm 100 L ⁻¹)				(L)	(dpm 100 L ⁻¹)			(dpm 100 L ⁻¹)			(%)		(%)		
14	50	11.6	11.1	±	0.3	427	10.5	±	0.13	n.a.		94.5	±	2.8		n.a.		
	210	12.4	13.2	±	0.2	601	11.2	±	0.12	n.a.		84.8	±	1.7		n.a.		
	900	12.4	15.3	±	0.6	615	11.2	±	0.07	n.a.		73.5	±	3.1		n.a.		
	1000	11.6	17.3	±	0.8	528	10.7	±	0.12	5.5	±	0.08	61.8	±	3.1	48.1	±	0.9
	1100	11.5	15.5	±	0.4	548	13.4	±	0.14	4.7	±	0.08	86.8	±	2.5	65.4	±	1.2
	1160	11.6	14.2	±	0.7	584	11.0	±	0.12	6.1	±	0.08	77.4	±	3.7	44.8	±	0.8
	1200	11.7	16.8	±	0.2	674	11.8	±	0.12	4.6	±	0.07	70.5	±	1.0	61.3	±	1.1
	1260	11.6	15.5	±	0.3	646	11.2	±	0.11	5.1	±	0.08	72.1	±	1.7	54.5	±	1.0
15	700		n.a.			532	10.6	±	0.12	3.9	±	0.07	n.a.			62.9	±	1.3
	1160	10.9	15.8	±	0.4	579	15.8	±	0.15	2.2	±	0.05	99.6	±	2.5	86.3	±	2.2
	1200	11.3	16.6	±	0.3	503	13.1	±	0.14	4.4	±	0.08	79.3	±	1.8	66.7	±	1.3
	1260	11.1	17.5	±	0.9	665	14.2	±	0.14	4.0	±	0.06	81.2	±	4.4	71.6	±	1.3
	1370	11	16.2	±	0.3	677	12.1	±	0.12	4.6	±	0.07	74.9	±	1.7	61.7	±	1.1
	1690	10.9	17.4	±	0.3	630	12.8	±	0.13	2.6	±	0.05	73.4	±	1.5	79.5	±	1.6
												Mean	79.2	±	10.3	63.9	±	12.4

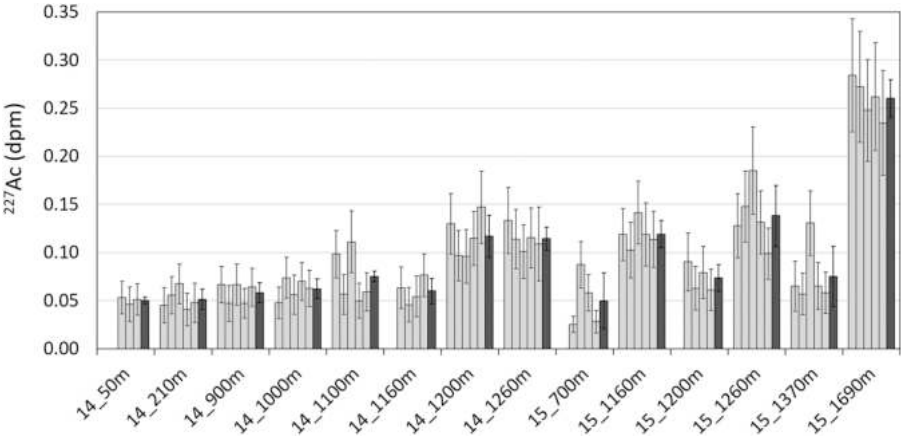


Fig. 2. Repeatability of ²²⁷Ac activities, in dpm, for the A Mn-cartridges (light grey bars). Dark grey bars show the mean values of these activities with the standard deviation of the mean (1SD). The sample IDs are listed on the x-axis as follows “Station Number_depth”.

30.9%. As a comparison, the external precision of these replicates is <0.032 dpm (1SD) and the RSD range from 2.1% to 58.6%, with a weighted average of 17.4% (weights of 3 for triplicates, 4 for quadruplets, and 5 for quintuplets). With the exception of one sample (15_700m in Fig. 2), all measurements have an internal precision larger than the weighted average of external precision. This suggests that the uncertainties calculated by propagation (Garcia-Solsona et al., 2008) are likely overestimated. Therefore, we prefer to report the external precision rather than the internal precision.

2.3.2. Analysis of ²²⁶Ra and ²²⁸Ra using gamma spectrometers

Following RaDeCC counting, Mn-cartridges were ashed at 450 °C for 15 to 20 min to reduce their volume, and let to cool down under a ventilated hood. The ashes were then placed in plastic tubes that were sealed with epoxy resin to prevent any loss of ²²²Rn. Mn-fibers were directly pressed and placed into plastic tubes. These tubes were also sealed with epoxy resin to prevent any loss of ²²²Rn. The samples were left at least 3 weeks before analysis to reach secular equilibrium between ²²⁶Ra and its daughters. The samples were analyzed using a SAGE-Well (MIRION-CANBERRA) germanium gamma spectrometer at the LAFARA laboratory in the French Pyrénées (van Beek et al., 2013) to determine

the ²²⁶Ra and ²²⁸Ra activities. The detector has a volume of 450 cm³ and a well diameter of 32 mm. It is located underground below 85 m of rock to protect it from cosmic radiation, thus providing a very low background. Due to the low activity levels in the samples, both Mn-cartridges and Mn-fibers were analyzed for at least 4 days. The detector was calibrated using standards provided by IAEA (RGU1 and RGTH1). ²²⁶Ra was determined using ²¹⁴Pb peaks (294 keV and 352 keV) and ²¹⁴Bi peak (609 keV); ²²⁸Ra was determined using ²²⁸Ac peaks (338 keV, 911 keV and 969 keV). The uncertainties reported for the ²²⁶Ra activities include counting statistics and uncertainty on the detection efficiencies (1SD).

2.3.3. Analysis of ²²⁶Ra using ²²²Rn-emanation technique

The Mn-fibers (~12 L samples) were analyzed for ²²⁶Ra using the ²²²Rn emanation technique at WHOI, USA. The method involves an extraction line for ²²²Rn (daughter of ²²⁶Ra, half-life: 3.8 days) followed by the use a scintillation cell and alpha counter analysis (Key et al., 1979a,b). First, the Mn-fibers were placed in PVC cartridges (Peterson et al., 2009) and flushed with helium. The cartridges were then sealed and held for at least 5 days to allow for radioactive growth of ²²²Rn. The ²²²Rn was then flushed out and cryo-trapped in a copper tube cooled with liquid nitrogen. After 15 min of ²²²Rn accumulation in the copper

3.3. Comparison of methods to determine extraction efficiencies of Ra isotopes and ^{227}Ac from large volume seawater samples

63

M. Léon et al.

Marine Chemistry 258 (2024) 104328

tube, the ^{222}Rn was freed by heating the copper tube and further transferred into a Lucas cell by a helium flow. The Lucas cell was then placed into an alpha detector where it is counted from 3 to 6 h. The counting system used for the cells is model AC/DC-DRC-MK 10-2. Uncertainties reported for ^{226}Ra include counting statistics and uncertainty on the detection efficiencies (1SD).

2.4. Extraction efficiencies of the Mn-cartridges

2.4.1. Mn-fiber method

The first method to quantify the Ra extraction efficiency of the Mn-cartridges is to compare the ^{226}Ra activities determined in the Mn-fibers (~12 L from Niskin bottles) using the ^{222}Rn emanation technique to the ^{226}Ra activity determined in the A Mn-cartridges (ISP) by gamma spectrometry. The Ra extraction efficiency of Mn-cartridges E_1 (Ra), can then be determined as follows:

$$E_1(\text{Ra}) = \frac{\text{Act}_A}{\text{Act}_{\text{Mn-fiber}}} \quad (1)$$

where Act_A and $\text{Act}_{\text{Mn-fiber}}$ are the ^{226}Ra activities (dpm 100 L⁻¹) determined in the A Mn-cartridge and Mn-fiber, respectively (the volume considered here being the volume that passed onto the Mn-cartridge or the Mn-fiber, respectively). This efficiency can then be used to correct the activities determined in the Mn-cartridges for any of the other Ra isotopes that cannot be measured on small seawater volumes. The activity (dpm 100 L⁻¹) of any Ra isotope in seawater (Act_{SW}) can thus be determined using the following equation:

$$\text{Act}_{\text{SW}} = \frac{\text{Act}_A}{E_1(\text{Ra})} \quad (2)$$

Note that in this study, the Niskin bottles and the ISPs were not deployed at the same time. We cannot exclude any temporal or spatial variability between the two samples, which may impact the estimate of the extraction efficiency. To prevent this potential bias, a Niskin bottle may be mounted directly above the ISP, so that the comparison between the two samples is more efficient (Charette et al., 2015).

2.4.2. A-B method

The second method to determine the Ra extraction efficiency (and potentially of other radionuclides such as Th and Ac) onto Mn-cartridges is based on the comparison of radionuclides activities from the two cartridges placed in series (A Mn-cartridge followed by B Mn-cartridge) mounted on the ISP (A-B method). This method was used in the past to quantify the activity of various radionuclides in the ocean (Fig. 3).

In this case, seawater with a given activity (Act_{SW} , dpm 100 L⁻¹) first passes through the A Mn-cartridge. The activity on the A Mn-cartridge can thus be expressed as:

$$\text{Act}_A = \text{Act}_{\text{SW}} \times E_A \quad (3)$$

where Act_A is the activity (dpm 100 L⁻¹) retained onto the A Mn-cartridge and E_A the extraction efficiency of the A Mn-cartridge. The seawater leaving the A Mn-cartridge – with an activity equal to Act_{SW} minus Act_A – then passes through the B Mn-cartridge and exits the system with an activity equal to Act_{SW} minus that absorbed onto the two Mn-cartridges consecutively ($\text{Act}_{\text{SW}} - \text{Act}_A - \text{Act}_B$; Fig. 3). The activity of the B Mn-cartridge (Act_B , dpm 100 L⁻¹) is thus:

$$\text{Act}_B = (\text{Act}_{\text{SW}} - \text{Act}_A) \times E_B \quad (4)$$

where E_B is the extraction efficiency of the B Mn-cartridge. Assuming that the extraction efficiency for the A and B Mn-cartridges is the same ($E_A = E_B$), the extraction efficiency (E_2) for a given pair of Mn-cartridges can be determined as follows:

$$E_2 = 1 - \frac{\text{Act}_B}{\text{Act}_A} \quad (5)$$

In this study, E_2 (Ra) and E_2 (^{227}Ac) refer to Ra and ^{227}Ac extraction efficiencies, respectively, estimated by this A-B method. Note that in case the first Mn-cartridge becomes saturated with a radionuclide, the two cartridges may not behave similarly and the extraction efficiency may be distorted. However, the experience has shown the radionuclide sorption capacity of Mn-cartridges is maintained after passing up to several thousand of liters of seawater through them (Baskaran et al., 1993; Charette et al., 2007; Charette and Moran, 1999). The radionuclide activity (dpm 100 L⁻¹) in the water is then calculated with the following equation:

$$\text{Act}_{\text{SW}} = \frac{\text{Act}_A}{E_2} \quad (6)$$

Kemnitz (2018) has developed an alternative method which involves correcting the activity measured on the cartridges by taking into account the activity that is not retained by any of the two cartridges using the relationship:

$$\text{Act}_{\text{SW}} = \frac{\text{Act}_A + \text{Act}_B}{1 - f_{\text{miss}}} \quad (7)$$

where f_{miss} is the activity missed by both cartridges and equal to $(1 - E)^2$, where $(1 - E)$ is the fraction missed by one Mn-cartridge. This correction method will also be used in the following as a comparison.

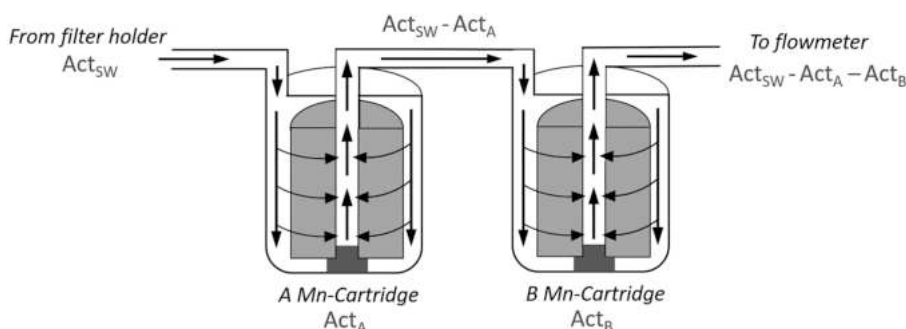


Fig. 3. Cross-section of the two Mn-cartridges placed in series on in situ pumps. The shaded zones represent the Mn-cartridges placed within the Mn-cartridges holder. Arrows indicate the seawater flow passing through the Mn-cartridges. Act_A , Act_B and Act_{SW} are the radionuclide activities (dpm 100 L⁻¹) determined in the A Mn-cartridge, B Mn-cartridge and ambient seawater, respectively (the volume considered here being the volume that passed onto the Mn-cartridges).

Chapitre 3. Comparaison de méthodes pour déterminer l'efficacité d'extraction des isotopes du radium et de l'²²⁷Ac sur les cartouches Mn

M. Léon et al.

Marine Chemistry 258 (2024) 104328

3. Results

3.1. Ra extraction efficiency

3.1.1. Mn-fiber method

The ²²⁶Ra activities determined in A Mn-cartridges and in Mn-fibers are shown in Fig. 4. The ²²⁶Ra activities in Mn-fibers are invariably higher than those in the Mn-cartridges because the Mn-fibers quantitatively extract Ra (Moore and Reid, 1973). The Ra extraction efficiency - E_1 (Ra) - of the Mn-cartridges can be estimated for each sample by using Eq. (1) (Table 1). The extraction efficiencies thus range from 61.8% to 99.6% with an average of $79.2 \pm 10.3\%$, where the associated error of the mean extraction efficiency is the standard deviation (1SD, $n = 13$; Table 1; Fig. 4). The uncertainty of each extraction efficiencies was estimated by propagation of the uncertainties associated with the ²²⁶Ra activities (1SD) of each Mn-cartridge and Mn-fiber (Table 1). As a comparison, using the same method, Charette et al. (2015) estimated Ra extraction efficiencies of about $52 \pm 22\%$ at an average flow rate of ~ 6 L min⁻¹. Using Mn-cartridges manufactured by the same protocol as in Charette et al. (2015), Sanial et al. (2018) noted that the addition of a spring in the cartridge holder resulted in a better radium extraction efficiency of $66 \pm 16\%$ at a flow rate ~ 6 L min⁻¹. The use of springs has likely contributed to the improvement of the extraction efficiency. As a consequence, the standard deviation of the mean extraction efficiency has also decreased, which may point to an improved reproducibility of the process. Le Roy et al. (2019) reported an average of $60 \pm 16\%$ (1SD, $n = 15$) at flow rate ranging from 3 to 6 L min⁻¹. We also note that the relatively low associated standard deviation may suggest a good reproducibility of the Mn impregnation on cartridges. McLane ISP with slightly lower flow rates were used during the SWINGS cruise (ranging from 2.4 up to 3.8 L min⁻¹ with a mean flow rate of 3.3 L min⁻¹) when compared to other studies which may have improved the extraction efficiency onto the Mn-cartridges (Charette and Moran, 1999; Henderson et al., 2013). The variability of the extraction efficiencies observed in the different studies may thus be related to differences in the average flow rate and potentially also to different Mn-cartridge properties (composition -polypropylene or acrylic, size or degree of MnO₂ impregnation). Possible causes explaining the variability of the extraction efficiencies from one Mn-cartridge to the other will be discussed below (Section 4.2.).

3.1.2. A-B method

The ²²⁶Ra activities determined in B Mn-cartridges are always

significantly lower than those determined in A Mn-cartridges, which is expected since seawater first passes through the A Mn-cartridge and then through the B Mn-cartridge (Table 1; Fig. 5). The E_2 (Ra) calculated using Eq. (5) range from 44.8% to 86.3% with an average of $63.9 \pm 12.4\%$, where the associated error of the mean extraction efficiency is the standard deviation (1SD; $n = 11$; Table 1). Uncertainties of each extraction efficiencies was estimated by propagation of the uncertainties associated with the ²²⁶Ra activities (1SD) of each Mn-cartridge (Table 1). We note that the extraction efficiencies thus determined are slightly lower at station 14 (mean of 54.8%) than at station 15 (mean of 71.5%), even if average flow rates are similar at the two stations (~ 3.2 L min⁻¹). This pattern was not observed when using the Mn-fiber method (Fig. 4) and is thus difficult to explain.

3.2. ²²⁷Ac extraction efficiency

We used the A-B method to quantify the ²²⁷Ac extraction efficiency and named it as E_2 (²²⁷Ac). As for Ra, we compare the ²²⁷Ac activities determined in the A Mn-cartridges with those determined in the B Mn-cartridges. Activities determined in B Mn-cartridges are always lower than those determined in A Mn-cartridges (Fig. 6; Table 2). However, in contrast to Ra, it was not possible to compare these results with the Mn-fiber method, since ²²⁷Ac could not be determined in our small volume samples due to its lower concentration. Fig. 6 shows E_2 (²²⁷Ac) ranging from 23.7% to 77.5%, with a mean value of $49.3 \pm 19\%$, where the associated error of the mean extraction efficiency is the standard deviation (1SD, $n = 10$). The uncertainty of each extraction efficiency was estimated by propagation of the uncertainties associated with the ²²⁶Ra activities (1SD) of each Mn-cartridge. The extraction efficiencies display a larger variability compared to the Ra extraction efficiencies. Note that several activities reported here, especially on the B Mn-cartridges, are very low, thus resulting in relatively high associated errors. As observed with the E_2 (Ra) (Fig. 5), we note that E_2 (²²⁷Ac) are on average lower at station 14 (34.4%) than at station 15 (64.3%), even if the average flow rates are the same at the two stations.

Le Roy et al. (2019) also used acrylic Mn-cartridges produced with a similar protocol and reported E_2 (²²⁷Ac) that ranged from 31% to 78%, with an average of $47 \pm 12\%$ (1SD, $n = 21$). These extraction efficiencies are consistent with the values reported in this study (Table 2). Kemnitz (2018) reported values of about 54% ($n \sim 30$) using acrylic Mn-cartridges (same as in this study). Using polypropylene Mn-cartridges, Geibert et al. (2002) and Geibert and Vöge (2008) reported extraction efficiencies of $69 \pm 11\%$ ($n = 31$) and $77 \pm 13\%$ ($n =$

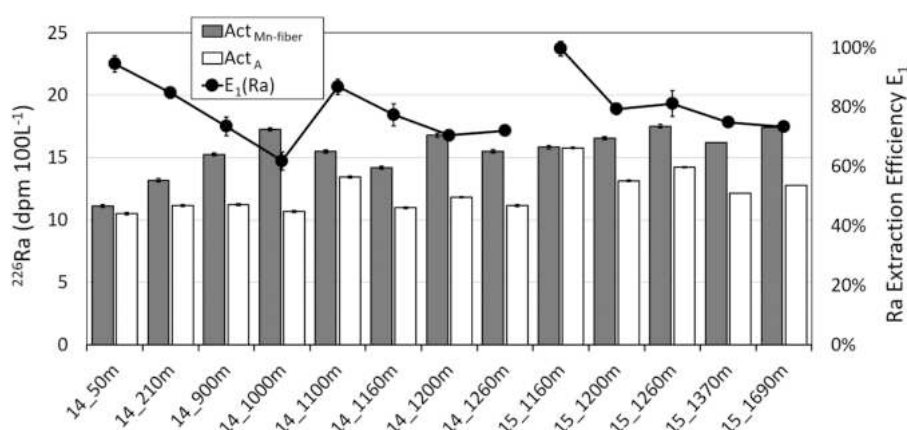


Fig. 4. Estimate of the Ra extraction efficiency - E_1 (Ra) - using the Mn-fiber method. The ²²⁶Ra activities in the Mn-fibers (Act_{Mn-fiber}, in dpm 100 L⁻¹) are shown as dark grey bars and the ²²⁶Ra activities in the A Mn-cartridges (Act_A, in dpm 100 L⁻¹) are shown as white bars. The Ra extraction efficiencies E_1 (Eq. (1)) determined by comparing Mn-fibers and A Mn-cartridges activities are shown as black dots. The sample IDs are listed on the x-axis as follows "Station Number_depth".

3.3. Comparison of methods to determine extraction efficiencies of Ra isotopes and ^{227}Ac from large volume seawater samples

65

M. Léon et al.

Marine Chemistry 258 (2024) 104328

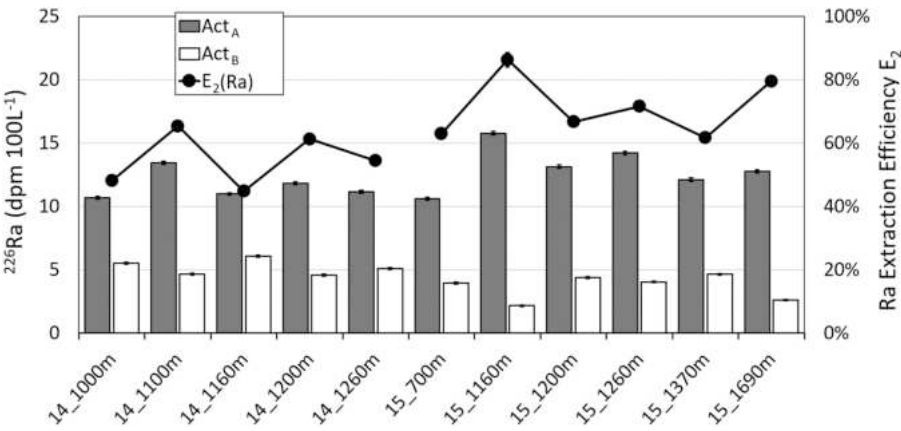


Fig. 5. Estimate of the Ra extraction efficiency - $E_2(\text{Ra})$ - using the A-B method. The ^{226}Ra activities in the A Mn-cartridges ($^{226}\text{Ra} \text{ Act}_A$, in $\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$) are shown as dark grey bars and the ^{226}Ra activities in the B Mn-cartridges ($^{226}\text{Ra} \text{ Act}_B$, in $\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$) are shown as white bars. The Ra extraction efficiencies E_2 (Eq. (5)) determined by comparing A and B Mn-cartridges are shown as black dots. The sample IDs are listed on the x-axis as follows “Station Number_depth”.

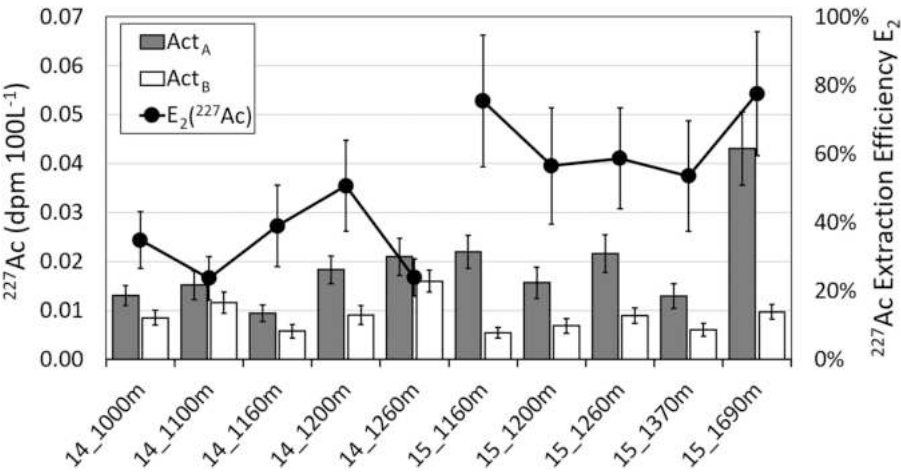


Fig. 6. Estimate of the ^{227}Ac extraction efficiency - $E_2(^{227}\text{Ac})$ - using the A-B method. The ^{227}Ac activities in the A Mn-cartridges (Act_A , in $\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$) are shown as dark grey bars and the ^{227}Ac activities in the B Mn-cartridges (Act_B , in $\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$) are shown as white bars. The ^{227}Ac extraction efficiencies $E_2 - E_2(^{227}\text{Ac})$ - (Eq. (5)) determined by comparing A and B Mn-cartridges are shown in backs dots. The sample IDs are listed on the x-axis as follows “Station Number_depth”.

Table 2
 ^{227}Ac activities determined in the A and B Mn-cartridges (Act_A and Act_B , respectively, in $\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$) together with the extraction efficiency - $E_2(^{227}\text{Ac})$ - deduced from Eq. (5).

Station	Depth (m)	Volume (L)	^{227}Ac				Extraction Efficiency $E_2(^{227}\text{Ac})$		
			A Mn-cartridge		B Mn-cartridge				
			(dpm 100 L ⁻¹)		(dpm 100 L ⁻¹)		(%)		
14	1000	528	0.013	± 0.002	0.008	± 0.002	34.8	±	8.3
	1100	548	0.015	± 0.003	0.012	± 0.002	23.7	±	6.4
	1160	584	0.009	± 0.002	0.006	± 0.001	38.9	±	11.9
	1200	674	0.018	± 0.003	0.009	± 0.002	50.7	±	13.3
	1260	646	0.021	± 0.004	0.016	± 0.002	23.8	±	5.5
15	1160	579	0.022	± 0.003	0.005	± 0.001	75.4	±	19.2
	1200	503	0.016	± 0.003	0.007	± 0.002	56.4	±	17.0
	1260	665	0.022	± 0.004	0.009	± 0.002	58.6	±	14.7
	1370	677	0.013	± 0.003	0.006	± 0.001	53.5	±	16.2
	1690	630	0.043	± 0.007	0.010	± 0.002	77.5	±	18.1
							Mean	±	19.0

Chapitre 3. Comparaison de méthodes pour déterminer l'efficacité d'extraction des isotopes du radium et de l'²²⁷Ac sur les cartouches Mn

M. Léon et al.

Marine Chemistry 258 (2024) 104328

31), respectively. Note that these authors used larger Mn-cartridges. Kipp et al. (2015) proposed to estimate the ²²⁷Ac extraction efficiency by averaging the Ra and Th extraction efficiencies at each depth. These authors thus reported efficiencies ranging from 27.3% to 74.4%.

4. Discussion

4.1. Comparison of the Ra and ²²⁷Ac extraction efficiencies

The Ra extraction efficiencies E_1 and E_2 , determined using the two different methods, are compared on Fig. 7 and Fig. 8. Overall, a relatively good agreement is observed between the two methods suggesting that the A-B method provides relatively good estimates of the Ra extraction efficiency. We note, however, that the extraction efficiencies calculated with the A-B method - E_2 (Ra) - are slightly lower than those estimated by the Mn-fiber method- E_1 (Ra).

Fig. 7 compares the Ra extraction efficiencies - E_1 (Ra) and E_2 (Ra) - with the ²²⁷Ac extraction efficiencies E_2 (²²⁷Ac). With the exception of the sample collected at 1690 m depth at station 15, the Ra extraction efficiencies are invariably higher than the ²²⁷Ac extraction efficiencies determined in the same Mn-cartridges. Fig. S1 in supplementary material shows the relationship between E_2 (²²⁷Ac) and E_1 (Ra).

The relationship shown on Fig. 8 suggests that the E_2 (Ra) are on average 21% lower than the E_1 (Ra) ($r = 0.987$, $n = 10$, p -value < 0.001). Fig. 8 compares the ²²³Ra, ²²⁴Ra and ²²⁸Ra activities determined using the two extraction efficiencies (E_1 or E_2). We observe that although E_2 (Ra) is slightly lower than E_1 (Ra), it does not have a significant impact on the final Ra activities regardless of the Ra isotope ($r = 0.984$; $n = 29$, p -value < 0.001), probably due to the relatively large uncertainties of the Ra activities determined using these methods. The correlation holds true when individual Ra isotopes are considered ($r = 0.983$, $n = 10$, p -value < 0.001 for ²²³Ra; $r = 0.984$, $n = 9$, p -value < 0.001 , for ²²⁴Ra; $r = 0.986$, $n = 10$, p -value < 0.001 for ²²⁸Ra).

On Fig. 9, we now compare the ²²⁷Ac activities determined using either Eq. (6) that involves the extraction efficiencies determined from the A-B method or Eq. (7), following Kemnitz (2018). In the first method, the extraction efficiencies are determined in each individual Mn-cartridge (Table 2), whereas Kemnitz (2018) use an average correction applied to all samples. Another difference is that the extraction efficiencies are applied to the sole A Mn-Cartridge to determine the

²²⁷Ac activities for the first method, whereas, in the method of Kemnitz (2018), the ²²⁷Ac activities are determined by summing the activities determined in the A and B Mn-cartridges. In this study, the average ²²⁷Ac fraction missed f_{miss} is $15 \pm 5\%$ ($n = 10$). This value is obtained by plotting the ²²⁷Ac activities in the B Mn-cartridges versus A Mn-cartridges (Kemnitz, 2018). Note that the average ²²⁶Ra fraction missed f_{miss} thus calculated is $11 \pm 2\%$ ($n = 11$). Slightly higher activities using Eq. (6) are observed, but overall, we observe a relatively good agreement between the two estimates ($r = 0.965$, $n = 10$, p -value < 0.001). However, if we apply the method of Kemnitz (2018) to each individual samples (by calculating a f_{miss} factor to each sample, rather than applying an average correction to all samples) we find the same ²²⁷Ac activities between the two methods.

4.2. Hypotheses that could explain the extraction efficiency variability

Overall, a relatively good agreement is observed between the two methods suggesting that the A-B method provides similar estimates of the Ra extraction efficiency (Fig. 8, $r = 0.987$, $n = 10$, p -value < 0.001). We observe, however, a high variability in the extraction efficiency estimates from one sample to the other, independently from the method used. One can invoke the following hypotheses to explain the extraction efficiency variability between the Mn-cartridges.

The Mn impregnation on cartridges may vary from one sample to the other. We cannot exclude that CUNO acrylic cartridges may display slightly different shapes, even before being impregnated with KMnO₄. Variability in the porosity of the cartridges could lead to a different KMnO₄ adsorption onto the cartridges, thus leading to variable Ra adsorption onto the Mn-cartridges.

The increase of pressure with increasing depth may impact the shape of the Mn-cartridge or impact its position in the cartridge holder which could in turn impact the water flow through the Mn-cartridge. No relationship, however, was observed between E_1 (Ra), E_2 (Ra) or E_2 (²²⁷Ac) and sample depth. As sample depth has a major influence on the pressure encountered by the Mn-cartridges, this suggests that pressure does not explain at first order the extraction efficiency variability. In this study, we placed springs in the cartridge holders below the Mn-cartridges to prevent seawater from flowing without passing through the Mn-cartridge. There may also be a temperature effect having a positive effect on adsorption kinetics at high temperatures. However,

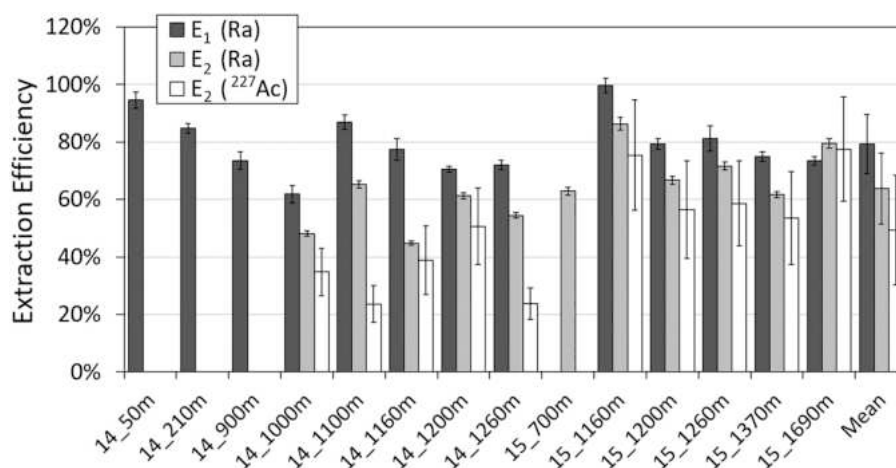


Fig. 7. Comparison of Ra and ²²⁷Ac extraction efficiencies. E_1 (Ra) are shown in dark grey bars, E_2 (Ra) in light grey bars and E_2 (²²⁷Ac) in white bars. The mean extraction efficiency of each method is reported in the right of the figure. The sample IDs are listed on the x-axis as follows "Station Number depth". Only one cartridge was deployed at 50, 210, and 900 m for station 14 preventing us from determining the extraction efficiency E_2 ; the ²²⁷Ac activity on the B Mn-cartridge at 700 m at station 15 was too low to be determined.

3.3. Comparison of methods to determine extraction efficiencies of Ra isotopes and ^{227}Ac from large volume seawater samples

67

M. Léon et al.

Marine Chemistry 258 (2024) 104328

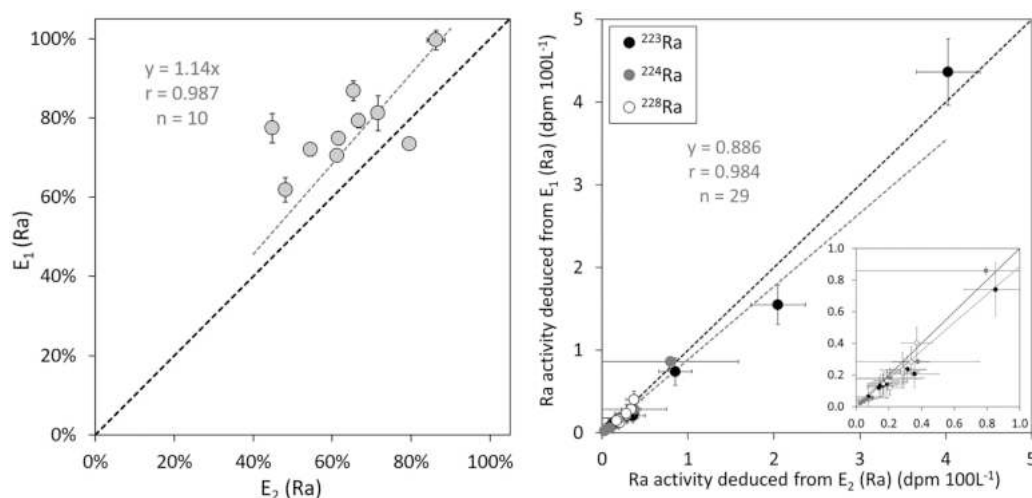


Fig. 8. Left panel: Comparison of the Ra extraction efficiencies, $E_2(\text{Ra})$ as a function of $E_1(\text{Ra})$; right panel: Comparison of the Ra activities determined from $E_1(\text{Ra})$ with the Ra activities determined from $E_2(\text{Ra})$. The ^{223}Ra activities are in black dots, the ^{224}Ra activities are in grey dots and the ^{228}Ra activities are in white dots at stations 14 and 15. The black dashed line shows the 1:1 relationship while the grey dotted line shows the linear regression forced by the origin.

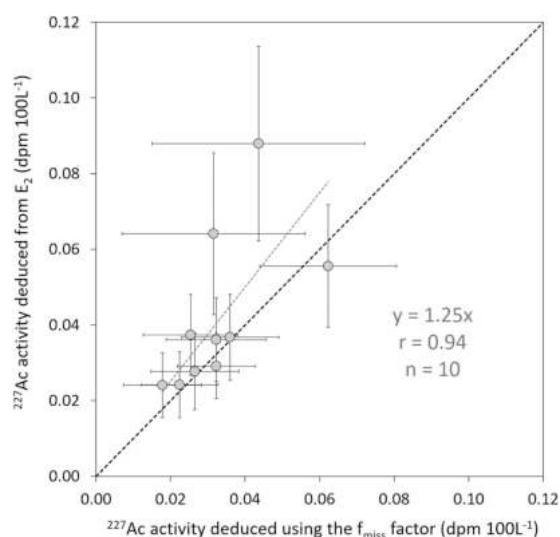


Fig. 9. Comparison of the ^{227}Ac activities determined by correcting Act_A by $E_2(^{227}\text{Ac})$ (Eq. (6)) as a function of the ^{227}Ac activities estimated by correcting Act_A and Act_B by the missing factor f_{miss} following Kemnitz (2018) (Eq. (7)). The black dashed line shows the 1:1 relationship while the grey dotted line shows the linear regression forced by the origin.

temperature does not seem to be an important factor in this study, since we observe no relationship between temperature and $E_1(\text{Ra})$, $E_2(\text{Ra})$ or $E_2(^{227}\text{Ac})$. Another factor that could influence the extraction efficiency is the seawater flow rate through the Mn-cartridges during in-situ pumping (Moore and Reid, 1973). The water flow through the Mn-cartridges may vary from one Mn-cartridge to the other and may vary through time during filtration. Preferential pathways may also exist within the cartridge holder. Factors that can reduce the flow rate include: filter clogging at the ISP inlet, the power decrease of the ISP batteries, or pressure that could possibly reduce the size of the Mn-

cartridge, making water circulation through Mn-cartridges more difficult. A decrease in the water flow would increase the extraction efficiencies. However, no relationship was observed between $E_1(\text{Ra})$, $E_2(\text{Ra})$ or $E_2(^{227}\text{Ac})$ and the mean flow rate during filtration. As no correlation is observed between extraction efficiencies and depth, temperature or flow rate, this variability is likely best explained by the variability in the Mn impregnation on cartridges.

Finally, we note that the extraction efficiencies calculated with the A-B method - $E_2(\text{Ra})$ - are slightly lower than those estimated by the Mn-fiber method - $E_1(\text{Ra})$. The A-B method allows us to determine extraction efficiencies based on two Mn-cartridges placed in series, assuming that they have the same extraction efficiency. This latter assumption may not hold completely true. Another explanation that could explain this almost systematic difference between both methods ($E_1(\text{Ra})$ and $E_2(\text{Ra})$) is that some of the Ra present on the Mn-cartridges may partially desorb. When seawater passes through the Mn-cartridges and especially at high flow rates, some of the Ra present on the A Mn-cartridges may be removed (e.g., desorption of radium, leaching of Mn, ...) and may then adsorb onto the B Mn-cartridges, potentially compensating the leaching of the Ra out of the B Mn-cartridges. This process would reduce the difference in Ra adsorbed between the two Mn-cartridges and would then reduce the extraction efficiencies determined using the A-B method (E_2).

4.3. Estimation of ^{227}Ac extraction efficiency from $E_1(\text{Ra})$

Based on our dataset, the Ra extraction efficiencies are slightly higher than the ^{227}Ac extraction efficiencies (Fig. 7). Here we evaluate if the ^{227}Ac extraction efficiency can be determined from the Ra extraction efficiency, using $E_1(\text{Ra})$ as the reference. The $E_2(^{227}\text{Ac})$: $E_1(\text{Ra})$ ratio is on average 0.64 ± 0.23 (1SD, $n = 10$). This suggests that the ^{227}Ac extraction efficiency E_3 may be estimated as follows:

$$E_3(^{227}\text{Ac}) = 0.64 \times E_1(\text{Ra}) \quad (8)$$

The ^{227}Ac activity in seawater $\text{Act}_{\text{sw}}(^{227}\text{Ac})$ may thus be determined as follows:

$$\text{Act}_{\text{sw}}(^{227}\text{Ac}) = \frac{\text{Act}_A(^{227}\text{Ac})}{E_3} = \frac{\text{Act}_A(^{227}\text{Ac})}{0.64 \times E_1(\text{Ra})} \quad (9)$$

5. Conclusion

We estimated Ra extraction efficiencies ranging from 61.8 to 99.6% (mean of $79.2 \pm 10.3\%$) using the Mn-fiber method and ranging from 44.8 to 86.3% (mean of $63.9 \pm 12.4\%$) using the A-B method. Although the Ra extraction efficiencies are slightly lower when using the A-B method, the results obtained here tend to confirm the reliability of the A-B method to estimate extraction efficiencies. We also used the A-B method to quantify the ^{227}Ac extraction efficiency of the Mn-cartridges. Here, we report ^{227}Ac extraction efficiencies ranging from 23.7 to 77.5 (mean of $49.3 \pm 19\%$) which are significantly lower than the Ra extraction efficiency (by a factor of 0.64, when compared to the mean Ra extraction efficiency). These results suggest that the ^{227}Ac extraction efficiency may be estimated from the Ra extraction efficiency. However, more studies are required before it can be concluded that a constant factor exists between the Ra and ^{227}Ac extraction efficiencies from Mn-cartridges mounted on ISP. Finally, because the extraction efficiencies of the Mn-cartridges were shown to vary from one sample to the other, we recommend that the efficiencies are quantified in each individual sample rather than using a mean efficiency that would be applied to all samples. Among the factors that can influence the extraction efficiencies, one can mention seawater flow rate, temperature or pressure. None of these factors were shown to correlate with the extraction efficiencies, suggesting that the variability in the Mn impregnation on cartridges may explain the variability in the extraction efficiencies. We cannot exclude that preferential pathways exist in some cases within the cartridge holder. We recognize that in this study, only a relatively small number of samples have been analyzed, and that the study of a larger number of samples would have led to statistically more reliable results. However, only few studies have been carried out to date to compare the different preconcentration methods. We recommend that more studies are conducted in the future to test the different methods for quantifying the extraction efficiencies of Mn-cartridges.

[org/10.1016/j.marchem.2023.104328](https://doi.org/10.1016/j.marchem.2023.104328).

The sampling design for fieldwork was conducted by PvB and VS. PvB, MS and ML mobilized equipment and consumables for fieldwork. Samples were collected in the field by PvB, VS and ML. Sample analysis was conducted by PvB, VS, ML, MS, MAC and PH. ML, PvB, VS and MAC analyzed and interpreted the data, ML produced the figures and wrote the paper. All authors provided comments on subsequent drafts of the paper.

No data was used for the research described in the article.

The authors thank H  l  ne Planquette and Catherine Jeandel, Pls of the SWINGS project and chief scientist of the SWINGS cruise. We also thank the captain, LDA and GENAVIR officers, engineers, technicians and the crew of the R/V Marion Dufresne for their assistance during the SWINGS cruise. The authors also thank Emmanuel de Saint-L  ger and Fabien P  rault, Marion Lagarde, Nolwenn Lema  tre, Edwin Cotard, Frederic Planchon for their help during the deployment of the in-situ pumps. We are grateful to Elodie Kestenare, Frederic Vivier, G  rard Eldin, Sara Sergi, Corentin Clerc and Loyd Izard for CTD data acquisition and preparation of Niskin bottles. We thank Thomas Zambardi for his help at the LAFARA underground laboratory. The SWINGS project was supported by the French Oceanographic Fleet, ANR (Agence Nationale de la Recherche; ANR) CNRS/ INSU (Centre Nationale de la Recherche Scientifique/Institut National des Sciences de l'Univers) and ISblue (ANR-17-EURE-0015). This study has been partially supported through the grant EUR TESS N  ANR-18-EURE-0018 in the framework of the Programme des Investissements d'Avenir. M.A.C. was funded by the U.S. National Science Foundation OCE-2048067.

3.3. Comparison of methods to determine extraction efficiencies of Ra isotopes and ^{227}Ac from large volume seawater samples

69

M. Léon et al.

Marine Chemistry 258 (2024) 104328

References

- Anderson, R.F., Bacon, M.P., Brewer, P.G., 1983. Removal of ^{230}Th and ^{231}Pa from the open ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 62, 7–23. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90067-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90067-5).
- Annett, A.L., Henley, S.F., Van Beek, P., Souhaut, M., Ganeshram, R., Venables, H.J., Meredith, M.P., Geibert, W., 2013. Use of radium isotopes to estimate mixing rates and trace sediment inputs to surface waters in northern Marguerite Bay, Antarctic Peninsula. *Antarct. Sci.* 25, 445–456. <https://doi.org/10.1017/S0954102012000892>.
- Baskaran, M., Murphy, D.J., Santschi, P.H., Orr, J.C., Schink, D.R., 1993. A method for rapid in situ extraction and laboratory determination of Th, Pb, and Ra isotopes from large volumes of seawater. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 40, 849–865. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90075-E](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90075-E).
- Bejannin, S., van Beek, P., Stieglitz, T., Souhaut, M., Tamborski, J., 2017. Combining airborne thermal infrared images and radium isotopes to study submarine groundwater discharge along the French Mediterranean coastline. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 13, 72–90. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2017.08.001>.
- Bourquin, M., Van Beek, P., Reyss, J.-L., Souhaut, M., Charette, M.A., Jeandel, C., 2008. Comparison of techniques for pre-concentrating radium from seawater. *Mar. Chem.* 109, 226–237. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.01.002>.
- Broecker, W.S., Li, Y.H., Cromwell, J., 1967. Radium-226 and Radon-222: concentration in Atlantic and Pacific Oceans. *Science* 158, 1307–1310. <https://doi.org/10.1126/science.158.3806.1307>.
- Broecker, W.S., Goddard, J., Sarmiento, J.L., 1976. The distribution of ^{226}Ra in the Atlantic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 32, 220–235. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(76\)90063-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90063-7).
- Charette, M.A., Moran, S.B., 1999. Rates of particle scavenging and particulate organic carbon export estimated using ^{234}Th as a tracer in the subtropical and equatorial Atlantic Ocean. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 46, 885–906. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(99\)00006-5](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(99)00006-5).
- Charette, M.A., Gonneea, M.E., Morris, P.J., Statham, P., Fones, G., Planquette, H., Salter, I., Garabato, A.N., 2007. Radium isotopes as tracers of iron sources fueling a Southern Ocean phytoplankton bloom. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 54, 1989–1998. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.06.003>.
- Charette, M.A., Dulaiova, H., Gonneea, M.E., Henderson, P.B., Moore, W.S., Scholten, J. C., Pham, M.K., 2012. GEOTRACES radium isotopes interlaboratory comparison experiment: radium intercomparison. *Limnol. Oceanogr. Methods* 10, 451–463. <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.451>.
- Charette, M.A., Morris, P.J., Henderson, P.B., Moore, W.S., 2015. Radium isotope distributions during the US GEOTRACES North Atlantic cruises. *Mar. Chem.* 177, 184–195. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.01.001>.
- 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., Garcia-Orellana, J., 2016. Coastal Ocean and shelf-sea biogeochemical cycling of trace elements and isotopes: lessons learned from GEOTRACES. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 374, 20160076. <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0076>.
- Chung, Y., 1987. ^{226}Ra in the western Indian Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 85, 11–27. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(87\)90017-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(87)90017-3).
- Chung, Y., Craig, H., 1980. ^{226}Ra in the Pacific Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 49, 267–292. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90072-2](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90072-2).
- Cochran, J.K., 1982. *The Oceanic Chemistry of the U- and Th-Series Nuclides*.
- Dulaiova, H., Ardelan, M.V., Henderson, P.B., Charette, M.A., 2009. Shelf-derived iron inputs drive biological productivity in the southern Drake Passage: shelf-derived iron in the drake passage. *Glob. Biogeochem. Cycles* 23, n/a–n/a. <https://doi.org/10.1029/2008GB003406>.
- Dulaiova, H., Sims, K.W.W., Charette, M.A., Prytulak, J., Blusztajn, J.S., 2013. A new method for the determination of low-level actinium-227 in geological samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 296, 279–283. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-2140-0>.
- Elsinger, R.J., Moore, W.S., 1980. ^{226}Ra behavior in the Pee Dee River-Winyah Bay estuary. *Earth Planet. Sci. Lett.* 48, 239–249. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90187-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90187-9).
- Garcia-Orellana, J., Rodellas, V., Tamborski, J., Diego-Feliu, M., van Beek, P., Weinstein, Y., Charette, M., Alorda-Kleinglass, A., Michael, H.A., Stieglitz, T., Scholten, J., 2021. Radium isotopes as submarine groundwater discharge (SGD) tracers: review and recommendations. *Earth Sci. Rev.* 220, 103681. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103681>.
- Garcia-Solsona, E., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Dulaiova, H., 2008. Uncertainties associated with ^{223}Ra and ^{224}Ra measurements in water via a Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). *Mar. Chem.* 22.
- Geibert, W., Vöge, I., 2008. Progress in the determination of ^{227}Ac in sea water. *Mar. Chem.* 109, 238–249. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.07.012>.
- Geibert, W., Rutgers van der Loeff, M.M., Hanfland, C., Dauelsberg, H.-J., 2002. Actinium-227 as a deep-sea tracer: sources, distribution and applications. *Earth Planet. Sci. Lett.* 198, 147–165. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00512-5](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00512-5).
- Geibert, W., Charette, M., Kim, G., Moore, W.S., Street, J., Young, M., Paytan, A., 2008. The release of dissolved actinium to the ocean: a global comparison of different end-members. *Mar. Chem.* 109, 409–420. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.07.005>.
- Gordon, Louis, Rowley, Keith, 1957. Coprecipitation of radium with barium sulfate. *Anal. Chem.* 29, 34–37. <https://doi.org/10.1021/ac60121a012>.
- Hanfland, C., 2002. Radium-226 and Radium-228 in the Atlantic sector of the Southern Ocean = Radium-226 und Radium-228 im Atlantischen Sektor des Südozeans. *Berichte zur Polar- und Meeresforschung (Reports on Polar and Marine Research)*, p. 431.
- Henderson, P.B., Morris, P.J., Moore, W.S., Charette, M.A., 2013. Methodological advances for measuring low-level radium isotopes in seawater. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 296, 357–362. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-2047-9>.
- Inoue, M., Hanaki, S., Kameyama, H., Kumamoto, Y., Nagao, S., 2022. Unique current connecting Southern and Indian Oceans identified from radium distributions. *Sci. Rep.* 12, 1781. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05928-y>.
- International Atomic Energy Agency, 1988. *Inventories of Selected Radionuclides in the Oceans*, IAEA-TECDOC-481. IAEA, Vienna.
- Kadko, D., 1996. Radioisotopic studies of submarine hydrothermal vents. *Rev. Geophys.* 34, 349–366. <https://doi.org/10.1029/96RG01762>.
- Kadko, D., Butterfield, D.A., 1998. The relationship of hydrothermal fluid composition and crustal residence time to maturity of vent fields on the Juan de Fuca Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1521–1533. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00088-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00088-X).
- Kadko, D., Moore, W., 1988. Radiochemical constraints on the crustal residence time of submarine hydrothermal fluids: Endeavour Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 659–668. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90328-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90328-6).
- Kadko, D., Gronvold, K., Butterfield, D., 2007. Application of radium isotopes to determine crustal residence times of hydrothermal fluids from two sites on the Reykjanes Peninsula, Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 6019–6029. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.018>.
- Kaufman, A., Trier, R.M., Broecker, W.S., Feely, H.W., 1973. Distribution of ^{228}Ra in the world ocean. *J. Geophys. Res.* 78, 8827–8848. <https://doi.org/10.1029/JC078i036p08827>.
- Kemnitz, N.J., 2018. Actinium-227 as a Tracer for Mixing in the Deep Northeast Pacific (Thesis of the Requirements for the Degree Master of Science). University of Southern California.
- Kemnitz, N.J., 2018. Actinium-227 as a Tracer for Mixing in the Deep Northeast Pacific (Thesis of the Requirements for the Degree Master of Science). University of Southern California.
- Key, R.M., Brewer, R.L., Stockwell, J.H., Guinasso, N.L., Schink, D.R., 1979a. Some improved techniques for measuring radon and radium in marine sediments and in seawater. *Mar. Chem.* 7, 251–264. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(79\)90042-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(79)90042-2).
- Key, R.M., Guinasso, N.L., Schink, D.R., 1979b. Emanation of radon-222 from marine sediments. *Mar. Chem.* 7, 221–250. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(79\)90041-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(79)90041-0).
- Kim, G., Ryu, J.-W., Yang, H.-S., Yun, S.-T., 2005. Submarine groundwater discharge (SGD) into the Yellow Sea revealed by ^{228}Ra and ^{226}Ra isotopes: implications for global silicate fluxes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 237, 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.06.011>.
- Kipp, L.E., Charette, M.A., Hammond, D.E., Moore, W.S., 2015. Hydrothermal vents: a previously unrecognized source of actinium-227 to the deep ocean. *Mar. Chem.* 177, 583–590. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.09.002>.
- Kipp, L.E., Charette, M.A., Moore, W.S., Henderson, P.B., Rigor, I.G., 2018a. Increased fluxes of shelf-derived materials to the Central Arctic Ocean. *Sci. Adv.* 4. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aao1302>.
- Kipp, L.E., Sanial, V., Henderson, P.B., van Beek, P., Reyss, J.-L., Hammond, D.E., Moore, W.S., Charette, M.A., 2018b. Radium isotopes as tracers of hydrothermal inputs and neutrally buoyant plume dynamics in the deep ocean. *Mar. Chem.* 201, 51–65. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.06.011>.
- Knauss, K.G., Ku, T.-L., Moore, W.S., 1978. Radium and thorium isotopes in the surface waters of the East Pacific and coastal Southern California. *Earth Planet. Sci. Lett.* 39, 235–249. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(78\)90199-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(78)90199-1).
- Koch-Larrouy, A., Atmadipoera, A., van Beek, P., Madec, G., Aucan, J., Lyard, F., Grelet, J., Souhaut, M., 2015. Estimates of tidal mixing in the Indonesian archipelago from multidisciplinary INDOMIX in-situ data. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 106, 136–153. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2015.09.007>.
- Ku, T.-L., Lin, M.-C., 1976. ^{226}Ra distribution in the Antarctic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 32, 236–248. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(76\)90064-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90064-9).
- Ku, T.-L., Mathieu, G.G., Knauss, K.G., 1977. Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition. *Deep-Sea Res.* 24, 1005–1017. [https://doi.org/10.1016/0146-6291\(77\)90571-9](https://doi.org/10.1016/0146-6291(77)90571-9).
- Ku, T.L., Huh, C.A., Chen, P.S., 1980. Meridional distribution of ^{226}Ra in the eastern Pacific along GEOSECS cruise tracks. *Earth Planet. Sci. Lett.* 49, 293–308. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90073-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90073-4).
- Le Roy, E., Sanial, V., Charette, M.A., van Beek, P., Lacan, F., Jacquet, S.H.M., Henderson, P.B., Souhaut, M., García-Ibáñez, M.I., Jeandel, C., Pérez, F.F., Sarthou, G., 2018. The ^{226}Ra -Ba relationship in the North Atlantic during GEOTRACES-GA01. *Biogeosciences* 15, 3027–3048. <https://doi.org/10.5194/bg-15-3027-2018>.
- Le Roy, E., Sanial, V., Lacan, F., van Beek, P., Souhaut, M., Charette, M.A., Henderson, P. B., 2019. Insight into the measurement of dissolved ^{227}Ac in seawater using radium delayed coincidence counter. *Mar. Chem.* 212, 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.04.002>.
- Le Roy, E., van Beek, P., Lacan, F., Souhaut, M., Sanial, V., Charette, M.A., Henderson, P. B., Deng, F., 2023. The distribution of ^{227}Ac along the GA01 section in the North Atlantic. *Mar. Chem.* 248, 104207. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2023.104207>.
- Léon, M., Beek, P., Scholten, J., Moore, W.S., Souhaut, M., De Oliveira, J., Jeandel, C., Seyler, P., Jouanno, J., 2022. Use of ^{223}Ra and ^{224}Ra as chronometers to estimate the residence time of Amazon waters on the Brazilian continental shelf. *Limnol. Oceanogr.* 67, 753–767. <https://doi.org/10.1002/lno.12010>.
- Lévier, M., Roy-Barman, M., Colin, C., Dapigny, A., 2021. Determination of low level of actinium 227 in seawater and freshwater by isotope dilution and mass spectrometry. *Mar. Chem.* 233, 103986. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.103986>.

Chapitre 3. Comparaison de méthodes pour déterminer l'efficacité d'extraction des isotopes du radium et de l'²²⁷Ac sur les cartouches Mn

M. Léon et al.

Marine Chemistry 258 (2024) 104328

- Li, Y.-H., Chan, L.-H., 1979. Desorption of Ba and ²²⁶Ra from river-borne sediments in the Hudson estuary. *Earth Planet. Sci. Lett.* 43, 343–350. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(79\)90089-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(79)90089-X).
- Li, Y.-H., Feely, H.W., Toggweiler, J.R., 1980. ²²⁸Ra and ²²⁸Th concentrations in GEOSECS Atlantic surface waters. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 27, 545–555. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(80\)90039-4](https://doi.org/10.1016/0198-0149(80)90039-4).
- Livingston, H.D., Cochran, J.K., 1987. Determination of transuranic and thorium isotopes in ocean water: in solution and in filterable particles. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 115, 299–308. <https://doi.org/10.1007/BF02037445>.
- Mann, D.R., Casso, S.A., 1984. In situ chemisorption of radiocesium from seawater. *Mar. Chem.* 14, 307–318. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(84\)90027-6](https://doi.org/10.1016/0304-4203(84)90027-6).
- Moore, W.S., 1969. Oceanic concentrations of ²²⁸Radium. *Earth Planet. Sci. Lett.* 6, 437–446. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(69\)90113-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(69)90113-7).
- Moore, W.S., 1987. Radium 228 in the South Atlantic Bight. *J. Geophys. Res.* 92, 5177. <https://doi.org/10.1029/JC092iC05p05177>.
- Moore, W.S., Cai, P., 2013. Calibration of RaDeCC systems for ²²³Ra measurements. *Mar. Chem.* 156, 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.03.002>.
- Moore, W.S., Krest, J., 2004. Distribution of ²²³Ra and ²²⁴Ra in the plumes of the Mississippi and Atchafalaya Rivers and the Gulf of Mexico. *Mar. Chem.* 86, 105–119. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2003.10.001>.
- Moore, W.S., Reid, D.F., 1973. Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers. *J. Geophys. Res.* 78, 8880–8886. <https://doi.org/10.1029/JC078i036p08880>.
- Moore, W.S., Sarmiento, J.L., Key, R.M., 2008a. Submarine groundwater discharge revealed by ²²⁸Ra distribution in the upper Atlantic Ocean. *Nat. Geosci.* 1, 309–311. <https://doi.org/10.1038/ngeo183>.
- Moore, W.S., Ussler, W., Paull, C.K., 2008b. Short-lived radium isotopes in the Hawaiian margin: evidence for large fluid fluxes through the Puna ridge. *Mar. Chem.* 109, 421–430. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.09.010>.
- Neff, J.M., 2002. Radium isotopes in the ocean. In: *Bioaccumulation in Marine Organisms*. Elsevier, pp. 191–201. <https://doi.org/10.1016/B978-008043716-3/50012-9>.
- Nozaki, Y., 1984. Excess ²²⁷Ac in deep ocean water. *Nature* 310, 486–488. <https://doi.org/10.1038/310486a0>.
- Nozaki, Y., 1993. Actinium-227: A Steady State Tracer for the Deep-Sea Basin-Wide Circulation and Mixing Studies. In: *Elsevier Oceanography Series*. Elsevier, pp. 139–156. [https://doi.org/10.1016/S0422-9894\(08\)71323-0](https://doi.org/10.1016/S0422-9894(08)71323-0).
- Peterson, R.N., Burnett, W.C., Dimova, N., Santos, L.R., 2009. Comparison of measurement methods for radium-226 on manganese-fiber: methods for ²²⁶Ra analysis on Mn-fiber. *Limnol. Oceanogr. Methods* 7, 196–205. <https://doi.org/10.4319/lom.2009.7.196>.
- Rodellas, V., Garcia-Orellana, J., Trezzi, G., Masqué, P., Stieglitz, T.C., Bokuniewicz, H., Cochran, J.K., Berdalet, E., 2017. Using the radium quartet to quantify submarine groundwater discharge and porewater exchange. *Geochim. Cosmochim. Acta* 196, 58–73. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.016>.
- Sanial, V., van Beek, P., Lansard, B., d'Ovidio, F., Kestenare, E., Souhaut, M., Zhou, M., Blain, S., 2014. Study of the phytoplankton plume dynamics off the Crozet Islands (Southern Ocean): a geochemical-physical coupled approach. *J. Geophys. Res. Oceans* 119, 2227–2237. <https://doi.org/10.1002/2013JC009305>.
- Sanial, V., van Beek, P., Lansard, B., Souhaut, M., Kestenare, E., d'Ovidio, F., Zhou, M., Blain, S., 2015. Use of Ra isotopes to deduce rapid transfer of sediment-derived inputs off Kerguelen. *Biogeosciences* 12, 1415–1430. <https://doi.org/10.5194/bg-12-1415-2015>.
- Sanial, V., Kipp, L.E., Henderson, P.B., van Beek, P., Reyss, J.-L., Hammond, D.E., Hawco, N.J., Saito, M.A., Resing, J.A., Sedwick, P., Moore, W.S., Charette, M.A., 2018. Radium-228 as a tracer of dissolved trace element inputs from the Peruvian continental margin. *Mar. Chem.* 201, 20–34. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.05.008>.
- Shaw, T.J., Moore, W.S., 2002. Analysis of ²²⁷Ac in seawater by delayed coincidence counting. *Mar. Chem.* 78, 197–203. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(02\)00022-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00022-1).
- Tamborski, J.J., Cochran, J.K., Bokuniewicz, H.J., 2017. Application of ²²⁴Ra and ²²²Rn for evaluating seawater residence times in a tidal subterranean estuary. *Mar. Chem.* 189, 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.12.006>.
- van Beek, P., Bourquin, M., Reyss, J.-L., Souhaut, M., Charette, M.A., Jeandel, C., 2008. Radium isotopes to investigate the water mass pathways on the Kerguelen Plateau (Southern Ocean). *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 55, 622–637. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.12.025>.
- van Beek, P., Souhaut, M., Lansard, B., Bourquin, M., Reyss, J.-L., von Ballmoos, P., Jean, P., 2013. LAFARA: a new underground laboratory in the French Pyrénées for ultra low-level gamma-ray spectrometry. *J. Environ. Radioact.* 116, 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.10.002>.
- van der Loeff, M.M.R., Moore, W.S., 1999. Determination of natural radioactive tracers. In: Grasshoff, K., Kremling, K., Ehrhardt, M. (Eds.), *Methods of Seawater Analysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, pp. 365–397. <https://doi.org/10.1002/9783527613984.ch13>.
- Vieira, L.H., Krisch, S., Hopwood, M.J., Beck, A.J., Scholten, J., Liebetrau, V., Achterberg, E.P., 2020. Unprecedented Fe delivery from the Congo River margin to the South Atlantic Gyre. *Nat. Commun.* 11, 556. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14255-2>.
- Weyer, S., Anbar, A.D., Gerdes, A., Gordon, G.W., Algeo, T.J., Boyle, E.A., 2008. Natural fractionation of ²³⁸U/²³⁵U. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 345–359. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.012>.
- Yamada, M., Nozaki, Y., 1986. Radium isotopes in coastal and open ocean surface waters of the Western North Pacific. *Mar. Chem.* 19, 379–389. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(86\)90057-5](https://doi.org/10.1016/0304-4203(86)90057-5).

3.4 Conclusion

La construction de profils verticaux à haute résolution des isotopes du Ra et de l' ^{227}Ac est souvent limitée du fait de leurs très faibles concentrations dans l'océan ouvert, nécessitant la collecte de grands volumes d'eau de mer. Une technique couramment utilisée par la communauté scientifique consiste à installer des cartouches acryliques imprégnées de manganèse (cartouche Mn) sur des pompes *in-situ* pour filtrer de grands volumes d'eau de mer (des centaines de litres) à différentes profondeurs, de manière simultanée. Cette méthode ne permet cependant pas une adsorption complète des isotopes du radium et de l'actinium issu de l'eau de mer sur ces médias, et l'efficacité d'extraction de ces radioisotopes doit donc être déterminée indépendamment pour chaque radionucléide. Il existe deux principales méthodes permettant d'estimer cette efficacité d'extraction :

1. La comparaison de l'activité mesurée sur une cartouche Mn positionnée dans une pompe *in-situ*, avec l'activité mesurée sur une fibre acrylique imprégnée de manganèse (fibre Mn), sur laquelle on a filtré l'eau de mer à un débit $< 1 \text{ L min}^{-1}$. Cette filtration lente sur la fibre Mn permet une adsorption des isotopes du radium et de l'actinium approximée à 100%. C'est la méthode dite "fibres Mn". Cette méthode est généralement utilisée uniquement pour le ^{226}Ra , car la quantification des activités de ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{228}Ra et ^{227}Ac dans l'océan ouvert nécessite de plus grands volumes d'eau de mer.
2. La comparaison des activités des isotopes du radium et de l' ^{227}Ac déterminées sur deux cartouches placées en série dans une même pompe *in-situ*, méthode appelée "méthode A-B". Cette technique permet d'estimer l'efficacité d'extraction de n'importe quel radioélément mais bien que des grands volumes soient filtrés, il est parfois difficile de détecter une activité significative sur la deuxième cartouche.

Ainsi, bien que les rendements d'extraction du Ra soient légèrement inférieurs lors de l'utilisation de la méthode A-B, les résultats obtenus ici tendent à confirmer la fiabilité de la méthode A-B pour estimer les rendements d'extraction. Nous avons également utilisé la méthode A-B pour quantifier l'efficacité d'extraction de l' ^{227}Ac des cartouches Mn. Dans cette étude, les activités de l' ^{227}Ac sur chaque cartouche Mn ont été déterminées suite à des mesures répétées permettant de réduire considérablement l'erreur associée à la mesure. Nous rapportons ici des efficacités d'extraction de l' ^{227}Ac allant de 23,7 % à 77,5 % (moyenne de $49,3 \pm 19$ %) qui sont significativement inférieures à l'efficacité d'extraction du Ra (par un facteur de 0,64, par rapport à l'efficacité d'extraction moyenne du Ra). Ces résultats suggèrent que l'efficacité d'extraction de l' ^{227}Ac peut être estimée à partir de l'efficacité d'extraction de Ra. Toutefois, d'autres études sont nécessaires avant de pouvoir conclure qu'il existe un facteur constant entre les rendements d'extraction de Ra et de l' ^{227}Ac à partir de cartouches de Mn montées sur ISP, étant donné que les rendements d'extraction peuvent varier en raison de différents facteurs (e.g., le débit de filtration, la taille et la composition chimique des cartouches de Mn, etc...). Enfin, comme il a été démontré que les efficacités d'extraction des cartouches de Mn varient d'un échantillon à l'autre, nous recommandons que l'efficacité d'extraction soit quantifiée pour chaque échantillon individuellement plutôt que d'utiliser une efficacité moyenne qui s'appliquerait à tous les échantillons.

Le fruit de ces résultats, en plus d'apporter de précieux conseils à la communauté du

Chapitre 3. Comparaison de méthodes pour déterminer l'efficacité d'extraction 72 des isotopes du radium et de l'²²⁷Ac sur les cartouches Mn

radium-actinium dans l'eau de mer, a permis d'établir un jeu de données de qualité pour deux stations de la campagne SWINGS ayant des signatures bien particulières. Ce jeu de données est exploré dans le chapitre suivant.

Investigation d'une activité hydrothermale au-dessus de la dorsale océanique Sud-Ouest Indienne grâce aux isotopes du Ra et de l' ^{227}Ac

Contents

4.1	Introduction	74
4.2	Résumé en français	75
4.3	Investigation of hydrothermal activity in the South West Indian Ridge region using Ra isotopes and ^{227}Ac as tracers	76
4.4	Conclusion	92

Au cours de ce chapitre, nous nous attachons à analyser le jeu de données déterminé dans le chapitre précédent en étudiant la distribution des quatre isotopes du radium et de l’²²⁷Ac à deux stations. Pour cette étude, j’ai préparé le matériel nécessaire en amont de la campagne SWINGS puis prélevé à l’aide de pompes *in-situ* et de bouteilles Niskin, l’eau de mer à ces deux stations. J’ai analysé les échantillons au RaDeCCs à bord et de retour au laboratoire au spectromètre gamma avec l’aide de mes encadrants de thèse, Pieter van Beek et Virginie Sanial, pour ensuite interpréter les données et réaliser les figures de cette étude. Concernant la partie modélisation, j’ai pu analyser les sorties du modèle GLORYS 12V1, bien que les figures finales aient été réalisées par Frédéric Vivier et Elodie Kestenare. Enfin, j’ai rédigé l’article présenté ci-dessous publié dans Progress in Oceanography (Léon et al., 2023).

4.1 Introduction

Comme vu en chapitre 1, lors de son infiltration dans la croûte océanique fracturée, l’eau de mer interagit avec les roches environnantes, modifiant considérablement sa composition chimique. Des paramètres tels que la température, la salinité, le pH ou encore la composition de la phase solide contrôlent la répartition des radionucléides des séries uranium-thorium entre les phases aqueuse et solide entraînant des échanges d’éléments chimiques entre la croûte et l’eau de mer. Dans les systèmes marins, en raison de la force ionique élevée dans l’eau de mer, le radium est libéré des surfaces minérales ou des particules se retrouvant ainsi principalement dans la phase dissoute. Au contraire, le thorium (Th) et le protactinium (Pa) sont fortement réactifs vis-à-vis des particules et s’adsorbent de préférence sur les surfaces minérales (Cochran, 1982). L’actinium (Ac) a quant à lui une affinité particulière intermédiaire. L’²²⁷Ac s’adsorbe significativement sur les particules et les surfaces minérales (Moore et al., 2008, 2021; Kipp et al., 2015). Toutefois, en raison de sa plus grande solubilité par rapport au Th et au Pa, l’²²⁷Ac est partiellement libéré dans la phase dissoute une fois produit par la désintégration radioactive du ²³¹Pa (Anderson et al., 1983; Nozaki, 1984, 1993). De ce fait, près des dorsales océaniques, les activités du radium augmentent dans la phase dissoute avec avec la température et l’acidité de l’eau de mer (Edmond et al., 1979, 1982; Campbell et al., 1988; Kadko and Moore, 1988; Kipp et al., 2015).

Depuis la fin des années 1980, les isotopes du radium ont été largement utilisés pour tracer les panaches hydrothermaux (Kadko and Moore, 1988; Kadko, 1996; Kadko and Butterfield, 1998; Kadko et al., 2007; Moore and de Oliveira, 2008; Moore et al., 2021; Kipp et al., 2018b; Neuholz et al., 2020b). Le ²²⁸Ra, produit par la désintégration radioactive du ²³²Th ($t_{1/2} = 1,405 \times 10^{10}$ années) est un traceur privilégié pour étudier les processus se produisant sur des échelles de temps < 5 ans autour des sources hydrothermales (Kadko, 1996; Kadko and Moore, 1988; Kadko and Butterfield, 1998; Kadko et al., 2007). Plus récemment, les isotopes à courte durée de vie ²²³Ra et ²²⁴Ra - produits par la désintégration radioactive de l’²²⁷Ac ($t_{1/2} = 21,8$ ans) et du ²²⁸Th ($t_{1/2} = 1,9$ ans), respectivement - ont été utilisés afin de mieux évaluer le temps de résidence de l’eau de mer dans la croûte terrestre et les flux d’éléments traces autour de ces systèmes, à des échelles de temps plus courtes (Kadko et al., 2007; Moore et al., 2008; Kipp et al., 2018b; Neuholz et al., 2020a; Moore et al., 2021). Plus précisément, Moore et al. (2008) ont été les premiers à observer des activités élevées de ²²³Ra supérieures

à celles de son père (le ^{227}Ac) dans le système hydrothermal à basse température de Puna Ridge (Hawaï, États-Unis). Ils ont ainsi démontré que le ^{223}Ra est un puissant traceur des panaches hydrothermaux à basse température. En raison de l'affinité particulière du ^{231}Pa , et dans une moindre mesure de l' ^{227}Ac , les activités de ^{227}Ac observées à proximité des panaches devraient être similaires, voire inférieures, à celles des eaux environnantes (Moore et al., 2008; Geibert et al., 2008). Cependant, Kipp et al. (2015) ont montré que les panaches hydrothermaux pouvaient agir comme une source d' ^{227}Ac dans l'océan profond, suggérant que l' ^{227}Ac pouvait être utilisé comme traceur de ces systèmes.

Avec une vitesse d'expansion totale d'environ 14-16 mm par an, la dorsale indienne sud-ouest (SWIR) est l'une des dorsales les plus lentes au monde (Patriat et al., 1997). À ce jour, des dizaines de systèmes hydrothermaux actifs ont été identifiés le long de la SWIR, de la partie la plus occidentale au large de la côte de l'Afrique du Sud (Baker et al., 2004) à la partie la plus orientale au large de la côte de Madagascar (German et al., 1998; Tao et al., 2012, 2014; Liao et al., 2018)). La présence de panaches hydrothermaux avait notamment été suspectée lors d'une précédente campagne menée dans la région entre les zones de fracture du Prince Edward (35°E) et d'Eric Simpson (40°E) (campagne SWIFT, janvier-mars 2001; Eric, 2001). Au cours de cette campagne, diverses données géophysiques (bathymétrie, magnétisme et gravité) ont été acquises le long de la dorsale (Eric, 2001). Plus tard, Sato et al. (2013), en réalisant une étude géophysique entre les zones de fracture Prince Edward et Eric Simpson (latitude 35 - 40° E), ont mis en évidence l'activité magmatique dans cette région. Suite à ces travaux préliminaires, une étude bathymétrique à haute résolution a été menée sur cette faille pendant la campagne SWINGS. Des échantillons provenant de deux stations de cette zone où une activité hydrothermale était suspectée ont également pu être analysés. Dans l'étude ci-dessous, nous présentons les données des isotopes du radium et de l' ^{227}Ac issues de ces deux stations et nous mettons en évidence la présence d'une activité hydrothermale.

4.2 Résumé en français

Il a été démontré que les cheminées hydrothermales sont d'importants vecteurs pour divers éléments chimiques dans l'océan. Cependant, l'intensité des flux chimiques associés à ces systèmes et le devenir des éléments chimiques le long des panaches hydrothermaux sont encore largement méconnus. Au niveau de deux stations situées au-dessus de la dorsale sud-ouest indienne (SWIR), nous étudions les distributions des quatre isotopes du Ra (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra et ^{228}Ra) et de l' ^{227}Ac qui ont été utilisés comme traceurs de l'activité hydrothermale. Alors que les profils verticaux de ^{226}Ra , ^{228}Ra et de l' ^{227}Ac ne montrent pas d'enrichissement clair en profondeur, des signatures inhabituelles de ^{223}Ra et ^{224}Ra en excès - $^{223}\text{Ra}_{ex}$ et $^{224}\text{Ra}_{ex}$ - près du fond marin sont attribuées à la présence d'une activité hydrothermale. L'écart observé entre les différents isotopes est attribué à une réactivité chimique différente lorsque l'eau de mer circule dans la croûte et/ou à des taux de régénération différents entre les différents isotopes dans le fluide. Un modèle de diffusion 1D appliqué aux profils verticaux des isotopes de Ra à courte durée de vie (^{223}Ra et ^{224}Ra) a permis d'estimer des coefficients de diffusion verticaux (K_Z) entre $38 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $149 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Ces valeurs élevées suggèrent un

fort mélange probablement favorisé par la bathymétrie complexe de la région. En combinant ces K_Z avec le gradient vertical de Fe dissous (dFe), nous estimons un flux vertical de dFe (139 à 1173 nmol m⁻² d⁻¹). Ces résultats confirment que les dorsales à faible taux d’expansion constituent d’importantes sources de dFe dans l’océan profond.

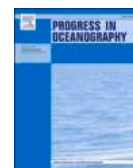
4.3 Investigation of hydrothermal activity in the South West Indian Ridge region using Ra isotopes and ²²⁷Ac as tracers



Contents lists available at ScienceDirect

Progress in Oceanography

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



Investigation of hydrothermal activity in the South West Indian ridge region using Ra isotopes and ^{227}Ac as tracers

Morgane Léon^{a,*}, Pieter van Beek^{a,*}, Virginie Sanial^{b,*}, Corentin Baudet^c, Matthew A. Charette^d, Marc Souhaut^a, Frédéric Vivier^e, Elodie Kestenare^a, Catherine Jeandel^a, Hélène Planquette^c

^a Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS), Université de Toulouse, CNES/CNRS/IRD/Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3), Toulouse, France

^b Université de Toulon, Aix Marseille Univ., CNRS, IRD, MIO, Toulon, France

^c CNRS, Univ Brest, IRD, Ifremer, LEMAR, F-29280, Plouzané, France

^d Department of Marine Chemistry and Geochemistry, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA 02543, USA

^e LOCEAN-IPSL, CNRS, Sorbonne Université, Paris, France

ABSTRACT

Hydrothermal vents have been shown to be important vectors for various chemical elements into the ocean. However, both the intensity of the chemical fluxes associated with these systems and the fate of the chemical elements along the plume are still largely overlooked. At two stations located above the South West Indian Ridge (SWIR), we investigate the distributions of the Ra quartet (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra and ^{228}Ra) and ^{227}Ac that have been used as tracers of hydrothermal activity. While the vertical distributions of ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{227}Ac do not show a clear enrichment at depth, unusual signatures of excess ^{223}Ra and ^{224}Ra near the seafloor are attributed to the presence of a hydrothermal activity. The discrepancy observed between the different isotopes is attributed to different chemical reactivity when seawater circulates within the crust and/or to different regeneration rates within the fluid. A 1D diffusion model applied to the vertical profiles of short-lived Ra isotopes provided an estimation of the vertical eddy diffusivity coefficients (K_z) between $38\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ and $149\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$. These high values suggest strong mixing likely favored by the complex bathymetry in the region. By combining these K_z with the vertical gradient of dissolved Fe (dFe), we estimate a vertical flux of dFe that ranges from 139 to $1173\text{ nmol m}^{-2}\text{ d}^{-1}$. These results confirm that low-expansion-rate ridges could be significant sources of dFe to the deep ocean.

1. Introduction

Since their discovery in the late 1970's (Corliss et al., 1979), hydrothermal vents have been studied worldwide from biological, chemical and geological perspectives (Wolery and Sleep, 1976; Humphris et al., 1995; German and Von Damm, 2003; Baker et al., 2013). We distinguish two main types of hydrothermal systems. At spreading ridges, magma chambers that contain molten rock (basaltic and/or gabbroic) discharge lavas onto the ocean floor during volcanic eruption events, producing black smokers and associated diffuse flows systems. Other hydrothermal vents, known as mafic or ultramafic systems, are supplied by fault activities and observed tens of kilometers off-axis (Martin et al., 2008).

When seawater percolates through the fractured oceanic crust, it interacts with the surrounding rocks, which modifies significantly the seawater chemical composition (Krishnaswami et al., 1982). For example, temperature, salinity, pH as well as the composition of the

solid phase control the partitioning of radionuclides from the U-Th series between the aqueous and solid phases. While in marine systems radium (Ra) is easily released from surfaces or particles due to the high ionic strength and is then found mostly in the dissolved phase, thorium (Th) and protactinium (Pa) are strongly reactive to particles and preferentially adsorb onto mineral surfaces (Cochran, 1982). ^{227}Ac is also believed to have a significant affinity for particles and may be partially adsorbed onto mineral surfaces (Moore et al., 2008; Kipp et al., 2015), but due to its higher solubility relative to Th and Pa, ^{227}Ac is partially released into the dissolved phase once it is produced by the radioactive decay of ^{231}Pa (Anderson et al., 1983; Nozaki, 1984, 1993). Near mid ocean ridges, radium activities increase in the dissolved phase in relationship with temperature and the acidic nature of seawater (Edmond et al., 1979, 1982; Campbell et al., 1988; Kadko and Moore, 1988; Kipp et al., 2015). Radium isotopes that display different half-lives (^{224}Ra , 3.66 days; ^{223}Ra , 11.4 days; ^{228}Ra , 5.75 years; ^{226}Ra , 1600 years) have thus been widely used to trace hydrothermal plumes (Kadko and Moore,

* Corresponding authors.

E-mail addresses: morgane.leon@univ-tlse3.fr (M. Léon), pieter.van-beek@univ-tlse3.fr (P. van Beek), virginie.sanial@univ-tln.fr (V. Sanial).

<https://doi.org/10.1016/j.pocean.2023.103191>

Received 27 February 2023; Received in revised form 11 December 2023; Accepted 11 December 2023

Available online 19 December 2023

0079-6611/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1988; Kadko, 1996; Kadko and Butterfield, 1998; Kadko et al., 2007; Moore et al., 2008; Kipp et al., 2018; Neuholz et al., 2020a; Moore et al., 2021). ²²⁸Ra, produced by the radioactive decay of ²³²Th ($t_{1/2} = 1.405 \times 10^{10}$ years) is a preferred tracer to study the crustal residence time of fluids (Kadko and Moore, 1988; Kadko, 1996; Kadko and Butterfield, 1998; Kadko et al., 2007). More recent studies used the short-lived isotopes, ²²³Ra and ²²⁴Ra - produced by radioactive decay of ²²⁷Ac ($t_{1/2} = 21.8$ years) and ²²⁸Th ($t_{1/2} = 1.9$ years), respectively - in order to constrain seawater residence time and trace element fluxes around hydrothermal vents at shorter time scales (Kadko et al., 2007; Moore et al., 2008; Kipp et al., 2018; Neuholz et al., 2020a; Moore et al., 2021). More specifically, Moore et al. (2008) were the first to observe high activities of ²²³Ra in excess of its parent ²²⁷Ac in the low temperature hydrothermal vent system of Puna Ridge (Hawaii, USA), thus demonstrating that ²²³Ra was a powerful tracer of low-temperature vents. Because of the particle affinity of ²³¹Pa and to a lesser extent of ²²⁷Ac, the ²²⁷Ac activities observed in the vicinity of low temperature ridges are expected to be similar or even lower than those in the ambient waters (Moore et al., 2008; Geibert et al., 2008). However, Kipp et al. (2015) have shown that hydrothermal vents could be a source of this element to the deep ocean and thus suggested that ²²⁷Ac could be used as a tracer of these systems.

It is now well established that hydrothermal vents constitute significant vectors for various gases and trace elements into the sea (Von Damm, 1990; Elderfield and Schultz, 1996; German and Seyfried, 2014). In the vicinity of these systems, waters may be enriched in various chemical elements and unique ecosystems develop (Ramirez-Llodra et al., 2010; Lemaitre et al., 2020). Fast spreading ridges are thought to be important contributors to the oceanic iron inventory (e.g., Tagliabue et al., 2010) while slow spreading ridges have long been considered as less significant and thus have been less explored, although they represent about half of the global mid ocean ridge axis (Tagliabue et al., 2010). Interestingly, Saito et al. (2013) reported an upward revision of estimated vent contribution of dissolved Fe (dFe) in the slow spreading rate Mid-Atlantic Ridge and suggest that the ridge spreading rate is not the first order control of Fe flux from hydrothermal vents. The impact of hydrothermal systems on the oceanic biogeochemical cycles depends not only on the magnitude of the system, but also on the processes that control the persistence and the transport of the chemical elements, which can extend thousands of km from the source, as was shown for Fe (Resing et al., 2015; Neuholz et al., 2020a,b; Tagliabue et al., 2022). In the Southern Ocean, inputs from the various hydrothermal vents to the surface may be favored by topography upwelling features (Walter et al., 2010). However, the remoteness and extreme conditions of this region complicate the investigation of hydrothermal vent localization and the fate of their plumes (Ardyna et al., 2019). Because the Southern Ocean is the largest iron-limited region of the global ocean, making phytoplankton highly sensitive to Fe inputs (Boyd and Ellwood, 2010), it was proposed that upwelled hydrothermally influenced deep waters could promote phytoplankton blooms in this region (Tagliabue et al., 2010; Ardyna et al., 2019; Schine et al., 2021). However, Lough et al. (2023) highlight the complexity of tracing hydrothermal Fe supply due to uncertainties associated with the at-sea sampling strategy and the temporal nature of plume dynamics. Hence it is important to constrain the localization, the transport rate, as well as the fluxes of trace elements and isotopes emanating from slow spreading ridge, especially in this region of the world's ocean.

The South West Indian Ridge (SWIR) is among the world's slowest spreading ridges with a full spreading rate of $\sim 14\text{--}16 \text{ mm y}^{-1}$ (Patriat et al., 1997). To the present day, tens of active hydrothermal vents have been identified along the SWIR, from the Westernmost part, off the coast of South Africa (Baker et al., 2004), to the Easternmost part, off the coast of Madagascar (German et al., 1998; Tao et al., 2009, 2014; Han et al., 2010; Liao et al., 2018). The presence of a hydrothermal activity was suspected from a previous cruise conducted in the region between Prince Edward (35°E) and Eric Simpson (40°E) fracture zones (SWIFT cruise,

Jan-March 2001; Humler, 2001). During this latter cruise, various geophysical data (bathymetry, magnetism and gravity) were acquired along the ridge (Humler, 2001). Further, Sato et al. (2013) highlighted magmatic activity in this region by conducting a geophysical survey between the Prince Edward and Eric Simpson fracture zones (latitude 35 – 40° E). Following these previous studies, a detailed bathymetric survey was conducted in this region of the SWIR during the SWINGS cruise and two stations where hydrothermal activity was suspected were studied. In the present study, we investigated the distribution of the four radium isotopes and ²²⁷Ac at these two stations. Radium isotopes and ²²⁷Ac were used as tracers i) to investigate on the presence of a hydrothermal activity, ii) to quantify the vertical eddy diffusivity coefficient K_z and iii) to estimate the vertical flux of dFe associated with these systems.

2. Materials and methods

2.1. Study area and geological settings

The SWINGS cruise took place on the R/V *Marion Dufresne* from January to March 2021 (<http://dx.doi.org/10.17600/18001925>) as part of the GEOTRACES program (GA01section). This cruise was designed to study the distribution of trace elements and isotopes in the Indian sector of the Southern Ocean along a section between South Africa and Heard Island. Part of the investigated transect was explored for bathymetry (see section 2.2.) and two stations (Station 14, 1388 m, 44°51.690 S, 36°10.460 E; Station 15, 1770 m, 44°51.178 S, 36°13.841 E) were studied over the SWIR to investigate the presence of hydrothermal activity, following a previous cruise that was conducted in this specific region (Humler, 2001).

The SWIR is a major plate boundary separating Africa and Antarctica for more than 100 Ma. The ridge extends 7700 km from the Bouvet triple junction at 55° S, 1° W to the Rodrigues triple junction at 26° S, 70° E and due to its ultra-slow spreading rate, the SWIR is one of the most rugged topographies of all the world's ridges (DeMets et al., 1990). Based on magma supply, the SWIR can be divided into three sections where several hydrothermal fields have already been discovered: (i) the western region, located west of the Andrew Bain transform fault, which has a moderate averaged magma supply, (ii) the middle region, located between Andrew Bain (~31°E) and Gallieni (~52°E) transform fault, which has a strong averaged magma supply and (iii) the eastern region, located east of the Gallieni transform fault, which has a weak averaged magma supply (Sauter and Cannat, 2010; Tao et al., 2023). The middle region is overall hotter, has a thicker oceanic crust and displays locally strong magma supply areas, discretely distributed along the section (Tao et al., 2023). It has been shown that local enhanced magmatism promotes hydrothermal circulation (Tao et al., 2014; Chen et al., 2018). The Dunquiao hydrothermal field located in the middle region - where stations 14 and 15 were investigated - is described as a typical local strong magma supply hydrothermal field with intense magmatic activity (Tao et al., 2012).

A first cruise (SWIFT project, for South West Indian French Transect), initiated research in 2001 in the shallowest part of the SWIR between the Andrew Bain fracture zone and the Gallieni fracture zone (middle section), using a multibeam sonar bathymetry gridded at 100 m (Humler, 2001; <https://doi.org/10.17882/59494>). Through dredging of the seafloor - in the same area as station 14 investigated during the SWINGS project - pillow basalts, few pieces of ropey lava flows and traces of biological activity were observed (e.g. at the SWIFT station DR05 located 44°51 S, 36°10 E, 1320 m). The section investigated here during the SWINGS project for bathymetry (see section 2.2) is part of a larger segment (PE-1) studied by Sato et al. (2013) who conducted geophysical surveys including bathymetry, gravity and magnetism on the SWIR in the vicinity of the Marion hotspot along several segments between Prince Edward and Eric Simpson fracture zones. Segment PE-1 was shown to be dominated by local magma supply, similarly to the Dunquiao hydrothermal field (50.5°E; Tao et al., 2012). Note that in the

eastern part of the SWIR, other hydrothermal fields such as Tiancheng (active, low temperature hydrothermal field) and Tianzuo (inactive hydrothermal field) were also observed in magmatic zones (Chen et al., 2018; Tao et al., 2023). In the PE-1 segment, the crust was estimated to be 7–8 km thick in the region investigated here (that is, around the center of segment PE-1), the area of thick crust generally overlapping the area of shallow topography. Sato et al. (2013) reported a mean spreading rate of segment PE-1 of 16.5 mm a^{-1} , which allows to classify the investigated region as an ultra-slow spreading ridge. Sato et al. (2013) concluded that it may not be excluded that the magmatic activity of segments PE could be influenced by the Marion hotspot. No specific geological observations were conducted during the SWINGS cruise.

2.2. Bathymetric exploration

During the SWINGS cruise, a high-resolution (15 m) multibeam sonar bathymetric exploration was performed during 25 h above the SWIR on an area of approximately 200 km^2 (Fig. 1; <https://doi.org/10.17882/89462>) between the prince Edward fracture zone and the Eric Simpson fracture zone ($36^\circ 05\text{E}$ to $36^\circ 21\text{E}$). Data were acquired with a hull-mounted multibeam echosounder Kongsberg EM122 12 kHz using an optimized configuration for bathymetry data collection. Acoustic data were processed with the GLOBE software (<https://doi.org/10.17882/70460>) to provide a 15 m resolution bathymetry map. The presence of a consistent geomorphological feature (volcano shape) detected by the sonar survey has led to further investigate both stations 14 and 15. The location of the two stations is reported on the high-resolution bathymetric map (Fig. 1). The two stations are located on the flank of the ridge, about 5 km away from each other.

2.3. Sampling method

Acrylic cartridges impregnated with MnO_2 (so called, Mn-cartridges) were prepared according to the protocol established by Henderson et al. (2013). These Mn-cartridges were mounted on McLane in-situ pumps

(ISP) to preconcentrate dissolved Ra isotopes and ^{227}Ac from large volumes of seawater at various depths in the water column. Seawater first passed through Supor ($0.8 \mu\text{m}$ pore size) or QMA (Whatman® $1 \mu\text{m}$ pore size) filters before passing through the Mn-cartridges. Eight ISP were deployed at station 14 and six ISP were deployed at station 15 for 3 h of pumping, thus filtrating through the Mn-cartridges between 427 and 677 L of seawater. Note that the sampling resolution was increased near the seafloor due to the expected presence of a hydrothermal activity. Except for the three shallowest pumps at station 14 (50 m, 200 m, 900 m), two Mn-cartridges were mounted in series in order to provide information on the yield of ^{227}Ac fixation, following Henderson et al. (2013) and Le Roy et al. (2019).

Water samples were also collected from Niskin bottles (ca. 12 L) mounted on a rosette and deployed at the same depths as the ISPs. These samples were designed to collect dissolved ^{226}Ra . Because ^{226}Ra displays higher activities in seawater than ^{223}Ra , ^{224}Ra and ^{228}Ra , the analysis of ^{226}Ra can be conducted in relatively small volumes ($\sim 10\text{--}12 \text{ L}$). These samples were then passed by gravity through 10 g of acrylic fibers impregnated with MnO_2 (so called, Mn-fibers) at a flow rate $< 0.5 \text{ L min}^{-1}$ to quantitatively adsorb ^{226}Ra isotopes. By doing so, we assume that the Mn-fibers scavenge 100 % of Ra (Moore and Reid, 1973).

To sample dissolved iron (dFe), GO-FLO bottles were mounted on a trace metal clean rosette. All manipulations of the GO-FLO bottles occurred into a clean container dedicated for sampling trace elements. Seawater was filtered on-line through a $0.45 \mu\text{m}$ polyethersulfone filter (Supor) and collected in acid-cleaned 60 mL LDPE bottles. The samples were then acidified within 24 h after collection with HCl (ultrapure grade, Merck, final pH 1.8) (Baudet et al., submitted).

2.4. Analytical method

Both Mn-cartridges and Mn-fibers were analyzed using four Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC) systems (Moore, 2008). All samples were analyzed for 6 to 24 h by flushing the RaDeCC system every 3 h during 5 to 10 min with air, before reintroducing helium into

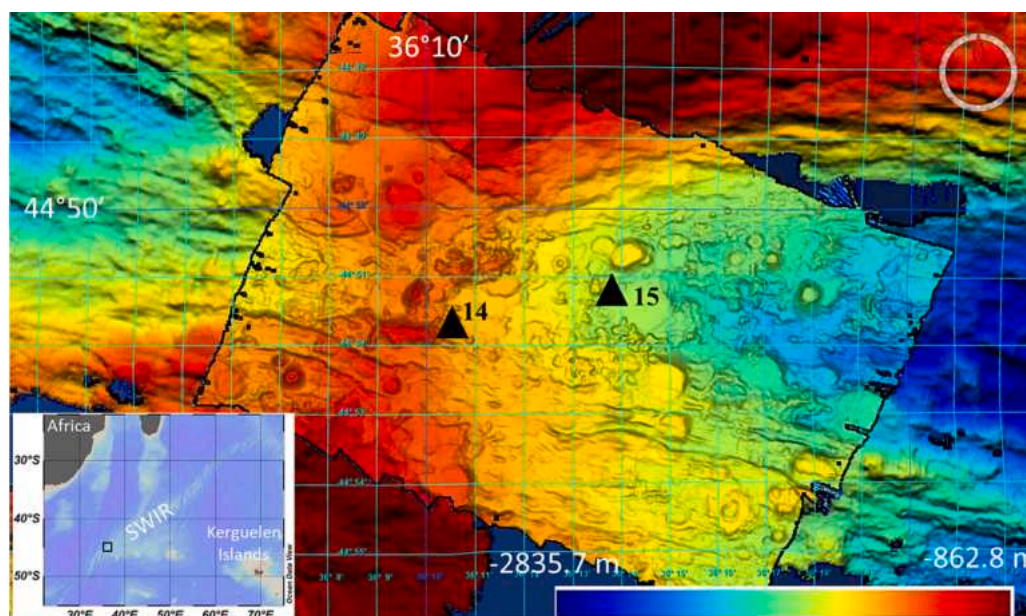


Fig. 1. High resolution (15 m) bathymetry map of the SWIR segment investigated during SWINGS cruise. The locations of stations 14 and 15 are shown as black triangles on the map. The location of the segment is shown on the bottom left panel (black square). The color bar shows the bathymetry that ranges from 862.8 to 2835.7 m.

the system. Because of their short half-life, ²²⁴Ra and ²²³Ra were measured on board, within a few hours of sample collection. This first measurement provides the total ²²⁴Ra (²²⁴Ra_{tot}) and ²²³Ra (²²³Ra_{tot}) activities. A second measurement was conducted 21 days after sampling, to quantify the ²²⁴Ra supported by ²²⁸Th in the samples. These supported activities were then subtracted from the ²²⁴Ra_{tot} activities to determine excess ²²⁴Ra (denoted ²²⁴Ra_{ex}). A third counting was performed about 90 days after sample collection to quantify the ²²³Ra supported by ²²⁷Ac. In the same way, these supported activities were then subtracted from the ²²³Ra_{tot} activities to determine excess ²²³Ra (denoted ²²³Ra_{ex}). In the following, the activities reported for short-lived Ra isotopes are thus ²²³Ra_{ex} and ²²⁴Ra_{ex}. Error propagation calculations followed Garcia-Solsona et al. (2008). RaDeCCs were calibrated with Mn-cartridges and Mn-fibers impregnated with ²³²Th standards. The detection efficiencies of the RaDeCCs for ²²³Ra and ²²⁷Ac were determined following Moore and Cai, (2013). In order to quantify ²²⁷Ac, between 3 and 5 analyses were performed for each sample using RaDeCC and the ²²⁷Ac activities reported here correspond to the mean of these different analyses (Léon et al., 2024). The yield of ²²⁷Ac fixation onto the Mn-cartridges was determined from the two Mn-cartridges placed in series, as was done in the past for various radionuclides (Mann and Casso, 1984; Livingston and Cochran, 1987; Baskaran et al., 1993; van der Loeff and Moore, 1999; Le Roy et al., 2019). Errors reported for the ²²⁷Ac activities correspond to the standard deviation of the mean (1SD).

The analyses of the ²²⁶Ra activities on Mn-fibers were performed using a ²²²Rn extraction line (daughter of ²²⁶Ra, half-life: 3.8 days) followed by alpha scintillation counting system. Briefly, the Mn-fibers are first placed in PVC cartridges (Peterson et al., 2009) and then flushed with helium for five minutes at a flow rate of 250 ml/L. These cartridges are then sealed and held about one week (minimum of 5 days) before being analyzed to await radioactive regrowth of ²²²Rn. The ²²²Rn is then flushed out of the cartridge and cryo-trapped in a copper tube cooled with liquid nitrogen. After about 15 min of ²²²Rn accumulation in the copper tube, the copper tube was heated and the ²²²Rn was guided by helium into a Lucas cell, an airtight chamber covered with silver activated zinc sulfide on its inner walls which emit a photon when struck by an alpha particle (Key et al., 1979; Lucas, 1957; Peterson et al., 2009). The analysis of these cells takes place 3 h after sealing in order to reach the secular equilibrium of the ²²²Rn daughters. Cells are counted for several hours (from 3 to 6 h) in a Rn counting system (model AC/DC-DRC-MK 10–2). Uncertainties reported for ²²⁶Ra include counting statistics and uncertainty on the detection efficiencies (1SD).

The analyses of the ²²⁶Ra activities on Mn-cartridges were performed using a large, low background, high efficiency, well-type germanium gamma spectrometer (SAGE-Well, MIRION-CANBERRA) placed underground at the LAFARA laboratory in the French Pyrénées. The volume of the germanium crystal is 450 cm³ and the diameter of the well is 32 mm. The facility is located under 85 m of rock that protect the detectors from cosmic radiations, thus providing a very low background (van Beek et al., 2013). Prior to analysis, Mn-cartridges were ashed (to reduce the volume) before being placed in plastic tubes. The tubes were then sealed to prevent any loss of ²²²Rn from the samples and were analyzed 3 weeks after the sample preparation to make sure that radioactive equilibrium is reached between ²²⁶Ra, ²²²Rn and the following daughters. ²²⁶Ra activities were determined using the ²¹⁴Pb (295 keV and 352 keV) and ²¹⁴Bi (609 keV) peaks after 5 days of counting. We used the APEX software (MIRION-CANBERRA) to quantify these activities. Uncertainties reported for ²²⁶Ra include counting statistics and uncertainty on the detection efficiencies (1SD).

Here, we report ²²³Ra_{ex}/²²⁶Ra, ²²⁴Ra_{ex}/²²⁶Ra, ²²⁸Ra/²²⁶Ra and ²²⁴Ra_{ex}/²²⁸Ra ratios determined in Mn-cartridges (Table 1). By combining these ratios with the ²²⁶Ra activities determined using Mn-fibers (that quantitatively remove Ra from seawater), we could determine ²²³Ra_{ex}, ²²⁴Ra_{ex} and ²²⁸Ra activities in the water columns at stations 14 and 15. The vertical profiles of ²²⁷Ac activities were built by

Table 1
Radium activities at stations 14 and 15, “<DL” indicates activities below detection limit. Here we report i) the Ra activity ratios determined in Mn-cartridges, ii) Ra activities determined using Mn-fibers and iii) Ra activities in seawater determined by combining the ²²⁶Ra activities determined using Mn-fibers and the activity ratios determined using Mn-cartridges.

Station	Depth (m)	Activity ratios (Mn-cartridges)			Activities (Mn-fibers)			Activities (seawater)		
		²²⁶ Ra/ ²²⁶ Ra	Volume (L)	Depth (m)	²²³ Ra _{ex} / ²²⁶ Ra	Volume (L)	²²⁶ Ra	²²⁴ Ra _{ex} / ²²⁶ Ra	Volume (L)	²²⁶ Ra
14	50	0.026 ± 0.007	427	0.02	0.001 ± 0.0006	11.9	11.11 ± 0.30	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01
	200	0.024 ± 0.007	601	0.04	0.002 ± 0.0006	12.7	13.17 ± 0.23	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01
	900	<DL	615	<DL	<DL	12.7	15.26 ± 0.63	<DL	<DL	<DL
	1000	0.009 ± 0.005	528	0.07	0.002 ± 0.0005	11.9	17.27 ± 0.84	0.16 ± 0.08	0.25 ± 0.02	0.05 ± 0.01
	1100	0.014 ± 0.004	548	0.08	0.003 ± 0.0005	11.8	15.48 ± 0.43	0.22 ± 0.07	0.33 ± 0.02	0.05 ± 0.01
	1150	0.008 ± 0.004	584	0.21	0.004 ± 0.0004	11.9	14.18 ± 0.66	0.12 ± 0.05	0.53 ± 0.03	0.06 ± 0.01
	1200	0.010 ± 0.004	674	0.44	0.006 ± 0.0006	12.0	0.21 ± 0.16	0.18 ± 0.06	1.30 ± 0.02	0.18 ± 0.01
	1250	0.014 ± 0.005	646	1.32	0.007 ± 0.0007	11.9	15.49 ± 0.32	0.22 ± 0.07	2.54 ± 0.06	0.28 ± 0.01
	1300					1311	17.74 ± 0.19			
	1340					1353	3.16 ± 2.21	0.69 ± 0.18	0.88 ± 0.88	
	1360					1370	1.93 ± 1.84	0.47 ± 0.18	0.65 ± 0.65	
15	700	<DL	532	<DL	<DL	11.2	15.84 ± 0.36	0.15 ± 0.08	0.14 ± 0.01	0.02 ± 0.01
	1160	0.009 ± 0.005	579	0.09	0.004 ± 0.0004	11.2	16.57 ± 0.34	0.22 ± 0.08	0.09 ± 0.01	0.03 ± 0.01
	1200	0.014 ± 0.005	503	0.16	0.004 ± 0.0004	11.6	17.51 ± 0.93	0.12 ± 0.05	0.12 ± 0.02	0.18 ± 0.01
	1260	0.007 ± 0.003	665	0.48	0.008 ± 0.0010	11.4	16.19 ± 0.32	0.17 ± 0.08	0.20 ± 0.02	0.04 ± 0.01
	1370	0.011 ± 0.005	677	1.48	0.011 ± 0.0011	11.3	15.19 ± 0.10	0.17 ± 0.08	0.17 ± 0.08	0.17 ± 0.08
	1500					1519	7.05 ± 2.90	0.31 ± 0.30	5.15 ± 0.11	0.86 ± 0.02
	1690	0.017 ± 0.004	630	2.91	0.0011 ± 0.0011	11.2	17.41 ± 0.20	0.30 ± 0.26	5.15 ± 0.11	0.86 ± 0.02
	1755					1755	17.32 ± 0.20	0.30 ± 0.26	5.15 ± 0.11	0.86 ± 0.02

4.3. Investigation of hydrothermal activity in the South West Indian Ridge region using Ra isotopes and ^{227}Ac as tracers

81

M. Léon et al.

Progress in Oceanography 221 (2024) 103191

analyzing ^{227}Ac in Mn-cartridges placed in series, following the protocol described in Le Roy et al. (2019) (see Léon et al., 2024).

In order to analyze the total dFe concentrations, samples were stored at room temperature and measured at LEMAR in Brest, 12 months after sampling. dFe concentrations were analyzed using a preconcentration system seaFAST-picoTM coupled to a high-resolution magnetic sector field inductively-coupled plasma mass spectrometer (SF-ICP-MS, Element XR – Pôle Spectrométrie Océan, Brest) following Tonnard et al., (2020). An air blank (no sample uptaken but with contribution of all reagents) of $0.14 \pm 0.05 \text{ nmol/L}$ was used. The vertical profiles of dFe can be found in Baudet et al. (submitted).

2.5. Ancillary data

Hydrographic profiles were collected with a Seabird SBE911plus conductivity-temperature-depth (CTD) probe with an accuracy of $\pm 0.001^\circ \text{C}$ for temperature and $\pm 0.003 \text{ mS/cm}$ for conductivity. Dissolved oxygen concentration was measured with a Seabird SBE43 sensor attached to the rosette. Oxygen data were further calibrated with ex-situ titrations (Winkler method) from water samples taken at stations regularly spaced during the cruise. Beam transmittance was measured with a WET Labs C-Star transmissometer. Velocity profiles were collected at each station from a pair of lowered-acoustic Doppler current profilers (LADCP) mounted on the rosette, composed of an up-looking and a down-looking Workhorse Sentinel ADCP from Teledyne RD Instruments operating at 300 kHz and 150 kHz, respectively. LADCP data were processed based on the velocity inversion method (Visbeck, 2002) using the IFM-GEOMAR/LDEO software (Visbeck and Krahnmann, version 11.0). Other ancillary data include daily altimeter satellite gridded sea-surface height and derived surface geostrophic currents at 0.25° spatial resolution from the Copernicus Marine Environment Monitoring Service (CMEMS), and daily horizontal current fields at 46 vertical levels from the state of the art GLORYS12 global eddy-resolving ocean and sea ice reanalysis at $1/12^\circ$ horizontal resolution implemented in the framework of the CMEMS (Lellouche et al., 2021). GLORYS12 assimilates a variety of observations including satellite sea level anomaly, surface temperature and sea ice concentration, as well as available hydrographic in situ data. Barotropic tidal currents were estimated separately with the Tide Model Driver (TMD v2.5) package developed by Earth and Space Research, using the TPXO9v5 global tide model with 14 harmonic constituents, assimilating satellite altimeter data (Egbert and Erofeeva, 2002).

3. Results

3.1. Hydrography and circulation above the SWIR

The vertical profiles of temperature, salinity, beam transmission and oxygen are reported in Fig. 2. For both stations, the temperature decreased rapidly over the first 200 m and then more slowly from about 5°C to $2\text{--}3^\circ \text{C}$ near the bottom. Salinity increases almost constantly with depth, with notably a high increase from around 300 m. Beam transmission, which can reflect the presence of particulate matter, increases away from the surface and then stabilizes at a value close to 85.5 % along the vertical profiles. The O_2 concentration remains almost stable from the surface to 200 m ($\sim 270 \mu\text{mol.kg}^{-1}$), then decreases regularly up to 1000 m where it reaches approximately $170 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ near the bottom. Except for a slight increase (0.02) of salinity at station 14 in 70 m thick bottom boundary layer, no clear pattern was observed in salinity, temperature, O_2 or beam transmission that could indicate the presence of a hydrothermal activity at these two stations (Fig. 2). Temperature and salinity observed here suggest a surface mixed layer of about 100 m at Station 14 and about 70 m at station 15. The different water masses encountered were identified. The Antarctic Intermediate Water (AAIW), characterized by temperature between 0 and 5°C and salinity about 33.5–34.5, was found down to 800 m. The Circumpolar Deep Water

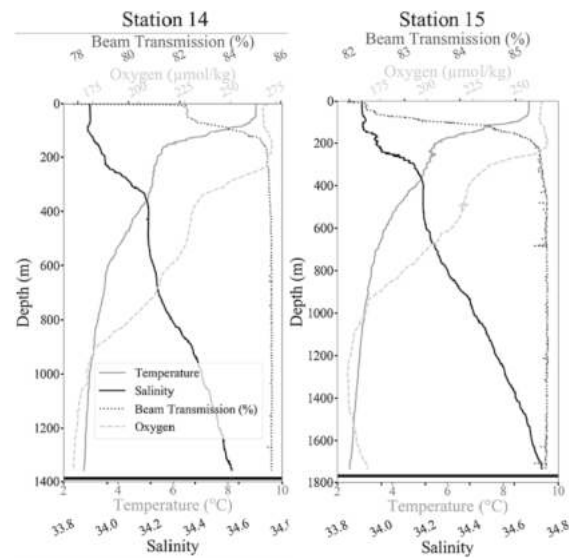


Fig. 2. Temperature (grey full line), salinity (black full line), beam transmission (black dotted line) and oxygen (grey dashed line) profiles at stations 14 (left panel) and 15 (right panel). The horizontal black lines represent the bottom depth for each Station.

(CDW), with a neutral density larger than 27.5 kg m^{-3} , lies just below the AAIW layer and can be decomposed into (i) Upper Circumpolar Deep Water (UCDW) and (ii) Lower Circumpolar Deep Water (LCDW), which was found at depths greater than 1350 m (station 15). The stations were too shallow to observe Antarctic Bottom Water (AABW), usually present below 3000 m (Park and Gamberoni, 1997).

The concurrent surface geostrophic velocity field derived from satellite altimetry averaged between 25 and 29 January (Fig. 3a) indicates that the study area was away from the fronts and deep-reaching jets associated with the Antarctic Circumpolar Current: stations 14 and 15 were located at the center of a weak anticyclonic circulation pattern straddling the ridge, a location associated with a low velocity ($< 5 \text{ cm/s}$). The horizontal velocity field at successive depths is provided by the GLORYS12 reanalysis (Fig. 3b–d). The latter was assessed by comparing the velocity field at 190 m depth, i.e., below the Ekman layer, with the surface geostrophic velocity field from altimetry, demonstrating a reasonable agreement in the region of interest with, however, a slight westward shift of the anticyclonic circulation pattern mentioned above (Fig. 3b). Below 1000 m depth, horizontal currents at stations 14 and 15 are smaller than at the near surface, but remain consistently north-eastwards (Fig. 3c–d).

Focusing on a domain of a few kilometers around the stations, the GLORYS12 currents below 1000 m depth for 28 January 2021 are reported in Fig. 4, together with those measured on station. Two LADCP casts were performed at station 14 (28 January, 17 h UTC and 21 h UTC) whereas only one was performed for station 15 on 29 January 17 h UTC. The two casts at station 14 provide an appreciation of the importance of tidal currents, with nearly opposing directions at a 4 h interval. This reversal of currents at station 14 is roughly consistent with the modeled barotropic tidal currents according to TPXO9v5 (green arrows). The principal lunar semidiurnal M2 constituent overwhelmingly dominates, accounting for 99 % of the tidal current variance for the period ranging from 27 January to 2 February. The corresponding M2 tidal ellipses are slightly stretched along a southeast-northwest axis (Fig. 4), and identical between station 14 and 15, although the influence of local topography seems to be important as evidenced by the preferential direction of LADCP currents across the saddle point of the ridge, west of station 14.

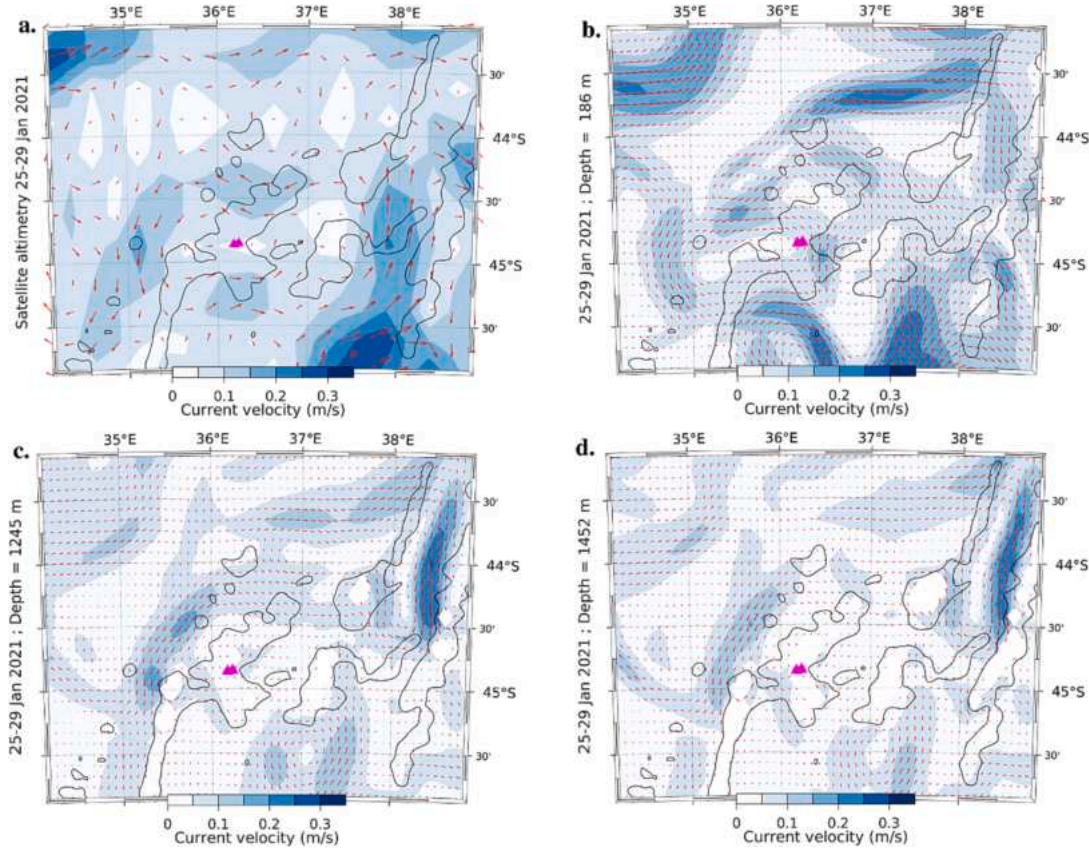


Fig. 3. Map of horizontal currents averaged between January 25 and January 29, 2021, from satellite altimetry (a) and from the GLORYS12 reanalysis at 190 m (b), 1250 m (c) and 1450 m (d). The black line denotes the 2000 m isobath. The location of Stations 14 and 15 is indicated by magenta triangles. Units in m s^{-1} .

The effective resolution of the TPX09 atlas of tidal constituents is $1/6^\circ$ (>18 km) away from coastal regions while the provided map resolution is $1/30^\circ$; therefore, the fine scales of the flow associated with the local bathymetry cannot be resolved. At station 15, the LADCP current below 1000 m depth is northeastward, consistent, albeit larger, with the velocity field from the GLORYS12 simulation, which does not include tides. Note that GLORYS12 currents were nearly constant over the few days preceding *in-situ* measurements. We conclude from this analysis that horizontal currents below 1000 m depth include a substantial contribution from the semidiurnal tide, on the order of 5 cm s^{-1} or more at station 14 where it appears to be the dominant signal. Superimposed on tidal currents, the GLORYS12 simulation features a smaller constant northeastward flow, that seems topographically guided along the ridge. This current is increasingly larger to the east according to GLORYS12 reaching $\sim 5 \text{ cm s}^{-1}$ at station 15, where its direction is consistent with LADCP data, but also with the slope of isopycnals between stations 14 and 15 (not shown). The differences between LADCP data and model can be explained by many factors, which include, besides tides, the high-frequency/small-scale dynamics that are not resolved.

3.2. Ra isotopes and ^{227}Ac activities above the SWIR

The activities of radium isotopes ($^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$, $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ^{226}Ra , ^{228}Ra) are reported in Table 1 and the vertical profiles of $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities are shown in Fig. 5. For both isotopes, we observe very low activities in surface waters at station 14 (<0.03 disintegration per minute

per 100L; $\text{dpm } 100\text{L}^{-1}$) and activities below the detection limit at 900 m. Activities then increase with increasing depth and reach values up to $0.69 \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$ and $3.16 \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$ at 1353 m for $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$, respectively. Note that both activities slightly decrease after these maxima near bottom depths. A similar vertical distribution is observed at station 15, where higher activities are found below 1200 m. $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities reach values of $7.05 \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$ and are higher than the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities (maximum activity of $0.98 \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$) around 1700 m. Short-lived isotopes were even measurable on small volume samples ($10.9\text{--}21.2$ L filtered through Mn-fibers), which is uncommon for open ocean waters (Fig. 5 and Table 1). Note that the activities of short-lived Ra isotopes determined on Mn-fibers (small volumes) are similar to the activities determined on Mn-cartridges (large volumes), but the uncertainties are much higher on Mn-fibers (Table 1). The Ra activities variability between the two sampling methods may be due to cast-to-cast variability in the plume height, as it was shown in the Mid Atlantic Ridge (Rudnicki et al., 1994) or to the lower sampling resolution of the pump casts. The ^{227}Ac activities determined at stations 14 and 15 are reported in Table 2. The ^{227}Ac activities at station 14 appear to be variable (Fig. 6), with lower activities ($\sim 0.020 \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$) at the surface, 900 m and 1160 m and relative higher activities ($\sim 0.035 \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$) at 1000 m, 1200 m and 1260 m. For station 15, ^{227}Ac activities are in the range of $0.018\text{--}0.054 \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$, slightly increasing with depth.

The vertical profiles of ^{226}Ra and ^{228}Ra are shown in Fig. 7. ^{228}Ra activities are up to $0.31 \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$ in surface waters at station 14 but

4.3. Investigation of hydrothermal activity in the South West Indian Ridge region using Ra isotopes and ^{227}Ac as tracers

83

M. Léon et al.

Progress in Oceanography 221 (2024) 103191

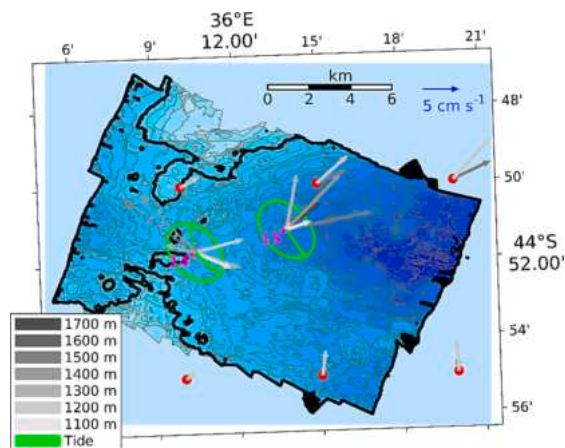


Fig. 4. Horizontal currents at depths below 1000 m measured by the LADCP at station 14 on 28 January 2021 and at station 15 on 29 January. A second LADCP cast was performed at Station 14 on 28 January, denoted by thin arrows. Green arrows denote the barotropic tidal current at the time of the cast according to the TPX09v5 model. Corresponding variance ellipses for the dominant M2 constituent computed between 27 January and 2 February are also shown. Current velocity on 28 January from the GLORYS12 reanalysis are shown at a depth of 1250 m and 1450 m (where applicable): red dots denote model grid points. Bathymetry is from the multibeam echo sounder (contour interval 50 m), with the 1250 m isobath highlighted. Unit for the velocity is cm s^{-1} (velocity scale in the top right corner).

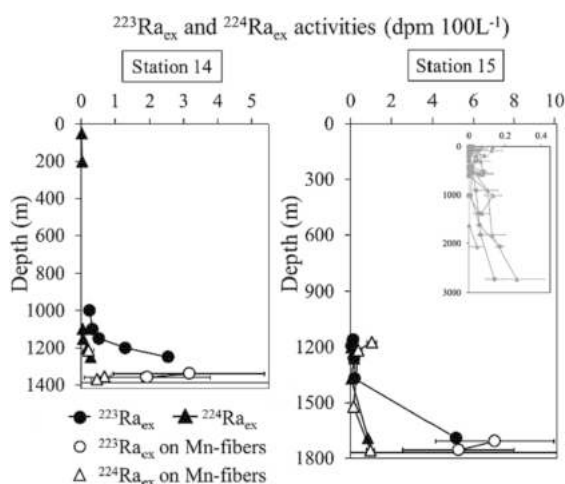


Fig. 5. $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities are shown as black circles and black triangles, respectively. Filled symbols represent activities determined by combining the activities determined using Mn-fibers and Mn-cartridges, while open symbols represent activities determined in the Mn-fibers. The graph in the right panel in grey shows, as a comparison, the vertical profiles observed off Kerguelen islands with grey triangle as $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and grey dots as $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ (Sanial et al., 2015). Errors bars are reported but are often within the symbol. The horizontal lines represent the depth of the seafloor.

are below the detection limit at intermediate depths (700 m and 900 m at stations 14 and 15, respectively). Deeper, ^{228}Ra activities become detectable again, increasing with depth compared to intermediate waters and reach values of $0.25 \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$ near the seafloor at both stations. ^{226}Ra activities range from $11.1 \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$ in surface waters at

Table 2
 ^{227}Ac activities, in $\text{dpm } 100\text{L}^{-1}$, at stations 14 and 15.

Station	Depth (m)	^{227}Ac $\text{dpm } 100\text{L}^{-1}$		
14	50	0.023	±	0.008
	210	0.016	±	0.006
	900	0.018	±	0.007
	1000	0.035	±	0.011
	1100	0.026	±	0.013
	1160	0.020	±	0.008
	1200	0.035	±	0.010
	1260	0.034	±	0.012
15	700	0.018	±	0.012
	1160	0.028	±	0.003
	1200	0.033	±	0.011
	1260	0.038	±	0.004
	1370	0.034	±	0.004
	1690	0.054	±	0.007

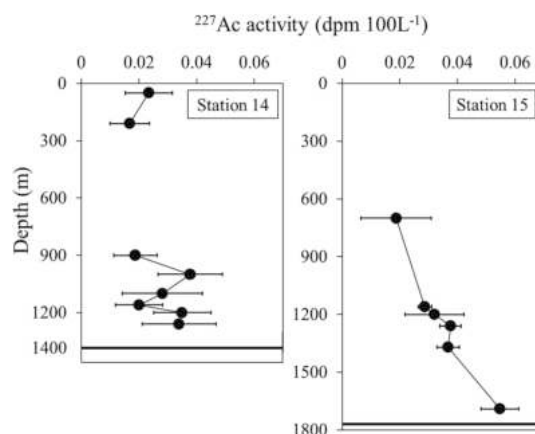


Fig. 6. ^{227}Ac activities are shown as black circles. The horizontal lines represent the depth of the seafloor.

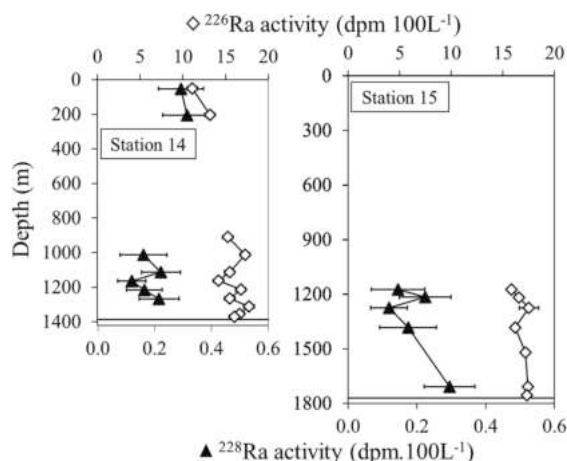


Fig. 7. ^{226}Ra and ^{228}Ra activities are shown as white diamonds and black triangles, respectively. The horizontal lines represent the depth of the seafloor. Errors bars for ^{226}Ra are reported but are often within the symbol.

Chapitre 4. Investigation d'une activité hydrothermale au-dessus de la dorsale océanique Sud-Ouest Indienne grâce aux isotopes du Ra et de l' ^{227}Ac

M. Léon et al.

Progress in Oceanography 221 (2024) 103191

station 14 to activities superior to 17 dpm 100L^{-1} in the deep waters of station 15. Note that the ^{226}Ra activities in deep waters (below 1200 m) appear to be more variable at station 14.

4. Discussion

4.1. Ra isotopes and ^{227}Ac activities above the SWIR

Far from any continental source, the activities of the short-lived radium isotopes rapidly decrease due to radioactive decay and mixing. The ^{223}Ra and ^{224}Ra activities in the open ocean are therefore often negligible, with the exception of waters located near the seafloor that are slightly enriched in ^{223}Ra and ^{224}Ra , as a consequence of Ra diffusion from deep-sea sediments (GEOTRACES Intermediate Data Product Group, 2021). The $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities reported near the seafloor at stations 14 and 15 display maximum values of 7.05 dpm 100L^{-1} and 0.98 dpm 100L^{-1} , respectively. These activities clearly exceed the activities usually found in open ocean waters (GEOTRACES Intermediate Data Product Group, 2021). As a comparison, we report in Fig. 5 all the vertical profiles of $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ determined off Kerguelen Islands in the Southern Ocean (Sanial et al., 2015). Although the waters offshore Kerguelen are slightly impacted by the islands and at depth by the input from the sediments, the $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ never exceed 0.3 dpm 100L^{-1} for both isotopes. At both stations 14 and 15, the $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities are very low above 900 m in agreement with the general pattern described above. At station 14, the highest $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities are observed at 1350 m depth, about 35 m above the seafloor while at station 15, the maximum $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activity is observed at 1700 m depth, about 60 m above the seafloor. As a comparison, Charette et al. (2015) reported maximum activities of 0.97 dpm 100L^{-1} for $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ while never exceeding 0.16 dpm 100L^{-1} for $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, in the deepest samples located ~ 80 m above the ridge crest in the TAG neutrally buoyant plume in the Mid-Atlantic Ridge. Note that all these latter activities are considerably lower than those reported here. As another comparison, Neuholz et al. (2020a) reported $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities up to 0.11 dpm 100L^{-1} and up to 1.4 dpm 100L^{-1} for $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ in the Kermadec arc. The especially high $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities reported near the seafloor at these two stations cannot be explained by diffusion from bottom sediments. Considering the rocks observed in the area (e.g., lava pillows) by Humler et al. (2001) and the geomorphological features (volcano shape) detected during the bathymetry survey (Fig. 1), volcanism could be invoked as a source term. However, the different surveys conducted in the area (Humler et al., 2001; Sato et al., 2013; this study) did not find any evidence for active volcanism in the area. Hydrothermal activity (circulation of fluid into the basalts) is the most likely candidate to explain the Ra signature reported here.

In contrast, the ^{227}Ac activities, up to 0.055 dpm 100L^{-1} , are close to the ^{227}Ac usually observed in open ocean waters outside the influence of hydrothermal vents. A similar pattern was observed in other studies conducted in the vicinity of low temperature ridges, where large increases in $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities were not accompanied by an increase in ^{227}Ac activities (Moore et al., 2008; Geibert et al., 2008). As a comparison, Moore et al. (2008) reported in the Puna ridge activities up to 1.9 dpm 100L^{-1} for $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and up to 0.4 dpm 100L^{-1} for $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ while the ^{227}Ac activities never exceeded 0.02 dpm 100L^{-1} (Geibert et al., 2008). This is in contrast with Kipp et al. (2015) who reported significant enrichment of ^{227}Ac within the neutrally buoyant hydrothermal plume overlying the TAG vent field.

The ^{226}Ra activities reported here are in the typical range of activities usually observed in Southern Ocean waters (i.e. 15 to 17.7 dpm 100L^{-1}) (Charette et al., 2007; Chung, 1987; Ku and Lin, 1976; van Beek et al., 2008). However, while typical open ocean profiles display a smooth increase in the ^{226}Ra activities with increasing depth (Charette et al., 2007; Chung, 1987; Ku and Lin, 1976; van Beek et al., 2008), we observe a significant variability in the ^{226}Ra activities (Fig. 7). This is especially true at station 14 between 910 m and the bottom and to a lesser extent at

station 15 where a small peak is found at 1275 m. These patterns may be related to the presence of a nearby hydrothermal activity, although ^{226}Ra may not be as strongly conclusive as the short-lived Ra isotopes. It cannot be excluded that the high ambient ^{226}Ra activities of the Southern Ocean waters would prevent any excess ^{226}Ra supplied from the ridge to be discerned.

In contrast to ^{226}Ra , the ^{228}Ra activities in the Southern Ocean are extremely low (<0.15 dpm 100L^{-1} ; van Beek et al., 2008; Sanial et al., 2015; Inoue et al., 2022) and are therefore more sensitive to an input from any source term. This is often the case in surface waters in the vicinity of continents/islands and near the seafloor where slight increases are detected (Charette et al., 2007; van Beek et al., 2008; Sanial et al., 2014). The mid water column is often depleted in ^{228}Ra relative to surface and deep waters due to slow downward and upward vertical mixing for these two sources (Charette et al., 2007). At both stations 14 and 15, the ^{228}Ra activities clearly increase with depth from below the detection limit (700–900 m) to ca. 0.2–0.3 dpm 100L^{-1} near bottom sediments. Such activities, however, are still in the range of activities reported in the Southern Ocean near bottom sediments (see e.g., van Beek et al., 2008; Sanial et al., 2015).

In summary, there is a clear unusually high signature of short-lived Ra isotopes near the seafloor, with the $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities (up to 7.05 dpm 100L^{-1}) being higher than the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities (up to 0.98 dpm 100L^{-1}). The patterns of ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{227}Ac activities are less conclusive. We will thus investigate in the following sections the different processes that could lead to the patterns observed among the different isotopes determined in the vicinity of a hydrothermal source.

4.2. Processes at play in the vicinity of the hydrothermal vents as indicated by $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$, $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{226}\text{Ra}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{223}\text{Ra}$ ratios

Owing to the different half-lives of the Ra isotopes, the fluid circulating in the crust may not be similarly enriched in all Ra isotopes. Due to their shorter half-lives, ^{223}Ra and ^{224}Ra are regenerated faster than ^{226}Ra and ^{228}Ra (Charette et al., 2007; Garcia-Orellana et al., 2021; Fig. 8). Because circulation of seawater through the crust occurs generally over relatively short time scales, from days to a few years (Kadko and Moore, 1988; Kadko et al., 2007), Ra may be frequently flushed from the system. As the production of Ra isotopes is notably governed by their half-lives, the residence time of seawater within the crust may not allow a significant ingrowth of the long-lived Ra isotopes by radioactive decay of their parents. Thus, unless the main input process is due to weathering and dissolution of radium rich phases (Hammond et al., 1988), the circulated fluid is expected to display $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{226}\text{Ra}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ activity ratios higher than the rock ratio. The activity ratios can also be affected by the residence time of seawater into the crust depending on the type of the hydrothermal vent. Neuholz et al. (2020a) suggest that the fluid migration is relatively slow for diffuse fluids (as in ultramafic systems) and likely faster for focused venting fluids (as in volcanic systems). Similarly, Kipp et al. (2018) have observed that the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ activity ratio is generally close to 1 in high temperature fluids, suggesting that the residence time of fluids in the crust is long enough (on the order of years) to allow these isotopes to reach secular equilibrium. In contrast, they observe $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ activity ratio often higher (up to 5.5) in low temperature hydrothermal fluids. Several processes discussed by Kipp et al. (2018) may explain the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ activity ratios > 1 . One of them is the faster regeneration of short-lived Ra isotopes compared to long-lived Ra isotopes, as explained above. The $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ activity ratios can also be affected by the residence time of seawater into the crust depending on the type of the hydrothermal vent. Neuholz et al., (2020a) suggest that the fluid migration is relatively slow for diffuse fluids (as in ultramafic systems) and likely a faster for on focused venting fluids (as in volcanic systems). Alternatively, there may be a greater sorption of ^{228}Th at the end of the flow path, with the result that the circulating fluid would become enriched in ^{224}Ra . This hypothesis seems unlikely due to the high

4.3. Investigation of hydrothermal activity in the South West Indian Ridge region using Ra isotopes and ²²⁷Ac as tracers

85

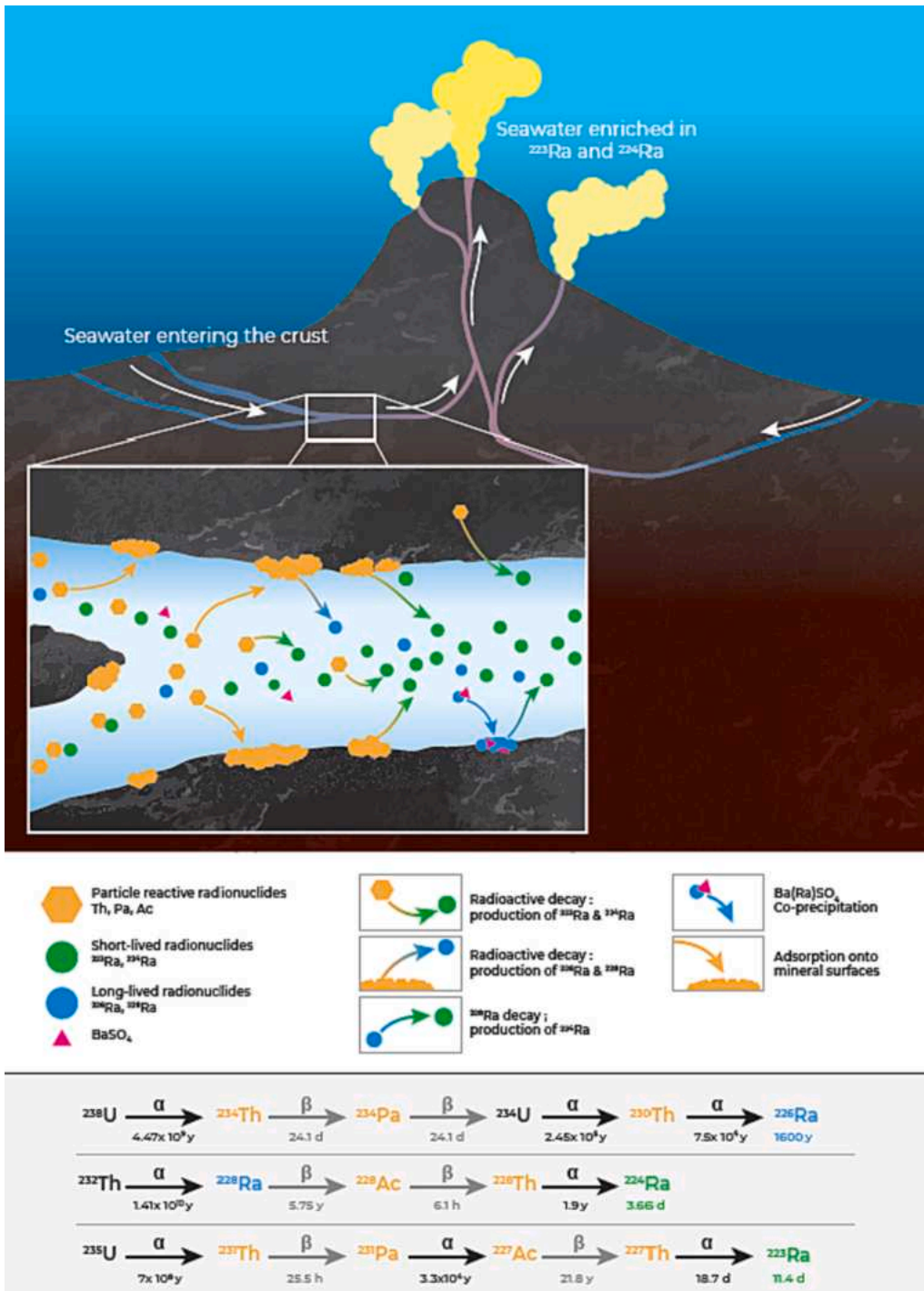


Fig. 8. Conceptual figure illustrating the circulation of the fluid within a hydrothermal system and the associated partitioning of radionuclides from the U-Th decay chain.

particle affinity of ²²⁸Th. Finally, significant sorption or precipitation of long-lived Ra isotopes - including via BaSO₄ co-precipitation - and efficient ²²⁴Ra recoil would also increase the ²²⁴Ra_{ex}/²²⁸Ra ratio in the fluid. Because the sorption process is slow compared to the decay of ²²³Ra and ²²⁴Ra, it is unlikely that short-lived Ra isotopes would be removed by sorption before decay. The ²²⁴Ra_{ex}/²²⁸Ra and ²²³Ra_{ex}/²²⁶Ra ratios will also decrease when the plume is transported away from the source, because radioactive decay of ²²⁴Ra and ²²³Ra is faster than ²²⁸Ra and ²²⁶Ra. Therefore, the ²²⁴Ra_{ex}/²²⁸Ra ratio in the plume may be indicative of the residence time of the fluid in the crust, which may be related to the fluid temperature and/or the age of the plume.

Assuming that stations 14 and 15 are located in the near vicinity of the vents, the ²²⁴Ra_{ex}/²²⁸Ra and ²²³Ra_{ex}/²²⁶Ra ratios may be compared to the ratios reported in hydrothermal fluids (Kipp et al., 2018), keeping in mind that these ratios decrease with increasing distance from the source. In samples displaying the highest ²²³Ra_{ex} and ²²⁴Ra_{ex} activities, we observe ²²⁴Ra_{ex}/²²⁸Ra activity ratios of 3.46 at 1690 m (station 15), 1.32 at 1250 m (station 14) and 1.10 at 1200 m (station 14). An explanation that would reconcile these different ratios would be that i) the high ratio observed at station 15 may be indicative of a plume resulting from a low temperature fluid (such type of fluid exhibiting ratios up to 5.5; Kipp et al., 2018) and ii) the slightly lower ratios reported at station 14 may thus result from the decrease of the ²²⁴Ra_{ex}/²²⁸Ra ratio when being transported away from the source. This does not mean that both stations are under the influence of the same source. There could be multiple sites of hydrothermal discharge in the region.

The distinction between low and high temperature fluids is not as clear when looking at the ²²³Ra_{ex}/²²⁶Ra activity ratios. In the data reported here, a ²²³Ra_{ex}/²²⁶Ra activity ratio up to 0.16 is observed in the deep water at station 14 and up to 0.3 in the deep water at station 15. This latter value is comparable to data observed at Baby Bare Seamount and is significantly higher (about one order of magnitude) than values usually observed in other vent fluids (i.e., 0.044–0.073; Kipp et al., 2018). The ²²³Ra enrichment of the circulating fluid may be explained by the particle reactive behavior of Ac - compared with Ra - that will adsorb onto mineral surfaces (Moore et al., 2008; Kipp et al., 2015). With time, ²²³Ra will be produced by the decay of ²²⁷Ac and will partition into the aqueous phase. The seawater entering into the ridge also contains ²³²Th, the parent of ²²⁴Ra, that is deposited onto the surfaces, but in much lower concentrations than ²³¹Pa, the parent nuclide of ²²⁷Ac and ²²³Ra (Fig. 8). The expected activity ratio of dissolved ²³²Th/²³¹Pa in Southern Ocean waters is on the order of 0.2–0.3 (calculated from Chase et al., 2003; Thomas et al., 2006). The production of ²²⁴Ra is thus relatively low compared to ²²³Ra production. This may also explain the low ²²⁴Ra_{ex}/²²³Ra_{ex} ratios observed above the SWIR. Similar phenomena have been observed in low temperature hydrothermal vents (Moore et al., 2008; Kipp et al., 2015).

4.3. Determination of vertical mixing using Ra isotopes

The vertical profiles of Ra isotopes can be used to estimate a vertical eddy diffusivity coefficient (K_z) (Li et al., 1980; Moore, 1972; Sarmiento et al., 1982; Ku and Luo, 1994; Charette et al., 2007; van Beek et al., 2008). The short half-lives of ²²³Ra and ²²⁴Ra probably make them less sensitive to lateral advection than other radionuclides (e.g., ²²⁷Ac, ²²⁸Ra and ²²⁶Ra) which display longer half-lives. Moreover, the vertical profiles of ²²⁷Ac, ²²⁸Ra and ²²⁶Ra may be more inclined to be impacted by other sources due to their longer half-life. Assuming (1) steady state on the time scale of ²²³Ra and ²²⁴Ra half-lives (i.e., the supply of ²²³Ra and ²²⁴Ra balances Ra loss by radioactive decay and mixing), (2) no addition or loss of Ra except for radioactive decay and (3) that the vertical dispersion of radium can be approximated to a diffusive process (rather than advective), then a 1D model can be written as follows:

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

where K_z is the vertical eddy diffusivity coefficient, A is the Ra activity, z is the depth above the bottom and λ is the Ra decay constant. The use of a 1D model can be further justified by the structure of horizontal currents below 1000 m (Section 3.1), which are not only small, but more importantly fairly constant with depth (i.e., barotropic).

The solution of the equation (1) is given by:

$$A_z = A_0 \times \exp \left(-z \times \sqrt{\frac{\lambda}{K_z}} \right) \quad (2)$$

where $A = A_0$ at $z = 0$ (bottom depth) and $A = 0$ at $z \rightarrow \infty$. We applied the equation (2) to the vertical profiles of ²²³Ra_{ex} and ²²⁴Ra_{ex} obtained on Mn-cartridges at station 14 between 1000 m and 1250 m. K_z can be calculated from the best exponential fit coefficient of a plot of ²²³Ra_{ex} or ²²⁴Ra_{ex} vs distance from bottom, by determining the coefficient $m = \sqrt{\lambda/K_z}$. We have chosen here not to include the activities of short-lived Ra isotopes determined on Mn-fibers in the K_z calculation due to their large associated error bars.

Fig. 9 shows the fit of the model to the ²²³Ra_{ex} and ²²⁴Ra_{ex} vertical profiles. We obtain K_z of $38 \pm 2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ($m = -0.01365 \pm 0.00045$; $r = 0.999$; $n = 5$) derived from ²²³Ra_{ex} and $149 \pm 43 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ($m = -0.01213 \pm 0.00249$; $r = 0.962$; $n = 4$) derived from ²²⁴Ra_{ex}. These K_z values are higher than those previously reported on the Crozet or Kerguelen shelves by Charette et al. (2007) and van Beek et al. (2008), respectively ($K_z = 1.5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in both shelves at similar depths), and two or three orders of magnitude higher than the K_z estimated by Law et al. (2003) in the open Southern Ocean ($K_z = 0.11 \pm 0.2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). However, in general, rough topography at oceanic ridges leads to strong mixing compared to the ocean interior (Walter et al., 2010). For example, over the SWIR, MacKinnon et al. (2008) reported K_z higher than $100 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ near the seafloor in Atlantis II Fracture zone. High diffusivity

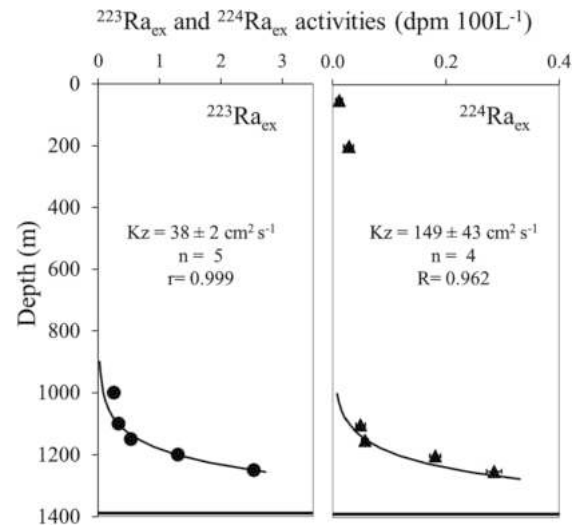


Fig. 9. Vertical eddy diffusivity coefficient (K_z) estimation at station 14 using a simple one-dimensional diffusion model applied to the vertical profiles of ²²³Ra_{ex} (left panel) and ²²⁴Ra_{ex} (right panel). The best exponential fits considering Ra data in the 1000–1250 m depth interval together with the R value are reported. The horizontal lines represent the depth of the seafloor. The uncertainties on the K_z are derived from the uncertainty on the best exponential fit coefficient of Ra activities as function of distance from bottom (Equation (2)).

coefficients are also observed in the vicinity of hydrothermal systems. Neuholz et al., (2020a) thus estimated K_z of $2000 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in the rise height of a plume in the Kermadec arc, while diffusivity coefficients of 130 and $300 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ were observed at Rainbow and Lucky Strike sites (Thurnherr et al., 2002; St Laurent and Thurnherr, 2007). As another comparison, vertical diffusivity coefficients between 40 and $800 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ were estimated in the Mid-Atlantic Ridge region (Keir et al., 2008; Walter et al., 2010). The relatively high K_z values reported here highlight the strong vertical mixing on the ridge flank region. Interestingly, Walter et al. (2010) suggest that slow spreading ridges, because they are characterized by a steeper, more rugged bathymetry, favor an enhanced level of internal wave generation from currents interacting with the topography influencing the strength of the mixing of the plume.

Nevertheless, here we observe a significant difference between the K_z values determined using the two different Ra isotopes, with $K_z(^{224}\text{Ra}) > K_z(^{223}\text{Ra})$. This trend has been invariably observed in studies reporting estimates of horizontal or vertical diffusivity coefficients (Moore, 2000a,b; Hancock et al., 2006; Charette et al., 2007; Colbert and Hammond, 2007; Lamontagne et al., 2008; Moore and de Oliveira, 2008; Koch-Larrouy et al., 2015) and several hypotheses have been proposed to explain this difference. First, the K_z calculation is based on the assumption that it is constant over the distance studied, although it may vary within the water column. Second, the K_z values are derived from two isotopes displaying different half-lives. The K_z thus obtained reflects an integrated pattern related to the residence time of the radionuclide in the water column. The lower K_z estimates derived from $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ may thus be explained by a longer-term integration of the signal (space, time) compared to the K_z estimated from $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ vertical profiles. In addition, short fluctuations in end-member concentrations or water column residence time over short periods of time may impact these calculations, especially for $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$. Finally, Stachelhaus and Moran (2012) suggest that this difference could be attributed to differential or scale-dependent diffusion. In the present study, we thus have no reason to choose one K_z value over the other (i.e., derived from $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ or from $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$).

4.4. Vertical flux of dissolved Fe in the water column

Very few studies reported quantification of chemical fluxes - including dissolved Fe - associated with hydrothermal vents. Recently, Neuholz et al. (2020b) quantified the Fe and Mn fluxes associated with submarine hydrothermal discharge (so called, SHD) at Brothers volcano in the southern Kermadec arc (Pacific Ocean) based on the approach developed to quantify chemical fluxes associated with submarine groundwater discharge (SGD). This method is based on building the Ra inventory in the plume and requires knowledge of the volume and residence time of the plume, as well as the chemical concentrations in the fluid (endmember), including Ra and chemical concentrations. This latter information can only be obtained when a full study is conducted, presumably at a site where the presence and location of hydrothermal vents have been already identified by previous studies. Since the present study was an exploratory study, we do not have the detailed view on the volume of the plume and on the endmember concentrations, as is required by the method of Neuholz et al. (2020b). Here, we attempt to provide an estimate of the dFe flux by using a method that was applied to quantify the vertical chemical fluxes in open ocean waters that are not impacted by hydrothermal vents. The method combines the vertical eddy diffusivity coefficients K_z estimated from the vertical profiles of Ra isotopes with the vertical gradient of dFe. Charette et al., (2007) and van Beek et al. (2008) thus quantified the vertical fluxes of dFe associated with the Crozet and Kerguelen deep-sea sediments. We used the same method using the K_z values determined from the $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ vertical profiles and the vertical gradient of dFe (data from Baudet et al., submitted). As no dFe was sampled at station 15, the flux of dFe was only determined at station 14. The vertical gradient of dFe was found to be $4.28 \cdot 10^{-4} \pm 2.36 \cdot 10^{-4} \text{ nmol L}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ($r = 0.44$; $n = 16$). The sharp peak of

dFe at 1300 m was not considered in the calculation (flagged as an outlier by Baudet et al., submitted). By multiplying the K_z values by the dFe gradient between 975 m and 1364 m depth, the vertical fluxes of dFe thus obtained are $139 \pm 77 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ and $552 \pm 344 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, considering the K_z values determined from $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, respectively. Errors on the dFe fluxes results from the propagation of the uncertainties associated with the K_z and the vertical gradient of dFe. This flux is even higher if we consider a larger depth interval (between 700 m and the bottom) to calculate the dFe vertical gradient. A value of $9.11 \cdot 10^{-4} \pm 0.107 \cdot 10^{-4} \text{ nmol L}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ($r = 0.90$; $n = 19$) is then obtained for the dFe gradient, which is slightly higher than the value calculated above. The resulting vertical flux of dFe is thus $297 \pm 38 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, considering the K_z derived from $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $1173 \pm 367 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, considering the K_z derived from $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$. Overall, the dFe vertical fluxes calculated here range from 139 to $297 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ as derived from $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and from 552 to $1173 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ as derived from $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$.

Schine et al. (2021) estimated dFe fluxes of possible hydrothermal origin ranging from 440 up to $530 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ in the Pacific Southern Ocean, which is consistent with our estimates. Other studies reported dFe fluxes associated with similar systems, with, however, different units which complicates the comparison with our estimates. Neuholz et al. (2020) thus estimated dFe fluxes in the Brothers volcano ranging from 0.15 mol s^{-1} to 71.2 mol s^{-1} while other studies in Juan de Fuca, Rainbow vent field or again Northern Mariana Islands, reported dFe fluxes of 0.61 mol s^{-1} , 9.6 mol s^{-1} and 0.14 mol s^{-1} , respectively (German et al., 2010; Massoth et al., 1994; Buck et al., 2018). Using a geochemical model, Resing et al. (2015), estimated a global hydrothermal Fe flux of $4 \pm 1 \text{ Gmol yr}^{-1}$ while Roshan et al. (2020) estimated a much lower Fe flux of about $0.12 \pm 0.07 \text{ Gmol yr}^{-1}$ taking into account particulate-dissolved Fe exchange. The dFe fluxes estimated in this study are much higher than those previously observed on the Kerguelen Plateau outside any influence of a hydrothermal activity by van Beek et al. (2008) using ^{226}Ra data ($1.0\text{--}14.3 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), by Blain et al. (2007) ($31 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), or again by Tagliabue et al. (2014) where the authors estimate a vertical diffusive dFe flux range of $0.0016\text{--}0.0157 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for the Southern Ocean. On the Crozet Plateau, also outside any influence of a hydrothermal activity, Charette et al. (2007) estimated a vertical dFe flux up to $61 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, which is considerably lower than the one determined here. Finally, we note that the vertical dFe flux reported in this study is in the same order of magnitude as the horizontal ($390 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) or atmospheric ($100 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) fluxes estimated by Planquette et al. (2007) in the Crozet region. The results presented here confirm that hydrothermal systems are a significant source for dFe into the deep ocean. When combined to a strong vertical mixing, significant fluxes of dFe may be transported towards shallower waters. If this dFe reaches surface waters, it could stimulate phytoplankton blooms as suggested by Tagliabue et al. (2010), Ardyna et al. (2019) or Schine et al. (2021). If this study clearly highlights a high vertical flux of dFe at depth (below 700 m), it cannot be concluded here that dFe reaches the upper water column and contributes to fuel phytoplankton bloom.

4.5. Uncertainties around the Ra-based dFe flux estimation

Radium isotopes (with the exception of ^{226}Ra) are generally present in very low concentrations in the open ocean, necessitating the sampling of large volumes of seawater (several hundred liters) in order to measure these activities. The errors associated with $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ measurements are commonly estimated by an error propagation method (Garcia-Solsona et al., 2008), leading to errors of the order of 30 to 40% (up to 53% for the measurement of $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ in this study). Note that the relative low errors associated with the ^{223}Ra activities compared to others studies (up to 14.5% in this study) are due to i) the relatively high ^{223}Ra activities, ii) the large volumes that we collected and iii) the repeated measurements (3 to 5 times) that allowed us to reduce the uncertainty on the ^{227}Ac activity and thus on the $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities

determined using RaDeCC (Le Roy et al., 2019; Léon et al., 2024). The uncertainty associated with the K_z value derives from the uncertainty on the m coefficient determined from the best exponential fit of the ²²³Ra and ²²⁴Ra vertical profiles. The relative standard errors (RSD) associated with the K_z values are thus between 5 and 30 %, when using the vertical profiles of ²²³Ra and ²²⁴Ra, respectively. Finally, the uncertainty on the dFe flux is determined by propagating the uncertainty on the K_z (Fig. 9) and the uncertainty on the vertical dFe gradient. As the dFe gradient has RSD of 12–55 % depending on the depth interval that is considered, the dFe fluxes display RSD of 13 to 62 %. Here, we prefer to report a range of dFe fluxes, the high and low values of the range being determined using the K_z values determined using either ²²³Ra_{ex} or ²²⁴Ra_{ex}. The range of fluxes are far greater than represented by the measurement inaccuracy described above.

In addition to the mathematical error associated with the estimate of the different parameters that are described above, sources of uncertainty may also come from the assumptions around these estimates (steady state assumption on the time scale of ²²³Ra and ²²⁴Ra half-lives, no addition or loss of Ra except for radioactive decay and vertical dispersion of radium can be approximated to a diffusive process, rather than advective). We cannot state with certainty that the system is at steady state on the time scale of ²²³Ra and ²²⁴Ra half-lives. Despite their short half-lives, it is possible that the source releases these isotopes variably over time. Moreover, the tidal influence of the currents can also cause Ra concentrations to vary along the water column. The vertical profiles of ²²³Ra and ²²⁴Ra activities may be affected by additional inputs - other than from the hydrothermal activity - following the radioactive decay of dissolved or particulate ²²⁷Ac or ²²⁸Th. This includes Ra that diffuses out of the sediment or Ra that may be released from bottom nepheloid layers that would constitute an additional benthic Ra source, especially for ²²³Ra which has a longer half-life (Kipp et al., 2015; Neuholz et al., 2020a). However, no increase in turbidity near the bottom was noticed, suggesting the absence of suspended particles in bottom layers. In addition, the minor enrichments from the bottom of ²²⁷Ac and ²²⁸Th (not shown here) probably do not release a significant amount of ²²³Ra or ²²⁴Ra and are considered to add minor uncertainties on the ²²³Ra_{ex} or ²²⁴Ra_{ex} estimates. The high ²²³Ra_{ex} and ²²⁴Ra_{ex} activities observed at depth are thus likely not significantly impacted by any other source that is presumably minor as a comparison to the hydrothermal input. Alternatively, in hydrothermal plumes, Ra can potentially adsorb onto the surfaces of manganese oxides or be incorporated into barite (BaSO₄) and then be partially removed near the source (Moore and Reid, 1973; Reid et al., 1979), a process that may impact the Ra vertical profiles. Finally, significant variability of the plume dispersion even at small space and time scales (Ardyna et al., 2019) may be expected. This suggests that the values of K_z and dFe fluxes estimated here are likely to be valid only for that position at the time when the samples were taken.

In summary, taking into account all the uncertainties mentioned above and considering the large uncertainties associated with K_z and dFe fluxes, these vertical fluxes must be considered as an approximate order of magnitude, limited in space and time. Still, this information is valuable, since information on the chemical fluxes associated with these systems are scarce. The difficulties to generate accurate fluxes of trace elements based on the Ra approach in hydrothermal deep-sea environment has already been demonstrated by Neuholz et al., (2020a,b). For further investigations in this region, a more detailed study is needed, including the study of the plume at a higher spatial resolution (additional stations), which should allow us to better locate both the source and the plume pathways and to better constrain the geochemical processes involved in these systems.

4.6. Speculation on the location of the source

Both the short half-lives and the high activities of ²²⁴Ra_{ex} and ²²³Ra_{ex} determined at stations 14 and 15 suggest that these stations are located in the near vicinity of the source term. The vertical profiles reported

here, however, only provide a 1D view of the water column. By using physical data, we attempt to have a more complete view of the dynamics in the region, which is important to consider since the currents transport the plume away from the source. We aim to use these physical data to estimate how far a signal released at the bottom may be transported away from the source and potentially also to help locating the source term. The analysis of the horizontal circulation below 1000 m presented in Section 3.1 indicates a substantial contribution from tidal currents, a dominant signal at station 14, with a constant northeastward flow guided by the ridge superimposed, larger at station 15 where it reaches $\sim 5 \text{ cm s}^{-1}$ according to the model (Fig. 4). The periodic nature of tidal currents will tend to disperse the different radionuclides more efficiently if these currents are spatially variable. Here the fairly isotropic and homogeneous nature of modeled tidal ellipses (Fig. 4) suggests that barotropic tidal currents will predominantly displace the different chemical elements around in a periodic movement, although we recognize that the tidal model is too coarse to accurately account for the variability of the flow at the short spatial scales of the local bathymetry. The background mean flow, on the other hand, consistently advects the different radionuclides with a mean flow of 5 cm s^{-1} . A mean flow of 5 cm s^{-1} translates to 4.3 km day^{-1} , that is a distance of $\sim 30 \text{ km}$ over one week, assuming that such high Ra signature can persist over such time scale, which is already a high estimate. The source term(s) is(are) thus expected to be within 30 km distance from these stations.

Note that we observe a decrease in the ²²⁴Ra_{ex}/²²⁸Ra activity ratios between the two stations at a potential density of about 27.4 (corresponding to 1200 and 1250 m depth for station 14 and at 1160 and 1200 m depth for station 15) with activity ratio decreasing from 1.21 at station 14 to 0.19 at station 15. Assuming that stations 14 and 15 are impacted by the same source and considering an eastward-northeastward transport (i.e., from station 14 to station 15; see section 3.1 and Figs. 3 and 4), we thus estimate a transit time of about 10 days, yielding to a transport rate of 0.5 cm s^{-1} . A mean flow of 0.5 cm s^{-1} translates to 0.4 km day^{-1} , that is a distance of $\sim 3 \text{ km}$ over one week. The latter estimate determined using a reduced transport rate (0.5 cm s^{-1}) suggests that the source term may be located even closer (within 3 km) to the investigated stations than when using the transport rate reported above (5 cm s^{-1}).

A more precise determination of the source position, however, would require to know the Ra activities (and activity ratios) at the source term and to have a more detailed view of the Ra distribution in the region, in case the plume cannot be traced with temperature and suspended particles.

5. Conclusion

These new investigations in the SWIR region have led to the establishment of a very high-resolution bathymetric map of this area. While there was no clear signature on the vertical profiles of temperature, dissolved oxygen, beam transmission or salinity, ²²³Ra and ²²⁴Ra activities reported in this area highlight the presence of a hydrothermal system, likely located in the near vicinity of the investigated stations due to the short half-lives of these radionuclides. The high activities of ²²³Ra_{ex} and ²²⁴Ra_{ex} compared to long-lived Ra isotopes could be explained by a faster regeneration rate of these isotopes during seawater circulation within the crust. Moreover, we reported here among the highest ²²³Ra_{ex} activities observed in the vicinity of hydrothermal systems, unaccompanied by its parent, ²²⁷Ac. This result suggests that ²²⁷Ac is adsorbed onto mineral surfaces during seawater circulation within the crust whereas ²²³Ra_{ex} is likely released into the dissolved phase. The high ²²⁴Ra_{ex}/²²⁸Ra ratios reported here are in favor of a low temperature fluid. We estimated vertical diffusivity coefficients K_z of $38 - 149 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ using the vertical profiles of ²²³Ra_{ex} and ²²⁴Ra_{ex} activities, respectively. By combining these coefficients to the vertical gradient of dFe, we estimated dFe vertical fluxes of $139 - 297 \text{ nmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, as derived from ²²³Ra_{ex} activities and of $552 - 1173 \text{ nmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, as derived from

4.3. Investigation of hydrothermal activity in the South West Indian Ridge region using Ra isotopes and ²²⁷Ac as tracers

89

M. Léon et al.

Progress in Oceanography 221 (2024) 103191

²²⁴Ra_{ex} activities. These estimates highlight a strong vertical mixing on the flanks of the ridge that could promote a large flux of dFe toward upper waters. This study confirms that short-lived radium isotopes are powerful tracers of hydrothermal plumes associated with slow-rate spreading ridges and supports the importance of low-expansion-rate ridges as significant sources of dFe to the deep ocean. However, a more detailed study should be organized in order to better constrain the exact location of the hydrothermal activity and the fate of the associate plume, to confirm the first results obtained here.

CRedit authorship contribution statement

Morgane Léon: Data curation, Investigation, Methodology, Visualization, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Pieter van Beek:** Conceptualization, Data curation, Investigation, Methodology, Resources, Supervision, Validation, Writing – review & editing. **Virginie Sanial:** Conceptualization, Data curation, Investigation, Methodology, Resources, Supervision, Validation, Writing – review & editing. **Corentin Baudet:** Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Methodology, Resources, Writing – review & editing. **Matthew A. Charette:** Methodology, Supervision, Writing – review & editing. **Marc Souhaut:** Conceptualization, Formal analysis, Methodology, Writing – review & editing. **Frédéric Vivier:** Investigation, Methodology, Visualization, Writing – review & editing. **Elodie Kestenare:** Investigation, Methodology, Visualization, Writing – review & editing. **Catherine Jeandel:** Conceptualization, Funding acquisition, Investigation, Writing – review & editing, Project administration. **Hélène Planquette:** Conceptualization, Data curation, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Project administration, Supervision, Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

The authors thank the captain and the crew of the R/V Marion Dufresne for their assistance during the SWINGS cruise. The authors also thank Emmanuel de Saint-Léger and Fabien Pérault, Marion Lagarde, Nolwenn Lemaitre, Edwin Cotard, Frederic Planchon for their help during the deployment of the in-situ pumps. We are grateful to Gérard Eldin, Sara Sergi, Corentin Clerc and Loyd Izard for CTD data acquisition and preparation of Niskin bottles. We thank Anne Briais, Cédric Boulart, Cyrille Poncelet, Carla Scalabrin, Hervé Bisquay, Cedric Cotté and Lloyd Izard for the hydrothermal survey and to Thomas Zambardi for his help at the LAFARA underground laboratory. The help of Eric Greiner (Mercator Ocean International) who provided state of the art GLORYS12 simulations is gratefully acknowledged. The authors also thank Sébastien Hervé for his talent as a graphic facilitator and Antonin Soulié for his Python skills. We thank Valérie Chavagnac for scientific discussions on hydrothermal vents. The SWINGS project was supported by the French Oceanographic Fleet, ANR (Agence Nationale de la Recherche ; ANR) CNRS/ INSU (Centre Nationale de la Recherche Scientifique/ Institut National des Sciences de l'Univers) and ISblue (ANR-17-EURE-0015). This study has been partially supported through the grant EUR TESS N°ANR-18-EURE-0018 in the framework of the Programme des Investissements d'Avenir. The authors thank Reiner Schlitzer for the Ocean Data View software (<https://odv.awi.de>, 2020) and R Pawlowicz for the M_Map Matlab toolbox. The GEOTRACES 2021 Intermediate

Data Product (IDP 2021) represents an international collaboration and is endorsed by the Scientific Committee on Oceanic Research (SCOR). The International GEOTRACES Programme is possible in part thanks to the support from the U.S. National Science Foundation (Grant OCE-2140395) to the SCOR. M.A.C. was funded by the National Science Foundation Chemical Oceanography program (OCE-1829431). The many researchers and funding agencies responsible for the collection of data and quality control are thanked for their contribution to the IDP2021.

References

- Anderson, R.F., Bacon, M.P., Brewer, P.G., 1983. Removal of ²³⁰Th and ²³¹Pa from the open ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 62, 7–23. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90067-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90067-5).
- Ardyna, M., Lacour, L., Sergi, S., d'Ovidio, F., Sallée, J.-B., Rembauville, M., Blain, S., Tagliabue, A., Schlitzer, R., Jeandel, C., Arrigo, K.R., Claustre, H., 2019. Hydrothermal vents trigger massive phytoplankton blooms in the Southern Ocean. *Nat. Commun.* 10, 2451.
- Baker, E.T., Edmonds, H.N., Michael, P.J., Bach, W., Dick, H.J.B., Snow, J.E., Walker, S.L., Banerjee, N.R., Langmuir, C.H., 2004. Hydrothermal venting in magma deserts: The ultraslow-spreading Gakkel and Southwest Indian Ridges. *Geochim. Geophys. Res.* 9, 1–10.
- E.T. Baker, C.R. German, H. Elderfield, Hydrothermal Plumes Over Spreading-Center Axes: Global Distributions and Geological Inferences, in: Humphris, S.E., Zierenberg, R.A., Mullineaux, L.S., Thomson, R.E. (Eds.), *Geophysical Monograph Series*. American Geophysical Union, Washington, D. C., 2013 47 71. <https://doi.org/10.1029/GM091p0047>.
- Baskaran, M., Murphy, D.J., Santschi, P.H., Orr, J.C., Schink, D.R., 1993. A method for rapid in situ extraction and laboratory determination of Th, Pb, and Ra isotopes from large volumes of seawater. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 40, 849–865. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90075-E](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90075-E).
- Blain, S., Quéguiner, B., Armand, L., Belviso, S., Bombled, B., Bopp, L., Bowie, A., Brunet, C., Brussaard, C., Carlotti, F., Christaki, U., Corbière, A., Durand, I., Ebersbach, F., Fuda, J.-L., Garcia, N., Gerringa, L., Griffiths, B., Guigue, C., Guillerm, C., Jacquet, S., Jeandel, C., Laan, P., Lefèvre, D., Lo Monaco, C., Malits, A., Mosseri, J., Obernosterer, I., Park, Y.-H., Picherl, M., Pondaven, P., Remenyi, T., Sandroni, V., Sarthou, G., Savoye, N., Scouarnec, L., Souhaut, M., Thuiller, D., Timmermans, K., Trull, T., Uitz, J., van Beek, P., Veldhuis, M., Vincent, D., Viollier, E., Wong, L., Wagener, T., 2007. Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean. *Nature* 446, 1070–1074. <https://doi.org/10.1038/nature05700>.
- Boyd, P.W., Ellwood, M.J., 2010. The biogeochemical cycle of iron in the ocean. *Nat. Geosci.* 3, 675–682. <https://doi.org/10.1038/ngeo964>.
- Buck, N.J., Resing, J.A., Baker, E.T., Lupton, J.E., 2018. Chemical fluxes from a recently erupted shallow submarine volcano on the Mariana arc. *Geochim. Geophys. Res.* 19, 1660–1673. <https://doi.org/10.1029/2018GC007470>.
- Campbell, A.C., Palmer, M.R., Klinkhammer, G.P., Bowers, T.S., Edmond, J.M., Lawrence, J.R., Casey, J.F., Thompson, G., Humphris, S., Rona, P., Karson, J.A., 1988. Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge. *Nature* 335, 514–519. <https://doi.org/10.1038/335514a0>.
- Charette, M.A., Gonnea, M.E., Morris, P.J., Statham, P., Fones, G., Planquette, H., Salter, I., Garabato, A.N., 2007. Radium isotopes as tracers of iron sources fueling a Southern Ocean phytoplankton bloom. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 54, 1989–1998. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.06.003>.
- Chase, Z., Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., Kubik, P.W., 2003. Scavenging of ²³⁰Th, ²³¹Pa and ¹⁰Be in the Southern Ocean (SW Pacific sector): the importance of particle flux, particle composition and advection. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 50, 739–768. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00593-3](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00593-3).
- Chen, J., Tao, C., Liang, J., Liao, S., Dong, C., Li, H., Li, W., Wang, Y., Yue, X., He, Y., 2018. Newly discovered hydrothermal fields along the ultraslow-spreading Southwest Indian Ridge around 63°E. *Acta Oceanol. Sin.* 37, 61–67. <https://doi.org/10.1007/s13131-018-1333-y>.
- Chung, Y., 1987. ²²⁶Ra in the western Indian Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 85, 11–27. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(87\)90017-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(87)90017-3).
- J.K. Cochran, The oceanic chemistry of the U- and Th-series nuclides, 1982.
- Colbert, S.L., Hammond, D.E., 2007. Temporal and spatial variability of radium in the coastal ocean and its impact on computation of nearshore cross-shelf mixing rates. *Cont. Shelf Res.* 27, 1477–1500. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2007.01.003>.
- Corliss, J.B., Dymond, J., Gordon, L.I., Edmond, J.M., Von Herzen, R.P., Ballard, R.D., Green, K., Williams, D., Bainbridge, A., Crane, K., Van Andel, T.H., 1979. Submarine thermal springs on the Galapagos rift. *Science* 203, 1073–1083. <https://doi.org/10.1126/science.203.4385.1073>.
- DeMets, C., Gordon, R.G., Argus, D.F., Stein, S., 1990. Current plate motions. *Geophys. J. Int.* 101, 425–478. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1990.tb06579.x>.
- Edmond, J.M., Measures, C., McDuff, R.E., Chan, L.H., Collier, R., Grant, B., Gordon, L.I., Corliss, J.B., 1979. Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: The Galapagos data. *Earth Planet. Sci. Lett.* 46, 1–18. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(79\)90061-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(79)90061-X).
- Edmond, J.M., Von Damm, K.L., McDuff, R.E., Measures, C.I., 1982. Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal. *Nature* 297, 187–191. <https://doi.org/10.1038/297187a0>.

Chapitre 4. Investigation d'une activité hydrothermale au-dessus de la dorsale océanique Sud-Ouest Indienne grâce aux isotopes du Ra et de l'²²⁷Ac

M. Léon et al.

Progress in Oceanography 221 (2024) 103191

- Egbert, G.D., Erofeeva, S.Y., 2002. Efficient inverse modeling of barotropic ocean tides. *J. Atmos. Oceanic Tech.* 19 (2), 183–204. [https://doi.org/10.1175/1520-0426\(2002\)019h0183:EIMOB02.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0426(2002)019h0183:EIMOB02.0.CO;2).
- Elderfield, H., Schultz, A., 1996. Mid-Ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 24, 191–224. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.24.1.191>.
- HUMLER Eric, 2001. MD 121 / SWIFT cruise, Marion Dufresne R/V. <https://doi.org/10.17600/1200030>.
- Garcia-Orellana, J., Rodellas, V., Tamborski, J., Diego-Feliu, M., van Beek, P., Weinstein, Y., Charette, M., Alorda-Kleinglass, A., Michael, H.A., Stieglitz, T., Scholten, J., 2021. Radium isotopes as submarine groundwater discharge (SGD) tracers: Review and recommendations. *Earth-Sci. Rev.* 220, 103681 <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103681>.
- Garcia-Solsona, E., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Dulaiova, H., 2008. Uncertainties associated with ²²³Ra and ²²⁴Ra measurements in water via a Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). *Mar. Chem.* 109 (3–4), 198–219.
- Geibert, W., Charette, M., Kim, G., Moore, W.S., Street, J., Young, M., Paytan, A., 2008. The release of dissolved actinium to the ocean: A global comparison of different end-members. *Mar. Chem.* 109, 409–420. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.07.005>.
- C.R. German E.T. Baker C. Mevel K. Tamaki the FUJI Science Team Hydrothermal activity along the southwest Indian ridge *Nature* 395 6701 1998 490 493.
- German, C.R., Seyfried, W.E., 2014. In: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 191–233.
- German, C.R., Thurnherr, A.M., Koery, J., Charlou, J.-L., Jean-Baptiste, P., Edmonds, H. N., 2010. Heat, volume and chemical fluxes from submarine venting: A synthesis of results from the Rainbow hydrothermal field, 36°N MAR. Deep Sea Res Part Oceanogr. Res. Pap. 57, 518–527. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2009.12.011>.
- German, C.R., Von Damm, K.L., 2003. In: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 181–222.
- Hammond, D.E., Zuckin, J.G., Ku, T.-L., 1988. The kinetics of radioisotope exchange between brine and rock in a geothermal system. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 93, 13175–13186. <https://doi.org/10.1029/JB093iB11p13175>.
- X. Han G. Wu R. Cui Z. Qiu X. Deng Y. Wang Scientific Party Of Dy115-21 Cruise Leg 7, 2010. Discovery of a Hydrothermal Sulfide Deposit on the Southwest Indian Ridge at 49.2 E 2010 OS21C-1531.
- Hancock, G.J., Webster, Ian.T., Stieglitz, T.C., 2006. Horizontal mixing of Great Barrier Reef waters: Offshore diffusivity determined from radium isotope distribution. *J. Geophys. Res.* 111, C12019. <https://doi.org/10.1029/2006JC003608>.
- Henderson, P.B., Morris, P.J., Moore, W.S., Charette, M.A., 2013. Horizontal mixing of Great Barrier Reef waters: Offshore diffusivity determined from radium isotope distribution. *J. Geophys. Res.* 111, C12019. doi: 10.1029/2006JC003608Henderson, P.B., Morris, P.J., Moore, W.S., Charette, M.A., 2013. Methodological advances for measuring low-level radium isotopes in seawater. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 296 (1), 357–362.
- S.E. Humphris R.A. Zierenberg L.S. Mullineaux R.E. Thomson (Eds.), 1995. Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions: Humphris/Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions, Geophysical Monograph Series. American Geophysical Union, Washington, D. C 10.1029/GM091.
- Inoue, M., Hanaki, S., Kameyama, H., Kumamoto, Y., Nagao, S., 2022. Unique current connecting Southern and Indian Oceans identified from radium distributions. *Sci. Rep.* 12, 1781. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05928-y>.
- Intermediate Data Product Group, 2021. The GEOTRACES Intermediate Data Product 2021 (IDP2021). <https://doi.org/10.5285/CF2D9BA9-D51D-3B7C-E053-8486ABC0F5FD>.
- Kadko, D., 1996. Radioisotopic studies of submarine hydrothermal vents. *Rev. Geophys.* 34, 349–366. <https://doi.org/10.1029/96RG01762>.
- Kadko, D., Butterfield, D.A., 1998. The relationship of hydrothermal fluid composition and crustal residence time to maturity of vent fields on the Juan de Fuca Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1521–1533. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00088-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00088-X).
- Kadko, D., Moore, W., 1988. Radiochemical constraints on the crustal residence time of submarine hydrothermal fluids: Endeavour Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 659–668. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90328-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90328-6).
- Kadko, D., Gronvold, K., Butterfield, D., 2007. Application of radium isotopes to determine crustal residence times of hydrothermal fluids from two sites on the Reykjanes Peninsula. Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 6019–6029. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.018>.
- Keir, R.S., Schmale, O., Walter, M., Stillefuß, J., Seifert, R., Rhein, M., 2008. Flux and dispersion of gases from the “Drachenschlund” hydrothermal vent at 8° 18' S, 13° 30' W on the mid-atlantic ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* 270 (2008), 338–348. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.03.054>.
- Key, R.M., Guinasso, N.L., Schink, D.R., 1979. Emanation of radon-222 from marine sediments. *Mar. Chem.* 7, 221–250. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(79\)90041-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(79)90041-0).
- Kipp, L.E., Charette, M.A., Hammond, D.E., Moore, W.S., 2015. Hydrothermal vents: A previously unrecognized source of actinium-227 to the deep ocean. *Mar. Chem.* 177, 583–590. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.09.002>.
- Kipp, L.E., Sanial, V., Henderson, P.B., van Beek, P., Reyss, J.-L., Hammond, D.E., Moore, W.S., Charette, M.A., 2018. Radium isotopes as tracers of hydrothermal inputs and neutrally buoyant plume dynamics in the deep ocean. *Mar. Chem.* 201, 51–65. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.06.011>.
- Koch-Larrouy, A., Atmadipoera, A., van Beek, P., Madec, G., Aucan, J., Lyard, F., Grelet, J., Souhaut, M., 2015. Estimates of tidal mixing in the Indonesian archipelago from multidisciplinary INDOMIX in-situ data. Deep Sea Res Part Oceanogr. Res. Pap. 106, 136–153. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2015.09.007>.
- Krishnaswami, S., Graustein, W.C., Turekian, K.K., Dowd, J.F., 1982. Radium, thorium, and radioactive lead isotopes in ground waters: application to the in-situ determination of adsorption rate constants and retardation factors. *Water Resour. Res.* 18, 1663–1675.
- Ku, T.-L., Lin, M.-C., 1976. ²²⁶Ra distribution in the Antarctic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 32, 236–248. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(76\)90064-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90064-9).
- Ku, T.-L., Luo, S., 1994. New appraisal of radium ²²⁶ as a large-scale oceanic mixing tracer. *J. Geophys. Res.* 99 (C5), 10255–10273.
- Lamontagne, S., Le Gal La Salle, C., Hancock, G.J., Webster, I.T., Simmons, C.T., Love, A. J., James-Smith, J., Smith, A.J., Kämpf, J., Fallowfield, H.J., 2008. Radium and radon radioisotopes in regional groundwater, intertidal groundwater, and seawater in the Adelaide Coastal Waters Study area: Implications for the evaluation of submarine groundwater discharge. *Mar. Chem.* 109 (3–4), 318–336.
- Law, C.S., Abraham, E.R., Watson, A., Liddicoat, M., 2003. Vertical eddy diffusion and nutrient supply to the surface mixed layer of the antarctic circumpolar current. *J. Geophys. Res.* 108, 3272. <https://doi.org/10.1029/2002JC001604>.
- Le Roy, E., Sanial, V., Lacan, F., van Beek, P., Souhaut, M., Charette, M.A., Henderson, P. B., 2019. Insight into the measurement of dissolved ²²⁷Ac in seawater using radium delayed coincidence counter. *Mar. Chem.* 212, 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.04.002>.
- Lellouche, J.-M., Greiner, E., Bourdallé-Badie, R., Garric, G., Melet, A., Drévillon, M., Bricaud, C., Hamon, M., Le Galloudec, O., Regnier, C., Candela, T., Testut, C.-E., Gasparin, F., Ruggiero, G., Benkiran, M., Drillet, Y., Le Traon, P.-Y., 2021. The copernicus global 1/12° oceanic and sea ice GLORYS12 reanalysis. *Front. Earth Sci.* 9, 698876 <https://doi.org/10.3389/feart.2021.698876>.
- Lemaître, N., de Souza, G.F., Archer, C., Wang, R.-M., Planquette, H., Sarthou, G., Vance, D., 2020. Pervasive sources of isotopically light zinc in the North Atlantic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 539, 116216 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116216>.
- Léon, M., Van Beek, P., Sanial, V., Souhaut, M., Henderson, P., Charette, M.A., 2024. Comparison of methods to determine extraction efficiencies of Ra isotopes and ²²⁷Ac from large volume seawater samples. *Mar. Chem.* 258, 104328 <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2023.104328>.
- Li, Y.-H., Feely, H.W., Toggweiler, J.R., 1980. ²²⁸Ra and ²²⁸Th concentrations in GEOSECS Atlantic surface waters. Deep Sea Res Part Oceanogr. Res. Pap. 27, 545–555. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(80\)90039-4](https://doi.org/10.1016/0198-0149(80)90039-4).
- Liao, S., Tao, C., Li, H., Zhang, G., Liang, J., Yang, W., Wang, Y., 2018. Surface sediment geochemistry and hydrothermal activity indicators in the Dragon Horn area on the Southwest Indian Ridge. *Mar. Geol.* 398, 22–34. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2017.12.005>.
- Livingston, H.D., Cochran, J.K., 1987. Determination of transuranic and thorium isotopes in ocean water: In solution and in filterable particles. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 115, 299–308. <https://doi.org/10.1007/BF02037445>.
- Lough, A.J.M., Tagliabue, A., Demasy, C., Resing, J.A., Mellett, T., Wyatt, N.J., Lohan, M. C., 2023. Tracing differences in iron supply to the Mid-Atlantic Ridge valley between hydrothermal vent sites: Implications for the addition of iron to the deep ocean. *Biogeosciences* 20, 405–420. <https://doi.org/10.5194/bg-20-405-2023>.
- Lucas, H.F., 1957. Improved Low-Level Alpha-Scintillation Counter for Radon. *Rev. Sci. Instrum.* 28, 680–683. <https://doi.org/10.1063/1.1715975>.
- Mann, D.R., Casso, S.A., 1984. In situ chemisorption of radiocesium from seawater. *Mar. Chem.* 14, 307–318. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(84\)90027-6](https://doi.org/10.1016/0304-4203(84)90027-6).
- Martin, W., Baross, J., Kelley, D., Russell, M.J., 2008. Hydrothermal vents and the origin of life. *Nat. Rev. Microbiol.* 6, 805–814. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1991>.
- Massoth, G.J., Baker, E.T., Lupton, J.E., Feely, R.A., Butterfield, D.A., Von Damm, K.L., Roe, K.K., Lebon, G.T., 1994. Temporal and spatial variability of hydrothermal manganese and iron at Cleft segment, Juan de Fuca Ridge. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 99, 4905–4923. <https://doi.org/10.1029/93JB02799>.
- Moore, W., 1972. Radium-228: Application to thermocline mixing studies. *Earth Planet. Sci. Lett.* 16, 421–422. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(72\)90161-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(72)90161-6).
- Moore, W.S., 2000a. Determining coastal mixing rates using radium isotopes. *Cont. Shelf Res.* 20, 1993–2007. [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(00\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(00)00054-6).
- Moore, W.S., 2000b. Ages of continental shelf waters determined from ²²³Ra and ²²⁴Ra. *J. Geophys. Res.* 105, 22117–22122. <https://doi.org/10.1029/1999JC000289>.
- Moore, W.S., 2008. Fifteen years experience in measuring ²²⁴Ra and ²²³Ra by delayed-coincidence counting. *Mar. Chem.* 109, 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.06.015>.
- Moore, W.S., Cai, P., 2013. Calibration of RaDeCC systems for ²²³Ra measurements. *Mar. Chem.* 156, 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.03.002>.
- Moore, W.S., de Oliveira, J., 2008. Determination of residence time and mixing processes of the Ubatuba, Brazil, inner shelf waters using natural Ra isotopes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 76, 512–521. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.07.042>.
- Moore, W.S., Reid, D.F., 1973. Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers. *J. Geophys. Res.* 78, 8880–8886. <https://doi.org/10.1029/JC078i036p08880>.
- Moore, W.S., Ussler, W., Paull, C.K., 2008. Short-lived radium isotopes in the Hawaiian margin: Evidence for large fluid fluxes through the Puna Ridge. *Mar. Chem.* 109 (3–4), 421–430.
- Moore, W.S., Frankle, J.D., Benitez-Nelson, C.R., Fröh-Green, G.L., Lang, S.Q., 2021. Activities of ²²³Ra and ²²⁶Ra in fluids from the lost city hydrothermal field require short fluid residence times. *J. Geophys. Res. Oceans* 126. <https://doi.org/10.1029/2021JC017886>.
- Neuholz, R., Kleint, C., Schnetger, B., Koschinsky, A., Laan, P., Middag, R., Sander, S., Thal, J., Türke, A., Walter, M., Zitoun, R., Brumsack, H.-J., 2020a. Submarine Hydrothermal Discharge and Fluxes of Dissolved Fe and Mn, and He Isotopes at Brothers Volcano Based on Radium Isotopes. *Minerals* 10, 969. <https://doi.org/10.3390/min10110969>.

4.3. Investigation of hydrothermal activity in the South West Indian Ridge region using Ra isotopes and ^{227}Ac as tracers

91

M. Léon et al.

Progress in Oceanography 221 (2024) 103191

- Neuholz, R., Schnetger, B., Kleint, C., Koschinsky, A., Lettmann, K., Sander, S., Törke, A., Walter, M., Zitoun, R., Brumsack, H.-J., 2020a. Near-field hydrothermal plume dynamics at Brothers Volcano (Kermadec Arc): A short-lived radium isotope study. *Chem. Geol.* 533, 119379 <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119379>.
- Neuholz, R., Kleint, C., Schnetger, B., Koschinsky, A., Laan, P., Middag, R., Sander, S., Thal, J., Törke, A., Walter, M., Zitoun, R., Brumsack, H.-J., 2020b. Submarine hydrothermal discharge and fluxes of dissolved Fe and Mn, and He isotopes at brothers volcano based on radium isotopes. *Minerals* 10, 969.
- Nozaki, Y., 1984. Excess ^{227}Ac in deep ocean water. *Nature* 310, 486–488. <https://doi.org/10.1038/310486a0>.
- Nozaki, Y., 1993. Actinium-227: A steady state tracer for the deep-sea basin-wide circulation and mixing studies, in: Elsevier oceanography series. Elsevier 139–156. [https://doi.org/10.1016/S0422-9894\(08\)71323-0](https://doi.org/10.1016/S0422-9894(08)71323-0).
- Park, Y.-H., Gamberoni, L., 1997. Cross-frontal exchange of antarctic intermediate water and antarctic bottom water in the crozet basin. *Deep Sea Res Part II Top. Stud. Oceanogr.* 44, 963–986. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(97\)00004-0](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(97)00004-0).
- Patriat, P., Sauter, D., Munsch, M., Parson, L., 1997. A survey of the southwest indian ridge axis between atlantis II fracture zone and the indian ocean triple junction: Regional setting and large scale segmentation. *Mar. Geophys. Res.* 19, 457–480. <https://doi.org/10.1023/A:1004312623534>.
- Peterson, R.N., Burnett, W.C., Dimova, N., Santos, I.R., 2009. Comparison of measurement methods for radium-226 on manganese-fiber: Methods for ^{226}Ra analysis on Mn-fiber. *Limnol. Oceanogr. Methods* 7, 196–205. <https://doi.org/10.4319/lom.2009.7.196>.
- Ramírez-Llodra, E., Brandt, A., Danovaro, R., De Mol, B., Escobar, E., German, C.R., Levin, L.A., Martínez Arbizu, P., Menot, L., Buhl-Mortensen, P., Narayanaswamy, B. E., Smith, C.R., Tittensor, D.P., Tyler, P.A., Vanreusel, A., Vecchione, M., 2010. Deep, diverse and definitely different: unique attributes of the world's largest ecosystem. *Biogeosciences* 7, 2851–2899. <https://doi.org/10.5194/bg-7-2851-2010>.
- Reid, D.F., Key, R.M., Schink, D.R., 1979. Radium, thorium, and actinium extraction from seawater using an improved manganese-oxide-coated fiber. *Earth Planet. Sci. Lett.* 43, 223–226. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(79\)90205-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(79)90205-X).
- Resing, J.A., Sedwick, P.N., German, C.R., Jenkins, W.J., Moffett, J.W., Sohst, B.M., Tagliabue, A., 2015. Basin-scale transport of hydrothermal dissolved metals across the South Pacific Ocean. *Nature* 523, 200–203. <https://doi.org/10.1038/nature14577>.
- Rudnicki, M.D., James, R.H., Elderfield, H., 1994. Near-field variability of the TAG non-buoyant plume, 26°N. Mid-Atlantic Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* 127, 1–10. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(94\)90193-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(94)90193-7).
- Saito, M.A., Noble, A.E., Tagliabue, A., Goepfert, T.J., Lamborg, C.H., Jenkins, W.J., 2013. Slow-spreading submarine ridges in the South Atlantic as a significant oceanic iron source. *Nat. Geosci.* 6, 775–779. <https://doi.org/10.1038/ngeo1893>.
- Sanial, V., van Beek, P., Lansard, B., d'Ovidio, F., Kestenare, E., Souhaut, M., Zhou, M., Blain, S., 2014. Study of the phytoplankton plume dynamics off the Crozet Islands (Southern Ocean): A geochemical-physical coupled approach. *J. Geophys. Res. Oceans* 119, 2227–2237. <https://doi.org/10.1002/2013JC009305>.
- Sanial, V., van Beek, P., Lansard, B., Souhaut, M., Kestenare, E., d'Ovidio, F., Zhou, M., Blain, S., 2015. Use of Ra isotopes to deduce rapid transfer of sediment-derived inputs off Kerguelen. *Biogeosciences* 12, 1415–1430. <https://doi.org/10.5194/bg-12-1415-2015>.
- Sarmiento, J.L., Rooth, C.G.H., Broecker, W.S., 1982. Radium 228 as a tracer of basin wide processes in the abyssal ocean. *J. Geophys. Res.* 87 (C12), 9694–9698.
- Sato, T., Okino, K., Sato, H., Mizuno, M., Hanyu, T., Seama, N., 2013. Magmatic activities on the Southwest Indian Ridge between 35°E and 40°E, the closest segment to the Marion hotspot. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 14, 5286–5307. <https://doi.org/10.1002/2013GC004814>.
- Sauter, D., Cannat, M., 2010. The ultraslow spreading Southwest Indian ridge. *Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges*. 88, 153–173.
- Schine, C.M.S., Alderkamp, A.-C., van Dijken, G., Gerringa, L.J.A., Sergi, S., Laan, P., van Haren, H., van de Poll, W.H., Arrigo, K.R., 2021. Massive Southern Ocean phytoplankton bloom fed by iron of possible hydrothermal origin. *Nat. Commun.* 12, 1211. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21339-5>.
- St Laurent, L.C., Thurnherr, A.M., 2007. Intense mixing of lower thermocline water on the crest of the Mid-Atlantic Ridge. *Nature* 448, 680–683. <https://doi.org/10.1038/nature06043>.
- Stachelhaus, S.L., Moran, S.B., 2012. A simple differential diffusion model to account for the discrepancy between ^{223}Ra - and ^{224}Ra -based eddy diffusivities: DIFFERENTIAL DIFFUSION AND Ra-BASED K. *J. Geophys. Res. Oceans* 117, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2011JC007500>.
- Tagliabue, A., Bopp, L., Dutay, J.-C., Bowie, A.R., Chever, F., Jean-Baptiste, P., Bucciarelli, E., Lannuzel, D., Remenyi, T., Sarthou, G., Aumont, O., Gehlen, M., Jeandel, C., 2010. Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory. *Nat. Geosci.* 3, 252–256. <https://doi.org/10.1038/ngeo818>.
- Tagliabue, A., Sallée, J.-B., Bowie, A.R., Lévy, M., Swart, S., Boyd, P.W., 2014. Surface-water iron supplies in the Southern Ocean sustained by deep winter mixing. *Nat. Geosci.* 7, 314–320. <https://doi.org/10.1038/ngeo2101>.
- Tagliabue, A., Lough, A.J.M., Vic, C., Rousseno, V., Gula, J., Lohan, M.C., Resing, J.A., Williams, R.G., 2022. Mechanisms driving the dispersal of hydrothermal iron from the northern mid atlantic ridge. *Geophys. Res. Lett.* 49 <https://doi.org/10.1029/2022GL100615>.
- C. Tao J. Lin S. Guo Y.J. Chen G. Wu X. Han C.R. German D.R. Yoerger N. Zhou H. Li X. Su J. Zhu the DY115-19 (Legs 1–2) and DY115-20 (Legs 4–7) Science Parties, 2012. First active hydrothermal vents on an ultraslow-spreading center: Southwest Indian Ridge. *Geology* 40 47 50 10.1130/G32389.1.
- Tao, C., Wu, G., Ni, J., Zhao, H., Su, X., Zhou, N., Li, J., Chen, Y., Cui, R., Deng, X., Egorov, I., Dobretsova, I., Sun, G., Qiu, Z., Zhou, J., Gu, C., Yang, J., Zhang, K., Wu, X., Lin, J., 2009. New hydrothermal fields found along the SWIR during the Legs 5-7 of the Chinese DY115-20 expedition. *AGU Fall Meeting Abstracts* 1150.
- Tao, C., Li, H., Jin, X., Zhou, J., Wu, T., He, Y., Deng, X., Gu, C., Zhang, G., Liu, W., 2014. Seafloor hydrothermal activity and polymetallic sulfide exploration on the southwest indian ridge. *Chin. Sci. Bull.* 59 (19), 2266–2276.
- Tao, C., Guo, Z., Liang, J., Ding, T., Yang, W., Liao, S., Chen, M., Zhou, F., Chen, J., Wang, N., Liu, X., Zhou, J., 2023. Sulfide metallogenic model for the ultraslow-spreading Southwest Indian Ridge. *Sci. China Earth Sci.* 66, 1212–1230. <https://doi.org/10.1007/s11430-023-1108-7>.
- Thomas, A.L., Henderson, G.M., Robinson, L.F., 2006. Interpretation of the 231Pa/230Th paleocirculation proxy: New water-column measurements from the southwest Indian Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 241, 493–504. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.11.031>.
- Thurnherr, A.M., Richards, K.J., German, C.R., Lane-Serff, G.F., Speer, K.G., 2002. Flow and mixing in the rift valley of the mid-atlantic ridge. *J. Phys. Oceanogr.* 32, 1763–1778. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(2002\)032<1763:FAMITR>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(2002)032<1763:FAMITR>2.0.CO;2).
- 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., Sarthou, G., 2020. 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>.
- van Beek, P., Bourquin, M., Reyss, J.-L., Souhaut, M., Charette, M.A., Jeandel, C., 2008. Radium isotopes to investigate the water mass pathways on the Kerguelen Plateau (Southern Ocean). *Deep Sea Res Part II Top. Stud. Oceanogr.* 55, 622–637. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.12.025>.
- van Beek, P., Souhaut, M., Lansard, B., Bourquin, M., Reyss, J.-L., von Ballmoos, P., Jean, P., 2013. LAFARA: A new underground laboratory in the French Pyrénées for ultra low-level gamma-ray spectrometry. *J. Environ. Radioact.* 116, 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.10.002>.
- van der Loeff, M.M.R., Moore, W.S., 1999. Determination of natural radioactive tracers. In: Grasshoff, K., Kremling, K., Ehrhardt, M. (Eds.), *Methods of Seawater Analysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, pp. 365–397. <https://doi.org/10.1002/9783527613984.ch13>.
- Visbeck, M., 2002. Deep velocity profiling using lowered acoustic doppler current profilers: Bottom track and inverse solutions. *J. Atm. Ocean. Tech.* 19 (5), 794–807.
- Von Damm, K.L., 1990. Seafloor hydrothermal activity: black smoker chemistry and chimneys. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 18, 173–204. <https://doi.org/10.1146/annurev.ea.18.050190.001133>.
- Walter, M., Mertens, C., Stöber, U., German, C.R., Yoerger, D.R., Sültenfuß, J., Rhein, M., Melchert, B., Baker, E.T., 2010. Rapid dispersal of a hydrothermal plume by turbulent mixing. *Deep Sea Res. Part I* 57, 931–945. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2010.04.010>.
- Wolery, T.J., Sleep, N.H., 1976. Hydrothermal circulation and geochemical flux at mid-ocean ridges. *J. Geol.* 84, 249–275. <https://doi.org/10.1086/628195>.

4.4 Conclusion

Premièrement, ces nouvelles recherches autour de la fracture au-dessus de la SWIR ont permis d’établir une carte bathymétrique à très haute résolution de cette zone. Bien qu’il n’y ait pas de signature claire sur les profils verticaux de température, d’oxygène dissous, de transmission ou de salinité, les activités de radium rapportées dans cette zone soulignent la présence d’un système hydrothermal, probablement situé à proximité des stations étudiées. En effet, les activités d’isotopes du Ra à courte durée de vie sont inhabituellement très élevées par rapport à celles habituellement observées dans l’océan Austral ouvert. Les fortes activités en excès des isotopes à courte demi-vies (²²³Ra_{ex} et ²²⁴Ra_{ex}) par rapport aux isotopes du Ra à longue périodes radioactives (²²⁸Ra et ²²⁶Ra) pourraient s’expliquer par un taux de régénération plus rapide de ces isotopes au cours de la circulation de l’eau de mer à l’intérieur de la croûte. En outre, nous avons rapporté ici des activités de ²²³Ra_{ex} parmi les plus élevées jamais observées à proximité de systèmes hydrothermaux, et sans être accompagnées d’inhabituels signaux de son parent, l’²²⁷Ac. Ce résultat suggère que l’²²⁷Ac est adsorbé sur les surfaces minérales pendant la circulation de l’eau de mer dans la croûte, tandis que ²²³Ra_{ex} est libéré dans la phase dissoute. Les rapports ²²⁴Ra_{ex}/²²⁸Ra élevés rapportés ici tendent à suggérer la présence d’un fluide à basse température, selon Kipp et al. (2015). Nous avons estimé des coefficients de diffusivité verticale K_Z de 38 à 149 cm² s⁻¹ en utilisant les profils verticaux des activités ²²³Ra_{ex} et ²²⁴Ra_{ex}, respectivement. En combinant ces coefficients au gradient vertical de dFe, nous avons estimé des flux verticaux de dFe allant de 139 à 297 nmol m⁻² d⁻¹ d’après les profils de ²²³Ra_{ex} et de 552 à 1173 nmol m⁻² d⁻¹ d’après les profils de ²²⁴Ra_{ex}. Ces estimations mettent en évidence un fort mélange vertical sur les flancs de la dorsale qui pourrait favoriser le transport de dFe vers les masses d’eaux supérieures. Cette étude confirme d’une part que les isotopes du radium à courte durée de vie sont des traceurs puissants de l’activité hydrothermale associée aux dorsales à faible vitesse d’expansion et confirme d’autre part l’importance des dorsales à faible vitesse d’expansion en tant que sources de dFe dans l’océan profond. Afin de préciser la localisation de l’activité hydrothermale et le devenir du panache associé, il est nécessaire de retourner sur la zone afin d’effectuer une étude plus détaillée, comme cela a pu être fait sur d’autres sites (voir par exemple Neuholz et al., 2020a,b).

La détection d’une activité hydrothermale sur la dorsale Sud-Ouest Indienne constitue aujourd’hui un des résultats majeurs de la campagne SWINGS. Et bien que les sources hydrothermales puissent jouer un rôle important dans l’apport d’éléments chimiques dans l’océan Austral, d’autres régions traversées lors de la campagne SWINGS ont également un impact sur les cycles biogéochimiques de l’océan Austral.

La relation ^{226}Ra -Ba le long de la section SWINGS

Contents

5.1	Introduction	94
5.2	Résumé en français	97
5.3	^{226}Ra and Ba patterns in the Southern Indian Ocean	97
5.4	Conclusion	138

Lors de ce dernier chapitre, les distributions du ^{226}Ra , du Ba dissous ainsi que du rapport $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ sont étudiées sur l'ensemble de la section SWINGS. Les données issues du projet KEOPS (GEOTRACES Process Study; GIPr01), acquises principalement autour des îles Crozet et Kerguelen ont été incluses dans cette compilation. Un des objectifs phare de GEOTRACES est d'étudier la distribution des isotopes et éléments traces le long de sections dans les différents bassins océanique. Ce chapitre s'intéresse ici à étudier la distribution du ^{226}Ra , du baryum (Ba) dissous et du ratio $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ le long de la section SWINGS. Lors de cette étude, j'ai pu préparer le matériel nécessaire en amont de la campagne SWINGS puis prélever à l'aide de bouteilles Niskin, l'eau de mer pour l'ensemble des stations. Grâce à une collaboration avec Matt Charette et via un financement que j'ai obtenu en répondant à un appel d'offre de bourse EUR TESS, j'ai pu réaliser les analyses de ^{226}Ra au Woods Hole Oceanographic Institution, via la technique d'émanation du radon. Ce séjour qui aura duré 12 semaines, m'aura permis d'analyser pas moins de 350 échantillons. J'ai réalisé les figures issues de ce chapitre ainsi que l'analyse des données et l'écriture de l'article. Les analyses de Ba dissous ont été effectuées par Stéphanie Jacquet au MIO.

5.1 Introduction

L'ACC est caractérisé par des fronts successifs qui entraînent d'importants gradients de température, de salinité (Nowlin and Klinck, 1986; Orsi et al., 1995; Rintoul et al., 2001; Sokolov and Rintoul, 2009; Park et al., 2014), de macro-nutriments (Blain et al., 2014; Christaki et al., 2014; Closset et al., 2014) et d'autres éléments chimiques, tels que le baryum (Jacquet, 2004; Jacquet et al., 2005; Jeandel et al., 1996) ou le radium (Ku and Lin, 1976). Dans l'océan Austral, les fronts sont également des régions de forte productivité (Moore et al., 1999), et les courants qui leur sont associés peuvent transporter d'importantes quantités d'éléments chimiques (comme le fer par exemple) sur des milliers de kilomètres depuis leurs sources (Planquette et al., 2007; Boyd and Ellwood, 2010). Lorsque ces courants rencontrent des reliefs accidentés, comme les plateaux continentaux ou les dorsales océaniques, on observe d'intenses remontées d'eau (Sokolov and Rintoul, 2007b). De plus, les tourbillons (eddies en anglais) se détachant des fronts ont tendance à stratifier l'eau, augmentant l'exposition à la lumière dans les couches de surface (Mahadevan et al., 2012; Swart et al., 2015). Ainsi, l'advection latérale, la remontée d'eaux profondes enrichies en nutriments et la stratification des couches de surface par les tourbillons favorisent la prolifération du phytoplancton au niveau des fronts (Read et al., 2000; Sokolov and Rintoul, 2007a; Graham et al., 2015).

L'interaction de l'ACC avec les plateaux peu profonds provoque un effet de masse insulaire jouant un rôle prépondérant dans le cycle de la productivité primaire dans ces régions (Moore and Abbott, 2000; Blain et al., 2001; Jones et al., 2012). En effet, les blooms de phytoplancton aux abords des îles subantarctiques sont induits par les apports de fer dissous libérés par les sédiments déposés sur les marges mais également par la rétention de l'eau de mer sur le plateau (Blain et al., 2001, 2007; Pollard et al., 2007a; Lamont and Toolsee, 2022). Les zones à forte concentration de chlorophylle dans le secteur indien de l'Océan Austral se trouvent ainsi à proximité des îles Marion et Prince Edward (Lamont and Toolsee, 2022), des îles

Crozet (Pollard et al., 2002) et des îles Kerguelen (Blain et al., 2001).

Toutes ces îles sont situées entre le front subtropical (STF) et le front subantarctique (SAF), où les méandres issus de ces deux fronts induisent une région à la circulation complexe et variable. La topographie de la dorsale Sud-Ouest Indienne affecte fortement la stratification de la colonne d'eau et les zones fracturées sur la crête de la dorsale facilitent le mélange des masses d'eau (Anilkumar et al., 2007; MacKinnon et al., 2008; Arvapalli et al., 2022). Plus à l'est, les plateaux de Crozet et de Kerguelen sont focalisés dans un système frontal complexe associé à de forts courants formés par la convergence Antarctique (Orsi et al., 1995; Park et al., 2014; Rintoul et al., 2001; Sokolov and Rintoul, 2009). La circulation océanique près des îles Marion et Prince Edward et des plateaux de Crozet et de Kerguelen, fortement influencée par la topographie du fond marin, contrôle la forme des blooms phytoplanctoniques se produisant au large de ces îles (Pollard et al., 2007a; Park et al., 2019). Puisque les courants régionaux contrôlent la dispersion des blooms phytoplanctoniques au large de ces îles, évaluer la circulation océanique dans cette région constitue un prérequis pour étudier la dispersion des éléments chimiques libérés par les sédiments peu profonds et les mécanismes de fertilisation naturelle dans ces zones.

Les traceurs géochimiques peuvent être utilisés pour contraindre les schémas de circulation océanique, le mélange océanique et les flux chimiques transférés entre les sédiments et l'océan. En particulier, les isotopes du radium ont été largement utilisés comme traceurs pour étudier i) la circulation et le mélange océaniques (Le Roy et al., 2018) et ii) le flux d'éléments chimiques transférés aux interfaces (par exemple Moore and Krest, 2004; Sanial et al., 2018; Léon et al., 2022). Les activités du ^{228}Ra déterminées au cours de l'été austral 2005 ont permis d'estimer les taux de mélange vertical sur le plateau de Kerguelen (van Beek et al., 2008). Les distributions de ^{228}Ra ont également mis en évidence une advection vers le nord sur le plateau de Kerguelen, suggérant que cette voie pourrait contribuer à fertiliser le bloom phytoplanctonique avec le fer libéré par le plateau au sud de l'île Heard. Cette advection a également été mise en évidence par d'autres traceurs géochimiques (Chever et al., 2010; Zhang et al., 2008). Des isotopes du radium à courte périodes radioactives (^{223}Ra et ^{224}Ra) ont été utilisés au large des îles Kerguelen pour estimer l'échelle de temps du transfert d'éléments chimiques entre les îles et les eaux du large (Sanial et al., 2015). Sanial et al. (2015) ont conclu à des injections d'eau sporadiques, ayant récemment interagi avec des sédiments peu profonds du plateau des Kerguelen, au travers du front polaire. Ces injections pourraient potentiellement expliquer les enrichissements locaux observés au large des îles Kerguelen en fer dissous (Quéroué et al., 2015) et en métaux traces particulières (Van Der Merwe et al., 2015), et pouvaient contribuer à fertiliser l'efflorescence phytoplanctonique à l'est des îles Kerguelen. Le transfert d'apports lithogéniques par le Front Polaire a également été confirmé par la distribution des terres rares (Grenier et al., 2018). Au large des îles Crozet, les isotopes du Ra ont également été utilisés pour étudier la dispersion du panache de chlorophylle (Charette et al., 2007; Sanial et al., 2014).

De par sa grande période radioactive, le ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1602$ ans) a souvent été utilisé comme traceur de la circulation océanique à grande échelle ou pour étudier le mélange vertical en profondeur (Chan et al., 1976; Ku et al., 1970; Ku and Lin, 1976; Chung and Craig, 1980;

Chung, 1987). La distribution du ^{226}Ra dans l'océan mondial a été documentée dans le cadre du programme GEOSECS mené dans les années 1970 (Broecker et al., 1976; Ku et al., 1970; Ku and Lin, 1976) et plus récemment dans le cadre du programme GEOTRACES (Charette et al., 2016; Sanial et al., 2018; Kipp et al., 2018a; Le Roy et al., 2018). Dans tous les bassins océaniques, les activités de ^{226}Ra augmentent de la surface vers les eaux de fond (Broecker et al., 1967) et augmentent progressivement du nord au sud dans les eaux de surface (Broecker et al., 1976; Chung, 1974; Ku et al., 1970; Hanfland, 2002). Des activités élevées de ^{226}Ra en surface sont observées au sud de l'ACC en raison de la remontée d'eau profonde dans cette région (Chung and Craig, 1980; Ku and Lin, 1976). Puisque le ^{226}Ra et le Ba sont des analogues chimiques, le baryum (Ba) a été proposé comme "isotope stable" du radium afin d'utiliser le rapport $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ comme "chronomètre" de la circulation globale (Wolgemuth and Broecker, 1970). Il a en effet été constaté que le Ba dissous et le ^{226}Ra se comportaient de manière similaire dans l'océan, d'où la corrélation linéaire entre ces deux éléments dans tous les bassins océaniques (Chan et al., 1976). Comme le ^{226}Ra , les concentrations de Ba dans les eaux de surface augmentent progressivement du nord au sud dans les différents bassins océaniques ainsi que des eaux de surface vers les profondeurs (Jacquet, 2004; Jacquet et al., 2005; Jeandel et al., 1996). Le rapport $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ dans les différents bassins océaniques est relativement constant ($2,2 \pm 0,2 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$; Li et al., 1973; Chan et al., 1976; Ku et al., 1980; Ostlund, 1987; Le Roy et al., 2018). Les études menées dans le cadre du programme GEOSECS ont toutefois conclu que les différences entre les termes sources du ^{226}Ra et du Ba et l'impact des processus biologiques sur les distributions du Ra et du Ba, compliquaient l'utilisation du rapport $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ en tant que chronomètre de la circulation thermohaline. Il a notamment été démontré que les distributions de Ba et de ^{226}Ra sont influencées par le cycle des particules (Chow and Goldberg, 1960; Broecker et al., 1967). La soustraction de Ba (et de Ra) dans la partie supérieure de la colonne d'eau peut se produire par substitution du calcium dans les squelettes calcaires (Lea and Boyle, 1989, 1990), par adsorption sur les frustules de diatomées, par précipitation de la barytine (BaSO_4) (Chow and Goldberg, 1960; Dehairs et al., 1980; Bishop, 1988; Dehairs et al., 1990, 1991; Stroobants et al., 1991) et l'incorporation dans des squelettes de célestite (SrSO_4) produits par des Acanthaires (Bernstein et al., 1987, 1992, 1998; Bernstein and Byrne, 2004). La dissolution partielle de ces particules libère du Ba (et du Ra) en profondeur lorsque ces particules chutent vers les profondeurs. En étudiant à la fois les phases particulaires et dissoutes, Van Beek et al. (2007, 2009) ont montré que les rapports $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ dans la phase dissoute pouvaient être influencés par des phases particulaires (potentiellement des squelettes d'acanthaires) dans la partie supérieure de la colonne d'eau.

Dans ce chapitre est étudiée la distribution des activités de ^{226}Ra , des concentrations de Ba dissous et des rapports $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ dans l'océan Austral entre l'Afrique du Sud et les îles Kerguelen et Heard. L'objectif est ici d'évaluer comment i) les distributions de ^{226}Ra , Ba et de $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ sont influencées par la circulation océanique et/ou les processus biologiques et comment ii) ces traceurs peuvent fournir des informations sur les processus physiques et biologiques en jeu dans ces régions. Une série temporelle a également été réalisée aux stations A3 et KERFIX sur le plateau central des Kerguelen et permet de documenter la variabilité temporelle des distributions verticales de ^{226}Ra , Ba et $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ et d'évaluer l'impact des processus physiques et/ou biologiques sur ces distributions.

5.2 Résumé en français

L'océan Austral est un océan à la circulation océanique complexe, associée à la présence de divers fronts. Il est également connu pour être la plus grande zone à haute teneur en nutriments et à faible teneur en chlorophylle (HNLC) de l'océan mondial, la production primaire étant principalement limitée par la faible teneur en fer des ses eaux. Cependant, aux abords des îles subantarctiques, des efflorescences saisonnières de phytoplancton sont soutenues par les apports de fer dissous libéré par les sédiments déposés sur les marges. Dans ce chapitre, des nouvelles données de ^{226}Ra et de Ba dissous acquises dans le secteur indien de l'Océan Austral dans le cadre des projets KEOPS 1, KEOPS 2 et SWINGS sont reportées. La relation entre ces deux éléments chimiques dans cette région spécifique y est étudiée. L'objectif de cette étude est d'évaluer si ces traceurs peuvent apporter des contraintes sur les schémas de circulation dans la région et si la distribution de ^{226}Ra , Ba et les ratios $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ sont influencés par des processus biologiques, la circulation océanique, des effets d'îles ou encore l'activité hydrothermale. Cette étude inclut l'étude de séries temporelles des profils verticaux de ^{226}Ra , Ba et des ratios $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ sur le plateau de Kerguelen (station A3 et Kerfix) étudiés à différentes saisons. Enfin, à partir des activités de ^{226}Ra déterminées dans les stations profondes au large des îles Kerguelen, nous estimons un coefficient de diffusivité verticale (K_z). Cette estimation de K_z - $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($\pm 0,3 \cdot 10^{-4}$) - est cohérente avec celles rapportées par des études antérieures dans la région.

5.3 ^{226}Ra and Ba patterns in the Southern Indian Ocean

^{226}Ra and Ba patterns in the Southern Indian Ocean

M. Léon¹, V. Sanial², P. van Beek¹, M. Charette³, S. Jacquet², B. Lansard⁴, M. Souhaut¹, P. Henderson³, E. Kestenare¹, M. Grenier¹, C. Monnin, S. Blain⁵, C. Jeandel¹, H. Planquette⁶

- 1 Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS), CNRS-CNES-IRD-UPS, Observatoire Midi Pyrénées, 14 avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France
- 2 Mediterranean Institute of Oceanography (MIO), Aix Marseille Université, CNRS/INSU/IRD, F-13288 Marseille, France
- 3 Department of Marine Chemistry and Geochemistry, Woods Hole Oceanographic Institution, 15 Woods Hole, MA 02543, USA
- 4 Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), IPSL-CEA-CNRS-UVSQ, avenue de la Terrasse, F-91198 Gif-sur-Yvette, France
- 5 Laboratoire d'Océanographie Microbienne, CNRS, Université de Paris 06, Banyuls sur mer, France
- 6 CNRS, Univ Brest, IRD, Ifremer, LEMAR, F-29280, Plouzané, France.

Abstract

The Southern Ocean is characterized by complex circulation patterns that are associated with the presence of various oceanic fronts. It is also known to be the largest high-nutrient, low-chlorophyll area of the global ocean. The low iron concentration of the Southern Ocean waters limits primary production, except offshore islands where phytoplankton blooms are sustained by dissolved iron inputs released by the sediments deposited on the margins. In line with the GEOTRACES programme, we summarize new dissolved radium-226 (^{226}Ra) and barium data acquired in the Indian sector of the Southern Ocean in the framework of the KEOPS 1, KEOPS 2 and SWINGS projects and we investigate the relationship between these two chemical elements in that specific region. We evaluate if these tracers can bring constraints on the circulation patterns in these regions and if the distribution of ^{226}Ra , Ba and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios are impacted by either biological processes, circulation patterns, island effects, or hydrothermal activity. This includes the study of temporal changes in the vertical profiles of ^{226}Ra , Ba and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios on the Kerguelen Plateau (station A3 and Kerfix) investigated at different seasons. From the ^{226}Ra activities determined at the deep stations offshore the Kerguelen Islands in the 2000 m above the seafloor, we estimate a vertical eddy diffusivity (K_z). Our K_z estimate – $8.8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($\pm 0.3 \cdot 10^{-4}$) - compares well with that reported in that region by previous studies.

1. Introduction

The Antarctic Circumpolar Current (ACC) that flows eastward around the Antarctic continent is a major component of the Southern Ocean. The absence of continental barriers allows the ACC to connect the different world ocean basins (Rintoul et al., 2001). The ACC region constitutes an important zone of carbon sink due to the formation of intermediate and bottom waters, which sequester atmospheric CO₂ into the deep of the ocean but also modulate nutrients inputs and productivity at lower latitudes. Most of the Southern Ocean constitute a High Nutrients, Low Chlorophyll (HNLC) zone, where phytoplankton growth is limited by light availability, low iron concentrations and periodically low silicate concentrations (Arrigo et al., 2008; Bristow et al., 2017; Venables and Moore, 2010). However, high productivity is observed in the frontal zone of the ACC and in the vicinity of islands (Graham et al., 2015; Moore and Abbott, 2002; Sokolov and Rintoul, 2007; Boden, 1988).

The ACC is characterized by successive horizontal fronts resulting in large gradients of temperature, salinity (Nowlin and Klinck, 1986; Orsi et al., 1995; Park et al., 2014; Rintoul et al., 2001; Sokolov and Rintoul, 2009), macro-nutrients (Blain et al., 2014; Christaki et al., 2014; Closset et al., 2014) and other chemical elements, including barium (Jacquet et al., 2004, 2005; Jeandel, 1996) and radium (Ku and Lin, 1976). In the Southern Ocean, fronts are associated with regions of high productivity (Moore et al., 1999), and their associated currents can transport chemical elements, such as iron, thousands of kilometers into the open ocean from their sources upon continental shelves (Planquette et al., 2007; Boyd and Elwood, 2010). In these regions, intense upwelling occurs where these fronts cross over rough topography such as plateaus or mid ocean ridges (Sokolov and Rintoul, 2007; Rosso et al., 2014). Moreover, eddies shedded from fronts tend to stratify the water, relieving light limitation (Madahevan et al., 2012; Swart et al., 2014). Thus, lateral advection and upwelling of nutrient enriched deep waters and eddies promote phytoplankton blooms at fronts in the open ocean (Read et al., 2000; Sokolov and Rintoul, 2007b, Graham et al., 2015).

The interaction of the ACC with shallow plateaus located in the Southern Ocean causes Island Mass Effect that plays an important role in sustaining primary productivity in these regions (Blain et al., 2001; Moore and Abbott, 2000; Jones et al., 2012). Phytoplankton blooms induced by Island Mass Effect were shown to be sustained by dissolved iron inputs released by sediments deposited on the margins and retention of the water on the shelf (Blain et al., 2001, 2007; Pollard et al., 2007a; Lamont et al., 2022). High chlorophyll concentration areas in the Southern Ocean are thus found in the vicinity of the Prince Edward Islands (PEI;

Lamont and Toolsee, 2022), Crozet Islands (Pollard et al., 2002), the Kerguelen Islands (Blain et al., 2001), South Georgia (Jones et al., 2012), and offshore the Antarctic Peninsula (Dulaiova et al., 2009a).

Geochemical tracers can be used to constrain the ocean circulation patterns, ocean mixing and the chemical fluxes transferred between the interfaces (margin sediments; deep-sea floor) and the open ocean. In particular, radium isotopes have been widely used as tracers to study i) the oceanic circulation and mixing (Le Roy et al. 2018) and ii) the flux of chemical elements transferred at the continent-ocean or deep sea-ocean interfaces. Short-lived radium (Ra) isotopes ^{223}Ra ($T_{1/2}= 11.3$ d), ^{224}Ra ($T_{1/2}= 3.66$ d) as well as ^{228}Ra ($T_{1/2}= 5.75$ y) have thus been used to investigate the mechanisms of iron fertilization offshore islands located in the Southern Ocean (van Beek et al., 2008a; Charette et al., 2007; Dulaiova et al., 2009b; Sanial et al., 2014, 2015). ^{228}Ra activities determined in austral summer 2005 provided estimates of vertical mixing rates on the Kerguelen Plateau (van Beek et al., 2008). By combining the gradient of dissolved Fe and vertical eddy diffusivity coefficients (K_z), vertical fluxes of Fe could thus be calculated on the Kerguelen Plateau (van Beek et al., 2008). In addition, evidence of a northward advection on the Kerguelen Plateau was shown from the distribution of ^{228}Ra , which suggested that this pathway could contribute to fertilize the phytoplankton bloom with iron released by the shallow shelf of the southern Heard Island. This advection was also highlighted by other geochemical tracers (Chever et al., 2010; Zhang et al., 2008). Short-lived radium isotopes (^{223}Ra and ^{224}Ra) were used offshore the Kerguelen Islands to estimate the transfer timescale of chemical elements between the islands and offshore waters (Sanial et al., 2015). Sanial et al. 2015 concluded on sporadic cross-frontal injections of waters that recently interacted with shallow sediments of the Kerguelen Plateau. These cross-frontal injections could potentially explain the local enrichments observed offshore the Kerguelen Islands in dissolved iron (Qu  rou   et al., 2015) and particulate trace metals (van der Merwe et al., 2015), and could contribute to fertilizing the phytoplankton bloom east of the Kerguelen Islands. The transfer of lithogenic supplies through the Polar Front (PF) has also been confirmed by the Rare Earth Elements (REE) distribution (Grenier et al., 2018). Offshore Crozet Islands, Ra isotopes have been also used to study the dispersion of the chlorophyll plume (Charette et al., 2007; Sanial et al., 2014).

^{226}Ra has a longer half-life ($T_{1/2}= 1602$ y) and has often been used as a tracer of the oceanic circulation at large scale or to study the vertical mixing at depth (e.g. Ku et al., 1970). The distribution of ^{226}Ra in the global ocean has been documented in the framework of the

GEOSECS program conducted in the seventies (Broecker et al., 1976; Ku et al., 1970; Ku and Lin, 1976) and more recently in the framework of the on-going GEOTRACES program (Charette et al., 2015; Kipp et al., 2018; Le Roy et al., 2018; Sanial et al., 2017). In all the ocean basins, the ^{226}Ra activities increase from the surface to bottom waters (Broecker et al. 1967) and, in surface waters, gradually increase from north to south (Broecker et al., 1976; Chung, 1974; Hanfland, 2002; Ku et al., 1970). High surface ^{226}Ra activities are thus found south of the Antarctic Convergence due to the upwelling of deep water in that region (Chung, 1981; Ku and Lin, 1976). Barium (Ba) has been proposed as the “stable isotope” of radium for the use of the $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratio as a clock - in a similar manner as the $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio - since ^{226}Ra and Ba are chemical analogues (Wolgemuth and Broecker, 1970). Dissolved barium (Ba) and ^{226}Ra were indeed found to behave similarly in the ocean, with the result that barium is usually linearly correlated to Ra in the world’s oceans (Chan et al., 1976). The international GEOSECS and GEOTRACES programs greatly contributed to constrain the Ba distribution in the global ocean (see eg. Chan et al., 1976, 1977; Le Roy et al., 2018). Like ^{226}Ra , the Ba concentrations in surface waters gradually increase from north to south in the different oceanic basins as well as from surface to deep waters (Jacquet et al., 2004, 2005; Jeandel, 1996). As ^{226}Ra , Ba has been used as a tracer of water masses and ocean circulation (Chan et al., 1977; Falkner et al., 1994; Jacquet et al., 2005, 2007; Jeandel, 1996; Östlund, 1987). The $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratio in the different oceanic basins is found to be fairly constant (2.2 ± 0.2 dpm μmol^{-1} ; Chan et al., 1976; Ku et al., 1980; Ostlund et al., 1987; Li et al., 1973; Le Roy et al., 2018). Studies conducted during the GEOSECS program, however, concluded that the differences in the source terms between ^{226}Ra and Ba - ^{226}Ra originating mostly from the sediments, whereas Ba is mostly transported to the oceans via rivers - and the impact of biological processes on the Ra and Ba distributions complicated the use of the $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratio as a clock to chronometer the thermohaline circulation. It was notably shown that both the Ba and ^{226}Ra distributions are influenced by the particle cycle (Broecker et al., 1967; Chow and Goldberg, 1960). Uptake of Ba (and Ra) in the upper water column may occur through substitution for calcium in calcareous skeletons (Lea and Boyle, 1989, 1990), adsorption onto diatom frustules, barite (BaSO_4) precipitation (Bishop, 1988; Chow and Goldberg, 1960; Dehairs et al., 1980, 1990, 1991; Stroobants et al., 1991) and incorporation into celestite (SrSO_4) skeletons produced by Acantharians (Bernstein et al., 1987, 1992, 1998; Bernstein and Byrne, 2004). The partial dissolution of these particles (i.e., CaCO_3 , diatoms, BaSO_4 , SrSO_4), as they sink to the deep seafloor releases Ba (and Ra) at depth. By studying both the particulate and dissolved phases, van Beek et al. (2007, 2009) showed that the $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios

in the dissolved phase could be impacted by particulate phases (potentially Acantharian skeletons) in the upper water column that were shown to fractionate between ^{226}Ra and Ba.

In this study, we investigated the distribution of ^{226}Ra activities, dissolved Ba concentrations and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios in the Southern Ocean between South Africa and Heard Island with a particular focus on the Kerguelen region. These regions are influenced by complex circulation patterns and by phytoplankton blooms that develop offshore the islands as a consequence of natural iron fertilization. We aim to evaluate how i) the ^{226}Ra , Ba and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ distributions are impacted by the ocean circulation and/or biological processes and how ii) these tracers can provide information on the physical and biological processes at play in these regions. We take advantage of a time-series that was conducted at stations A3 and KERFIX on the central Kerguelen Plateau to document the temporal variability of the vertical ^{226}Ra , Ba and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ distributions and to evaluate the impact of physical and/or biological processes on these distributions. Such a time-series has hardly ever been done in the past.

2. Materials and methods

2.1. Investigated stations in the Southern Indian Ocean from KEOPS and SWINGS cruises

The KEOPS project (Kerguelen Ocean and Plateau compared Study, PI : S. Blain;) aimed at studying the mechanisms of the natural iron fertilization downstream the Kerguelen Islands and its impact on ecosystems and biogeochemical cycles (Blain et al., 2007). Two cruises were conducted in the framework of this project, both on the R/V Marion Dufresne (Fig. 1). The first cruise was conducted during the austral summer (Jan-Feb) 2005 (KEOPS-1) and the second cruise during the austral spring (Oct-Nov) 2011 (KEOPS-2). A multidisciplinary approach combining various physical and geochemical tools was set up to provide information on the circulation patterns, and on the origin and mechanisms of the natural iron fertilization in the vicinity of the islands (Mongin et al., 2009; d'Ovidio et al., 2015, Park et al., 2014). During the KEOPS project, station A3, located on the central Kerguelen Plateau was occupied several times and sediment traps were moored at this location to study the vertical fluxes of various chemical components. This station thus gives the opportunity to investigate the temporal variability of the chemical distribution throughout the water column at different stages of the bloom (see section 2.2; 3.4 and 4.3).

The SWINGS cruise (South West Indian Geotraces Section; PIs: C. Jeandel and H. Planquette) took place on R/V Marion Dufresne from January to March 2021 (Fig. 1). This

cruise was designed to elucidate trace element sources, transformations and sinks in key areas of the Southern Indian Ocean as part of the GEOTRACES program (GS02 section). The SWINGS project was particularly focused on i) establishing the relative importance of sedimentary, atmospheric and hydrothermal sources of trace element and isotopes, ii) investigating the drivers of the internal trace element cycles as biogenic uptake, remineralization, particle fate, and export, and iii) quantifying traces element and isotopes transport by the Antarctic Circumpolar Current and the numerous fronts at the confluence between Indian and Atlantic Oceans. Station A3 and KERFIX investigated during KEOPS 1 & 2 were also visited during the SWINGS cruise (Fig. 1).

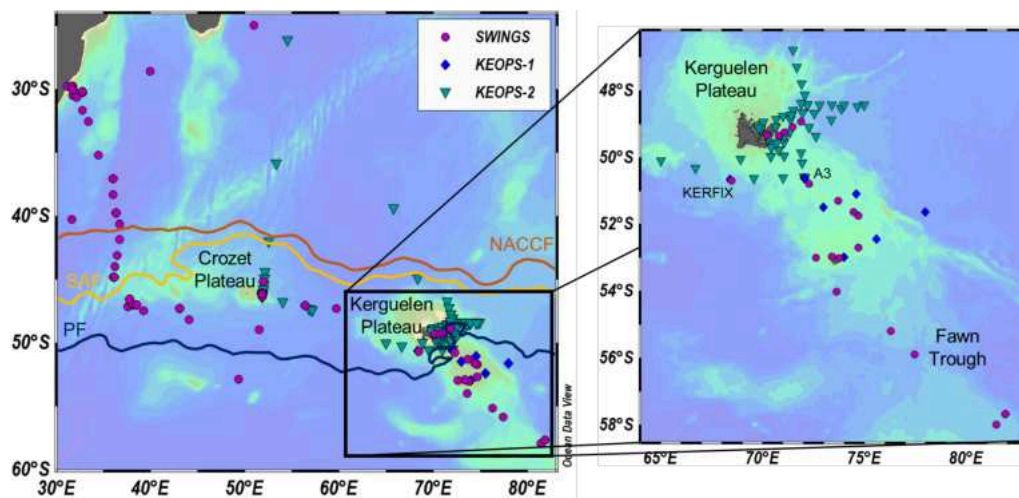


Fig. 1: Location of stations investigated for ^{226}Ra and Ba during (i) the SWINGS cruise (2021) in pink dots, (ii) the KEOPS 1 cruise (2005), in blue diamonds and (iii) the KEOPS 2 cruise (2011), in green inverted triangles. The names of stations located east of the Kerguelen islands can be found in Fig. 1 of Sanial et al. (2015). Locations of the Southern Ocean fronts defined by Park et al. (2019) are shown in brown for the North Antarctic Circumpolar Current Front (NACCF); in yellow for the SubAntarctic Front (SAF); in dark blue for the Polar Front (PF). Station A3 visited during KEOPS 1 & 2 and SWINGS cruise, as well as station KERFIX visited during KEOPS 1 & 2 is shown in the right panel. The green and blue shadings represent the bathymetry.

2.2. Time series at station A3 and KERFIX

Station A3, located on the central Kerguelen Plateau between Kerguelen and Heard islands (Fig. 1) was visited three times in late summer 2005 during KEOPS-1 project (A3-3 on Jan-24; A3-4 on Feb-4; A3-5 on Feb-12), twice in spring 2011 during the KEOPS-2

project (A3-1 on Oct-19; A3-2 on Nov-16) and once during the SWINGS project (Stn 68 on Feb-27 2021; Table 1). Similarly, the station KERFIX was visited during KEOPS 1 (Feb-10 and 11 2005) and SWINGS (Feb-16 2021) cruises (Table 1). Both these stations were chosen because it was located in the middle of the phytoplankton bloom that takes place annually on the Kerguelen Plateau.

Table 1: Sampling date of the different visits of station A3 and KERFIX during the two KEOPS cruises and SWINGS cruise.

Cruise	Station	Sampling Date	Year	Austral season	Bloom condition	Latitude (°S)	Longitude (°E)
KEOPS 2	A3-1	Oct-19	2011	early spring	early	50.63	72.08
KEOPS 2	A3-2	Nov-16	2011	spring	onset	50.62	72.06
KEOPS 1	A3-3	Jan-24	2005	summer	increasing	50.63	72.05
KEOPS 1	A3-4	Feb-4	2005	summer	maximum	50.63	72.08
KEOPS 1	A3-5	Feb-12	2005	summer	decaying	50.63	72.09
SWINGS	Stn 68	Feb-27	2021	summer	decaying	50.48	72.18
KEOPS 1	KERFIX	Feb-10 & 11	2005	summer		50.67	68.42
SWINGS	Stn 42	Feb - 16	2021	summer		50.70	68.50

2.3. Hydrography

The description of the regional hydrography in the Indian sector of the Southern Ocean has been detailed in several publications (e.g., Park et al., 2008; 2014; Grenier et al., 2018; Grand et al., 2015). Briefly, the region shown in Fig. 1 can be divided into two distinct zones separated by the North Antarctic Circumpolar Front (NACCF), with the Indian Ocean to the north and the Southern Ocean to the south.

North of the NACCF, in the southwestern part of the Indian Ocean, the Agulhas Current flows southward along the eastern coast of the African shelf. At the southern tip of the African continent, the majority of this current flows back to the east along about 40°S forming the Agulhas Return Current (ARC; Lutjharms and Ansorge, 2001). Part of the ARC recirculates towards northwest forming the anticyclonic subtropical gyre in the southwest Indian ocean, while the remaining part of the ARC transforms into South Indian Current (SIC) further eastward (~95°E).

South of the NACCF, the Southern Ocean is crossed by the Antarctic Circumpolar Current (ACC), a continuous near zonal band flowing eastward around the Antarctic

continent. The ACC is constituted of several fronts characterized by steep horizontal gradients. The ACC northern and southern boundaries are defined as the circumpolar streamlines passing through the northernmost and southernmost latitudes of Drake Passage (Park et al., 2019). The ACC transports water masses by two main fronts, the SubAntarctic Front (SAF) and the Polar Front (PF) (Fig.1). The SAF flows through the north of the Kerguelen Plateau carrying 60% of the ACC transport (~150 Sv).

Between the SAF and the PF, the PEI, the SouthWest Indian Ridge and the Crozet and Kerguelen Plateaus constitute major obstacles to the ACC (Park et al., 2019). The PEI are located between the SubTropical Front (STF) and the SubAntarctic Front (SAF), where the meanders of the two fronts create a zone of great circulatory complexity and variability. Further east, the SWIR topography highly affect the water column stratification and presence of fractured zones on the ridge acts as hotspots facilitating the transformation of water mass properties through mixing (Anilkumar et al., 2007; Mac Kinnon et al., 2008; Arvapalli et al., 2022). Then, the Crozet and Kerguelen plateaus are trapped in a complex frontal system associated with strong currents formed by the Antarctic Convergence (AC) (Orsi et al., 1995; Park et al., 2014; Rintoul et al., 2001; Sokolov and Rintoul, 2009). The PF crosses the Kerguelen Plateau south of the main island and then flows northward east of this island, pushed by the Fawn Trough Current, creating a meander east of the Kerguelen Plateau. The frontal structure as well as the hydrology and the circulation patterns in the vicinity of PEI and the Crozet and Kerguelen islands have been described in details in previous studies (Lutjeharms and Anson, 2008; Lamon and Tolsee, 2022; Grenier et al., 2018; Jacquet et al., 2005; Park et al., 1993, 2002, 2008, 2014; Pollard et al., 2002, 2007b; Pollard and Read, 2001). The circulation patterns near PEI and Crozet and Kerguelen Plateaus are strongly influenced by the topography of the seafloor and control the shape of the annual phytoplankton blooms that occur offshore these islands (Pollard et al., 2007b, Park et al., 2019). Constraining the circulation patterns in this region constitutes a prerequisite when investigating the dispersion of chemical elements released by the shallow sediments and the mechanisms of natural iron fertilization in these areas.

South of the PF, the Winter Water (WW), characterizing the limit of the PF, flows below the surface layer and is defined as the subsurface temperature minimum layer. Below the WW flows the Upper Circumpolar Deep Water (UCDW), associated with a temperature maximum and oxygen minimum, in the 400-1400 m depth range. The underlying Lower Circumpolar Deep Water (LCDW) is characterized by a deep salinity maximum, between

1400 and 2600 m, while the sharp increase of oxygen found deeper reflects the presence of the Antarctic Bottom Water (AABW), also colder and fresher than the LCDW.

2.4. Radium Data

Seawater samples were collected i) at the surface either with the ship-seawater intake (KEOPS 1) or a clean pump (KEOPS 2) designed by Institut polaire français Paul Emile Victor (IPEV) and ii) at depth using Niskin bottles (~ 10-12 L per sample) mounted on a rosette equipped with a CTD (KEOPS 1&2, and SWINGS). Due to the low concentration of radium in seawater, a preconcentration step was required. All the seawater samples were thus passed by gravity through fibers impregnated with manganese oxide (Mn fibers) following the procedure described by Moore (2008) with a flowrate $\leq 0.5 \text{ L min}^{-1}$ to ensure a quantitative extraction of radium from seawater (Moore and Reid, 1979).

The Mn fibers associated with the samples collected at depth during KEOPS 1 & 2 cruises were ashed at 820°C for 16 h (Charette et al., 2001) and sealed to prevent any radon loss. These samples were analyzed using a well-type germanium detector (INTERTECHNIQUE®). Additional surface samples that were only collected during KEOPS 2 (2011) were compressed, sealed to prevent any radon loss and analyzed using a semi-planar detector (ORTEC/AMETEK®). The well-type germanium detector and the semi-planar detector are both part of the LAFARA underground laboratory in the French Pyrénées (van Beek et al., 2010, 2013). The detectors are placed underground under ca. 85 m of rock that protects the detectors from cosmic radiation, thus providing a very low background and allowing the detection of very low levels of radioactivity. The ^{226}Ra activities were determined using the ^{214}Pb peaks (295 and 352 keV) and the ^{214}Bi peak (609 keV). The ^{228}Ra was determined using ^{228}Ac peaks (338 keV, 911 keV and 969 keV). The uncertainty reported for gamma counting is the error associated with counting statistics (one sigma). Cross-calibrations between the two detectors were made to avoid any bias in the determination of the radium activities. Further details on the collection of seawater and analysis of radium isotopes during the KEOPS cruises can be found in previously published papers (van Beek et al., 2008b; Sanial et al., 2014, 2015).

The Mn fibers associated with the samples collected during the SWINGS cruise were run through a ^{222}Rn extraction line followed by a scintillation cell to determine the ^{226}Ra activities (Key et al., 1979). Briefly, the Mn-fibers are placed in PVC cartridges (Peterson et

al., 2009) and entirely flushed with helium before being sealed and held during approximately one week (minimum of 5 days) to await radioactive regrowth of ²²²Rn from ²²⁶Ra. After this delay, the ²²²Rn is flushed out of the PVC cartridge and guided by a helium flow into a Lucas cell (Lucas et al., 1979). In order to reach the secular equilibrium of the ²²²Rn daughters, the Lucas cells are analyzed 3 hours after being sealed. They are then placed for several hours in a Rn counting system (model AC/DC-DRC-MK 10-2). Uncertainties reported for ²²⁶Ra include counting statistics and uncertainty on the detection efficiencies (1SD).

2.5. Barium Data

Seawater samples were collected for the analysis of Ba concentrations using either the ship seawater intake (KEOPS 1 and SWINGS), the IPEV pump (KEOPS 2), or the CTD Rosette equipped with 24 12L-Niskin bottles for waters below the surface (all cruises). Unfiltered seawater was sampled in polypropylene vials (Nalgene; rinsed three times with the seawater solution), acidified using Suprapur HCl, and stored at room temperature until further analysis. Barium concentration was measured using isotopic dilution (ID) method (Freydier et al., 1995; Klinkhammer and Chan, 1990) on an Element 2 Thermo Finnigan instrument. Reproducibility of the method is $\pm 1.5\%$ (RSD) based on repeat preparations of unknown and reference solutions. Sample preparation was performed as follows: 1 ml of sample is spiked with 0.7 to 1 ml of a ¹³⁵Ba-spike solution (93.8% ¹³⁵Ba) to produce a ¹³⁸Ba/¹³⁵Ba ratio around 0.7 (Klinkenberg et al., 1996) and then the sample is diluted 30 fold with acidified Milli-Q grade water.

The Barite Saturation Index has been calculated using the composition of a given water sample in the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O system from the raw data (salinity and Ba concentration) and from the ionic ratios of standard seawater. The thermodynamic properties on the aqueous solution and of solid barium sulfate (barite) at the in situ T and P have been calculated by the methods described in (Monnin, 1999; Monnin and Galinier, 1988). Equilibrium is assumed for values of the saturation index (defined as the ratio of the aqueous barium sulfate activity product of that of the barite solubility product) between 0.9 and 1.1.

2.6. Modeling (backward trajectories)

Backward trajectories were determined at station A3 located on the central Kerguelen Plateau for KEOPS project only. Re-analysis GLORYS2V3 oceanic velocities were carried

out by MERCATOR OCEAN. The velocities are based on the ORCA025 simulation (NEMO 3.1 version) and are delivered with a $1/4^\circ$ horizontal resolution and on 75 vertical levels. The 3-hours ERA-interim ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts) data was used for the atmospheric forcing. Data assimilations were done with SST, altimetry data, *in-situ* temperature and salinity profiles from the Argo network). The analysis was performed at the middle of the 7-day assimilation cycle. These global 3D gridded fields are available on a daily basis (January 1993 to December 2013).

3. Results

3.1. Distribution of Ba, ^{226}Ra , and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratio in surface waters

The concentrations of ^{226}Ra activities and Ba concentrations surface waters (above 30 m) range from 1.7 dpm 100 L^{-1} to 21.5 dpm 100 L^{-1} with a mean value of 12.6 ± 3 dpm 100 L^{-1} and from 24.9 nM to 83.1 nM with a mean value of 56.1 ± 12 nM, respectively (Fig. 2). Latitudinal gradients of ^{226}Ra activities and Ba concentrations can be observed in surface waters in the Indian sector of the Southern Ocean (Fig. 2). The general view is a latitudinal increase from north to south of ^{226}Ra activities and Ba concentrations. The lowest Ba and ^{226}Ra concentrations are observed north of the 40°S while the highest Ba and ^{226}Ra concentrations are observed south of the Polar Front offshore Kerguelen and Heard Islands. These observations are in agreement with previous studies (Broecker et al., 1976; Chung, 1974; Hanfland, 2002; Ku et al., 1970; Chan et al., 1977; Jacquet et al., 2004, 2007; Jeandel, 1996; Östlund, 1987). North of the NACCF, ^{226}Ra activities and Ba concentrations in surface waters are below 12 dpm 100 L^{-1} and 39 nM, respectively, whereas they reach 18.0 dpm 100 L and 80 nM south of the PF. The Subantarctic Zone (SAZ), the Polar Frontal Zone (PFZ) and the Antarctic Zone (AZ) are thus characterized by different mean ^{226}Ra activities 10.9 (± 2.3) dpm 100 L^{-1} , 12.9 (± 2.8) dpm 100 L^{-1} and 14.7 (± 2.6) dpm 100 L^{-1} , respectively (Table 5). The mean Ba concentrations in these three regions are 41 (± 6) nmol L^{-1} , 58 (± 26) nmol L^{-1} , 63 (± 14) nmol L^{-1} , respectively (Table 5). Note that the highest standard deviation is associated with the PFZ, where Crozet and Kerguelen Plateaus are present.

The $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios in surface waters thus range from 0.97 dpm μmol^{-1} to 3.83 dpm μmol^{-1} when considering the entire section (Fig. 2, bottom). Unlike the ^{226}Ra and Ba surface data, the distribution of $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios is similar within the different regions, since Ba concentrations increase with increasing ^{226}Ra activities. $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios are significantly

higher south of the PF and west of 45°E , decreasing progressively eastwards. East of the Kerguelen Islands, the $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios in the cyclonic meander formed by the PF, display a patchy pattern globally centered around $2.2 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$. South of the Kerguelen Plateau, near Heard Island and in the Fawn Trough region, $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios appear globally higher than the mean ratio in the global oceanic basins ($2.2 \pm 0.2 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$, Ostlund et al., 1987).

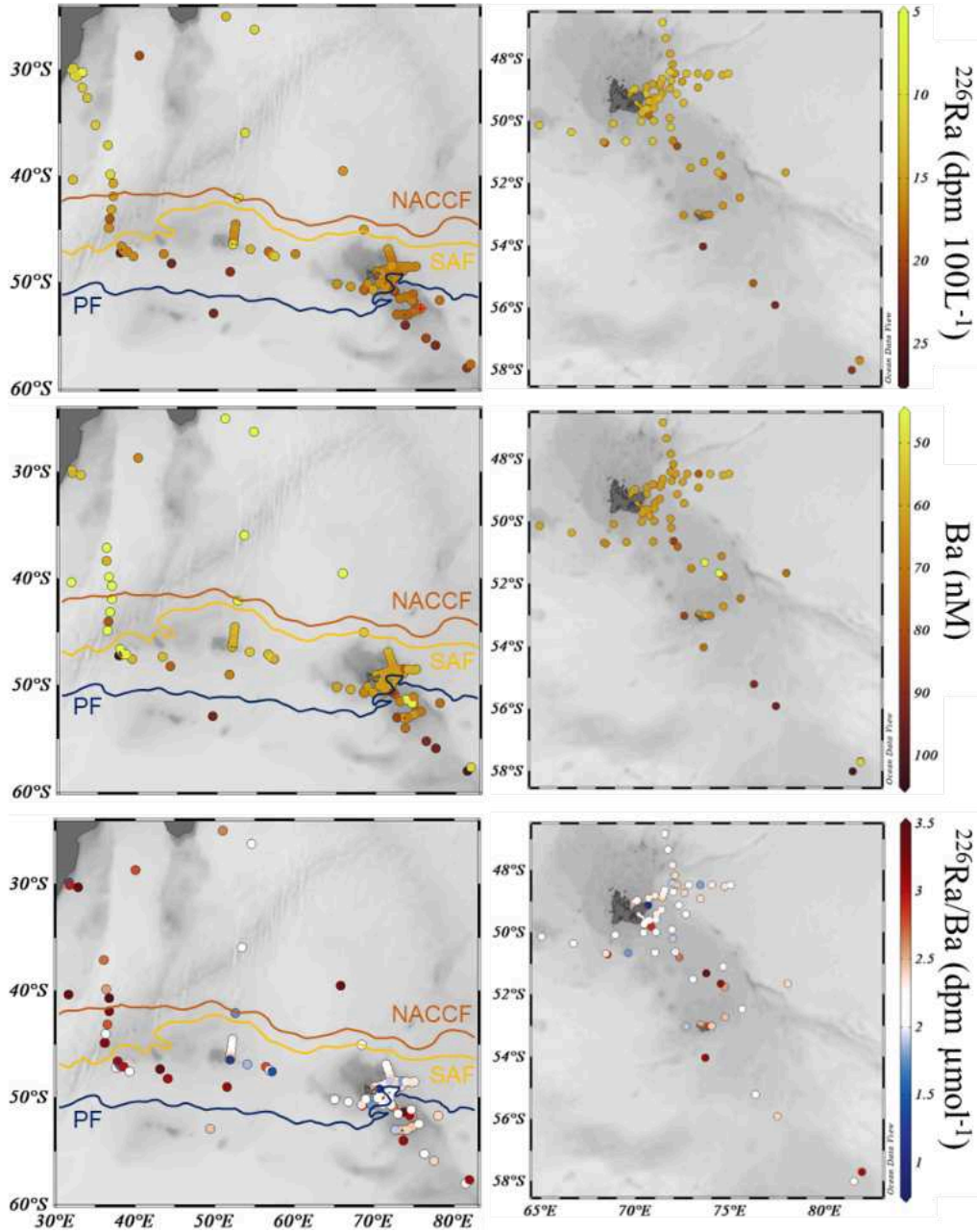


Fig. 2: Distributions of ^{226}Ra activities (top), Ba concentrations (middle) and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios (bottom) in surface waters in the Indian sector of the Southern Ocean. The gray shading represents the bathymetry. Location of the Southern Ocean fronts defined by Park et al. (2019) by mean dynamic topography dataset, are shown from north to south, in brown for the North Antarctic Circumpolar Current Front (NACCF); in yellow for the SubAntarctic Front (SAF); in dark blue for the Polar Front (PF).

3.2. Distribution of Ba, ^{226}Ra , and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratio in the water column

Fig. 3 shows the vertical profiles of ^{226}Ra activities and Ba concentrations and the $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratio as function depth, collected during the SWINGS cruise. The various profiles are grouped according to their position relative to the fronts (Fig.2). We note a global increase of ^{226}Ra activities and Ba concentrations with depth in all regions of the Indian sector of the Southern Ocean. This increase suggests that these elements are removed from surface waters by sinking particles and released back to seawater at depth. It results in a global lower $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios in surface layers (mean value of 2.3 ± 0.5 dpm μmol^{-1} in the upper 30 m) comparing to deep waters (mean value of 2.6 ± 0.5 dpm μmol^{-1} in depth below 200 m). This trend was already noticed by van Beek et al. (2022) who suggests, by the study of $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios in the particulate phase, that ^{226}Ra is preferentially removed from surface as a result of mass fractionation during Celestite formation by acantharians and/or barite precipitation in the upper column.

We also note that for each region, for the majority of samples, the $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios are higher than the average ratio established during the GEOSECS program (2.2 ± 0.2 dpm μmol^{-1} ; Ostlund et al, 1987). For the region located north of the NACCF and in the region between the SAF and the PF, the $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios show high values all along the water column, while south of the PF, the highest ratios are observed at the surface and subsurface. In the region between the NACCF and the SAF, station 13 shows high ratios between around 200 and 1000 m depth, while samples from stations 14 and 15, under the influence of hydrothermal activity (Léon et al., 2024; Baudet et al., 2024), show ratios in the usual range of 2.2 ± 0.2 .

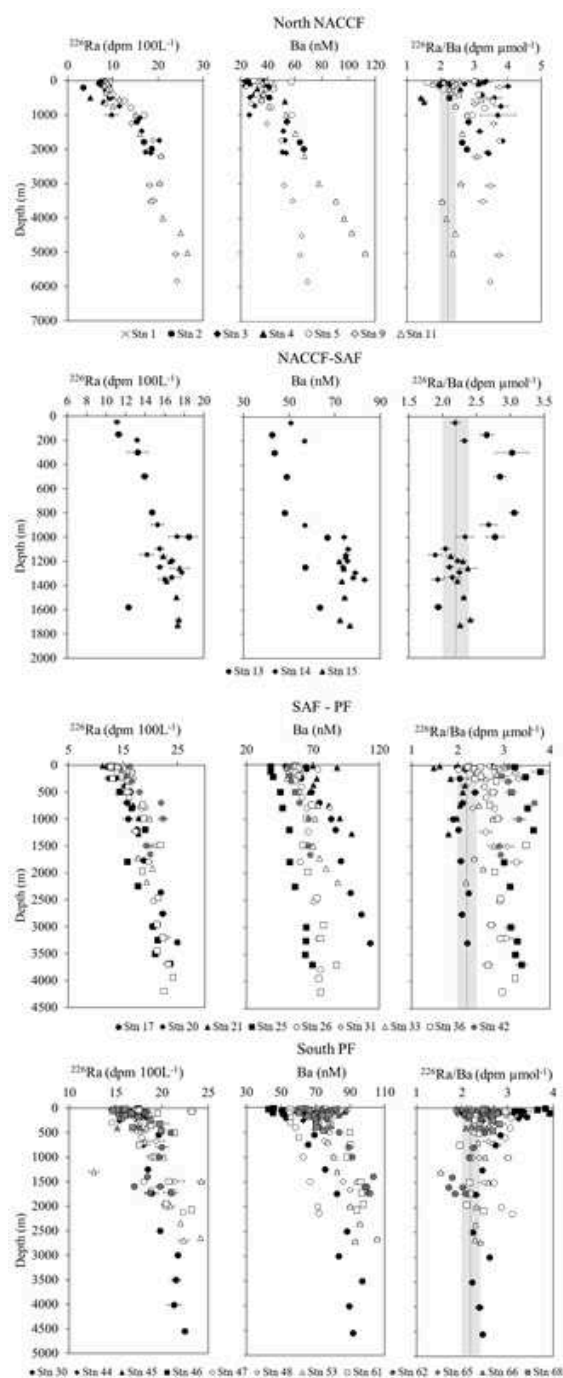


Fig. 3 : ^{226}Ra activities (dpm 100 L⁻¹), Ba concentrations (nM) and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratio (dpm μmol^{-1}), in the (i) North Antarctic Circumpolar Current Front (NACCF); between NACCF and SubAntarctic Front (SAF); between the SAF and the Polar Front (PF) and South of the PF. The gray

dotted line and shaded gray area in the $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios vertical profiles represent the average ratio in all oceanic basins oceans (2.2 ± 0.2 dpm μmol^{-1} ; Ostlund et al., 1987).

3.3. Distribution of ^{226}Ra , Ba, $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios and relationship with the water masses

Potential temperature–salinity diagrams (θ -S diagrams) are shown in Fig. 4. On the θ -S diagram of stations located north of the PF, we clearly discern two typical vertical profiles. North of the NACCF, between South Africa and the SouthWest Indian Ridge (SWIR), water masses are characterized by high temperatures and salinities. In this region, we identified the Tropical Surface Water (TSW) and the STSW in surface waters, then the South Indian Central Water (SICW) in subsurface which overlies the AAIW located at around 1000-1500 m depth. Deeper, the UCDW overlies the North Atlantic Deep Waters (NADW) and finally, near the seafloor, we found the AABW. South of the NACCF, stations can be divided into two groups, depending on their latitudinal position with respect to the PF. North of the PF, surface waters can be characterized by SASW and a thin layer of AAIW in subsurface waters. From about 1000 m depth, the UCDW overlies the LCDW and the AABW is found in the deeper layers. South of the PF, surface waters are identified as the AASW and WW is found in the subsurface. Below these water masses, we observe the same structure of water masses as previously described (UCDW, LCDW and then AABW).

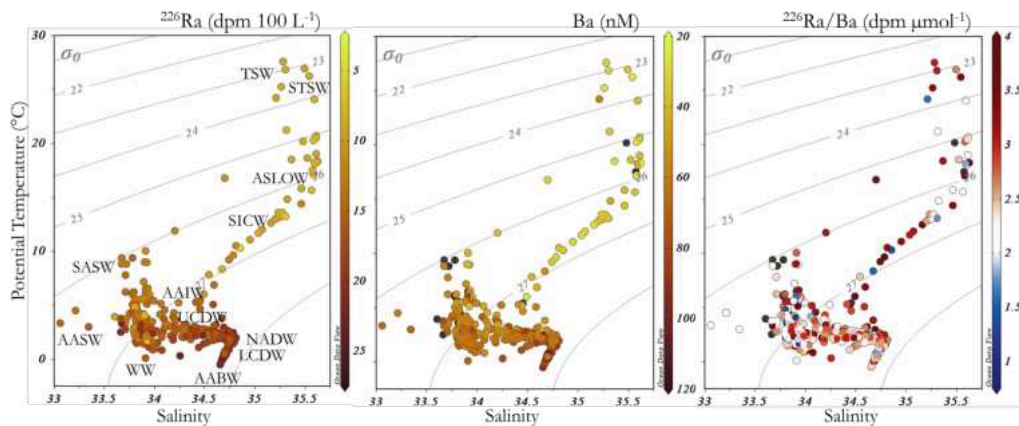


Fig. 4: θ -S diagrams of stations visited in the Indian sector of the Southern Ocean during the SWINGS and KEOPS cruises. ^{226}Ra activities (left panel), Ba concentrations (middle panel) are reported with shaded yellow, and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios (right panel) are shown with shaded red and blue on the θ -S diagrams. The white color for the Ra/Ba ratios was centered on the mean value of 2.2 ± 0.2 dpm

μmol^{-1} , which corresponds to the mean ratios reported by Ostlund et al. (1987). As discussed above, the water masses that we identified are Subtropical surface waters (STSW), South Indian Central Waters (SICW), Antarctic Intermediate Waters (AAIW), SubAntarctic surface waters (SASW), Antarctic Surface Waters (AASW), Upper Circumpolar Deep waters (UCDW), Lower Circumpolar Deep Waters (LCDW), North Atlantic Deep Waters (NADW), Winter Waters (WW) and Antarctic Bottom Waters (AABW).

The Ba concentrations, the ^{226}Ra activities and the $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios determined in seawater samples collected during the KEOPS cruises and SWINGS cruise are reported on the θ -S diagram where water masses have been identified (Fig. 4). The highest ^{226}Ra activities and Ba concentrations are associated with the deep waters displaying high salinities and low temperatures. The lowest Ba concentrations and ^{226}Ra activities are associated with surface waters displaying high potential temperatures, especially north of the NACCF ($T > 10^\circ\text{C}$). The highest ^{226}Ra activities ($> 22 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$) are mainly found in the AABW (Fig. 3, left). Overall, the ^{226}Ra activities increase from surface to deep waters. Like ^{226}Ra , the highest Ba concentrations ($> 90 \text{ nM}$) are found in the AABW (Fig. 4, middle). The ^{226}Ra activities are in the range of 15-22 dpm 100 L^{-1} in the CDW, 13-18 dpm 100 L^{-1} in the WW and are generally below 16 dpm 100 L^{-1} in surface waters, except for a few stations located in the southern part of the section. The Ba concentrations range usually from 60-80 nM in the CDW, 50-80 nM in the WW and are often below 70 nM in surface waters, except for a few stations located in the southern part of the section, which also present high ^{226}Ra concentrations. These surface waters showing both high ^{226}Ra activities and Ba concentrations are defined as AASW, located south of the PF. We note that surface waters show mostly relatively constant $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios (from 2 to 2.5 dpm μmol^{-1}) in the ACC.

3.4. Time series at station A3

The five stations visited during austral spring (KEOPS-2), austral summer (KEOPS-1 and SWINGS) may be compared with each other, although the different campaigns are separated by several years. When combined together, observations at these stations provide information on the evolution of a phytoplankton bloom, from spring to summer. Note, however, that the temperature may not reflect the previous winter conditions (Park et al., 1998). The ocean mixed layer depths (MLDs) of the stations visited during the austral summer (KEOPS 1 and SWINGS) are consistently shallower than those in spring (KEOPS-2), the deepest being observed at A3-2 (Fig. 5). A warmer WW was also found at station A3-2 compared to the other A3 stations.

The ^{226}Ra activities and the Ba concentrations in surface waters are similar for all the visits (Fig. 5; Table 2). In these waters, the ^{226}Ra activity is 14 ± 2 dpm 100 L^{-1} and the Ba concentration is 65 ± 3 nM. The ^{226}Ra /Ba ratios in the surface at the different A3 stations are thus similar, with the exception of station A3-1 where the ^{226}Ra /Ba ratio is slightly lower. Between 20 m and 200 m depth, the ^{226}Ra activities and Ba concentrations were more variable. The ^{226}Ra activity was lowest at 100 m at A3-3 (during the bloom). A minimum in the Ba concentration was observed at 20 m at station A3-3 a maximum was observed at station A3-5 (decreasing bloom). Below 200 m, the ^{226}Ra activities and Ba concentrations were uniform. We note that the vertical profile during the spring (A3-2, pre-bloom) displays Ba concentrations that are globally lower on the entire water column than during summer (A3-3, A3-4, A3-5 and SWG). As a consequence, the ^{226}Ra /Ba ratios at station A3-2 display a relatively high value ($3\text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$), whereas the ^{226}Ra /Ba ratios at the other A3 stations were close to $2.3\text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$ below 200 m depth.

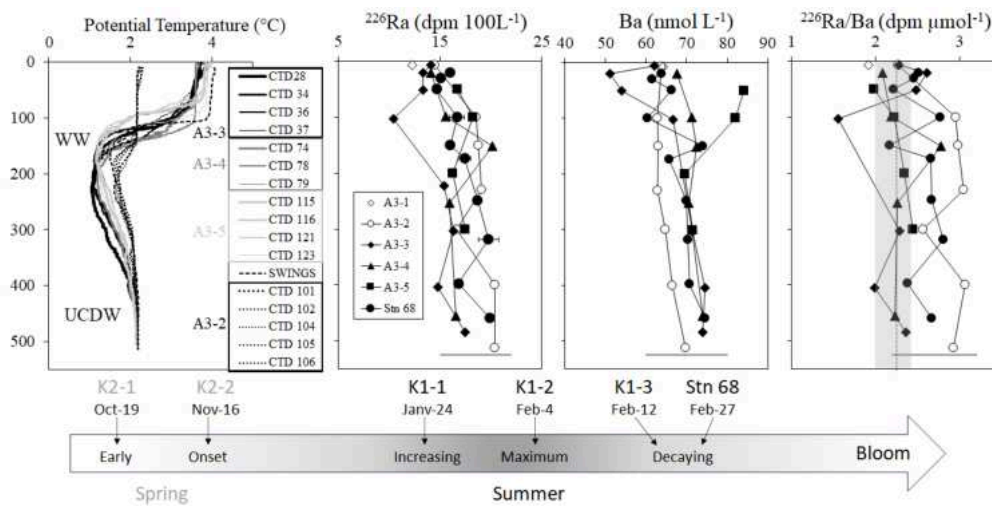


Fig. 5: Potential temperature, ^{226}Ra activities, Ba concentrations, and ^{226}Ra /Ba ratios at station A3 during KEOPS 2 (A3-1 and A3-2 as white symbols) conducted during Austral spring and KEOPS 1 and SWINGS cruises (A3-3, A3-4, A3-5 and Stn 68 as black symbols) conducted during Austral summer. Horizontal lines denote the depth of the bottom. The gray dotted line and shaded gray area in the ^{226}Ra /Ba ratios vertical profiles represent the average ratio in all oceanic basins oceans (2.2 ± 0.2 dpm μmol^{-1} ; Ostlund et al., 1987). The grayscale arrow summarizes the different sampling periods at the station, according to bloom conditions.

Table 2 : Ba concentrations (nM); ^{226}Ra activities (dpm 100 L⁻¹) and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios (dpm μmol^{-1}) at the A3 stations during KEOPS 1 & 2 and SWINGS cruises.

Cruise	Station	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Depth (m)	^{226}Ra dpm 100L ⁻¹	Ba nmol	$^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ dpm μmol^{-1}
KEOPS-2	A3-1	-50.629	72.080	7	12.29 ± 0.05	64 ± 1	1.92 ± 0.03
				7	14.51 ± 0.06	64 ± 1	2.27 ± 2.27
	A3-2	-50.624	72.056	100	18.55 ± 0.14	63 ± 1	2.96 ± 2.96
				150	18.76 ± 0.15	63 ± 1	2.98 ± 2.98
				230	19.12 ± 0.15	63 ± 1	3.04 ± 3.04
				300	16.64 ± 0.58	65 ± 1	2.57 ± 2.57
				400	20.38 ± 0.23	67 ± 1	3.06 ± 3.06
				512	20.42 ± 0.16	70 ± 1	2.93 ± 2.93
KEOPS-1	A3-3	-50.633	72.049	6	14.12 ± 0.03	62 ± 1	2.28 ± 2.28
				20	13.35 ± 0.08	51 ± 1	2.61 ± 2.61
				51	13.39 ± 0.08	54 ± 1	2.48 ± 2.48
				102	10.42 ± 0.08	67 ± 1	1.56 ± 1.56
				223	15.41 ± 0.09		
				304	16.34 ± 0.08	71 ± 1	2.29 ± 2.29
				404	14.84 ± 0.09	74 ± 1	1.99 ± 1.99
				484	17.45 ± 0.09	74 ± 1	2.36 ± 2.36
	A3-4	-50.633	72.083	20	14.10 ± 0.09	68 ± 1	2.09 ± 2.09
				50		60 ± 1	
				98	15.60 ± 0.11	71 ± 1	2.19 ± 2.19
				151	20.14 ± 0.13	72 ± 1	2.78 ± 2.78
				253	15.92 ± 0.10	71 ± 1	2.26 ± 2.26
				455	16.53 ± 0.13	74 ± 1	2.24 ± 2.24
	A3-5	-50.630	72.090	50	16.69 ± 0.10	84 ± 1	1.98 ± 1.98
				100	18.25 ± 0.12	82 ± 1	2.22 ± 2.22
				201	16.29 ± 0.10	69 ± 1	2.35 ± 2.35
				301	17.45 ± 0.09	71 ± 1	2.44 ± 2.44
SWINGS	Stn 68	-50.800	72.300	20	15.99 ± 0.06	64 ± 1	2.51 ± 2.51
				30	15.11 ± 0.16	62 ± 1	2.46 ± 2.46
				49	14.67 ± 0.03	66 ± 1	2.21 ± 2.21
				99	16.68 ± 0.71	60 ± 1	2.77 ± 2.77
				150	16.02 ± 0.42	74 ± 1	2.17 ± 2.17
				173	17.43 ± 0.61	66 ± 1	2.66 ± 2.66
				248	18.69 ± 0.21	70 ± 1	2.67 ± 2.67
				318	19.76 ± 0.98	70 ± 1	2.81 ± 2.81
				397	16.81 ± 0.28	71 ± 1	2.38 ± 2.38
				459	19.92 ± 0.24	75 ± 1	2.67 ± 2.67

3.5. Time series at station Kerfix

Station Kerfix is located south of Kerguelen Island, west of the central Kerguelen Plateau (Fig. 1). Kerfix was visited a first time during the KEOPS-1 cruise and a second time during the SWINGS cruise. As both stations were visited during the austral summer, they present similar hydrographic profiles, even if data from SWINGS present slightly higher temperatures in the first 400 m depth. MLDs are similar (ca. 100 m). Consistently with the A3 station, WW is found at 200 m depth over the UCDW and because Kerfix station is deeper than A3, LCDW is found in the deeper layer.

Table 3: Ba concentrations (nM); ^{226}Ra activities (dpm 100 L⁻¹) and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios (dpm μmol^{-1}) at the Kerfix stations during KEOPS 1 and SWINGS cruises.

Cruise	Station	Longitude (°E)	Latitude (°N)	Depth (m)	Ba (nM)	^{226}Ra (dpm 100L ⁻¹)	$^{226}\text{Ra/Ba}$ (dpm μmol^{-1})
SWINGS	42	68.501	-50.701	21	65 ± 1	16.22 ± 0.21	2.48 ± 0.05
				198	66 ± 1	15.58 ± 0.67	2.37 ± 0.11
				297	67 ± 1	16.56 ± 0.37	2.48 ± 0.07
				498	71 ± 1	18.02 ± 0.55	2.53 ± 0.09
				697	75 ± 1	21.95 ± 0.15	2.93 ± 0.05
				994	77 ± 1	22.27 ± 0.77	2.89 ± 0.11
				1493	76 ± 1	19.26 ± 0.26	2.52 ± 0.05
				1656	78 ± 1	19.94 ± 0.22	2.54 ± 0.05
KEOPS-1 KERFIX		68.417	-50.667	6	67 ± 1	15.85 ± 0.10	2.35 ± 0.04
				6	68 ± 1	15.29 ± 0.19	2.26 ± 0.04
				51	67 ± 1	16.24 ± 0.12	2.41 ± 0.04
				202	69 ± 1	14.57 ± 0.11	2.12 ± 0.04
				502	74 ± 1	17.30 ± 0.12	2.35 ± 0.04
				806	77 ± 1	16.90 ± 0.11	2.19 ± 0.04
				1207	80 ± 1	18.67 ± 0.11	2.33 ± 0.04
				1571	85 ± 1	19.28 ± 0.13	2.28 ± 0.04

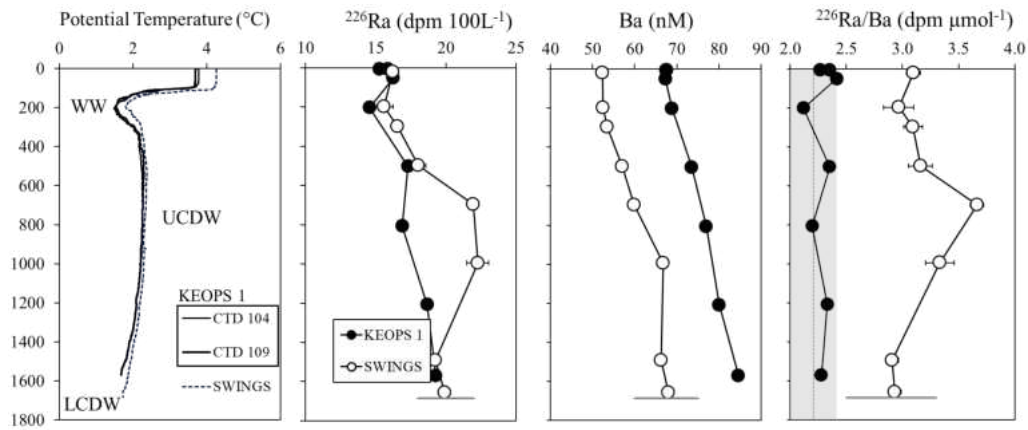


Fig. 6: ^{226}Ra activities, Ba concentrations, and $^{226}\text{Ra/Ba}$ ratios at station KERFIX during KEOPS 1 (black diamonds) and during SWINGS cruise (black circles). Horizontal lines denote the depth of the bottom. The gray dotted line and shaded gray area represent the average ratio in all oceanic basins oceans reported during the GEOSECS programme (2.2 ± 0.2 dpm μmol^{-1} ; Ostlund et al., 1987).

The ^{226}Ra activities and the Ba concentrations in surface waters are similar for both visits (Fig. 6; Table 3), with ^{226}Ra activity of 15.8 ± 0.5 dpm 100 L⁻¹ and Ba concentration of 67 ± 2 nM. The $^{226}\text{Ra/Ba}$ ratios are thus also similar in surface waters and are close to the reference mean value of all oceanic basins (2.2 ± 0.2 dpm μmol^{-1} ; Ostlund et al., 1987). ^{226}Ra activities are also in a narrow range in the upper 500 m, whereas in the deep waters (> 600 m) the ^{226}Ra activities were higher during the SWINGS cruise between 700 and 1000 m depth (UCDW), with activities reaching 22.3 dpm 100 L⁻¹. The vertical profiles of Ba concentrations show a similar increasing pattern with increasing depth for both cruises. The Ba concentrations are slightly higher throughout the water column during KEOPS 1. The

direct impact of the Ba and ^{226}Ra patterns is that the $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios are higher during SWINGS cruise, reaching values up to 2.9 between 700 and 1000 m depth (LCDW), while $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios reported during KEOPS 1 display much more uniform values, being similar to the global oceanic reference value throughout the entire water column.

4. Discussion

4.1. ^{226}Ra -Ba relationship

A linear relationship between ^{226}Ra activities and Ba concentrations has been observed during the GEOSECS programme, when combining data from the Atlantic, Pacific and Indian Oceans. A linear regression is also observed when plotting all the data collected here (Fig. 7). With the present dataset, we observe a larger dispersion of the data collected in the Indian sector of the Southern Ocean during the SWINGS, KEOPS 1 and KEOPS 2 cruises. The standard deviation of the mean ratio is thus larger here. Deviations from the mean value (reference value of $2.2 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$) were also observed in other basins at regional scale (van Beek et al., 2007, 2009). We note that, unlike the GEOSECS that was conducted over large sections in the middle of different oceanic basins (Chan et al., 1976), KEOPS 1 & 2 and SWINGS crossed several fronts and reported data collected in coastal regions. Among the hypotheses that may explain deviation from the reference value, one can invoke i) biological processes that may fractionate Ra and Ba, ii) physical processes (e.g water masses with different signatures $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios in relationship with their origin.)

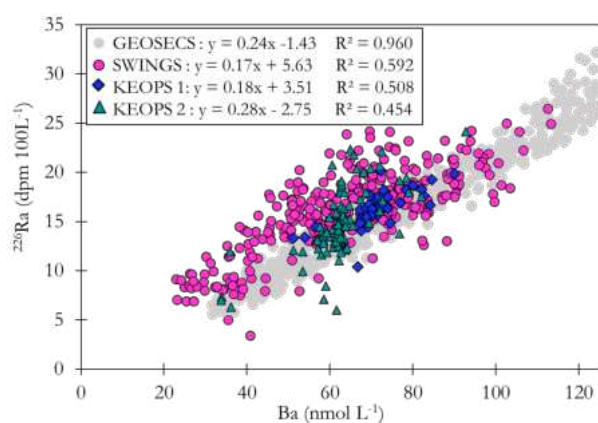


Fig. 7: Relationships between ^{226}Ra and Ba along the GEOSECS programme (gray dots), SWINGS cruise (pink dots), KEOPS 1 (blue diamonds) and KEOPS 2 (green triangles).

Overall, the mean $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratio considering the entire dataset is $2.5 \pm 0.5 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$ (1SD). This value compares well with the average ratio found in the different oceanic basins worldwide ($2.2 \pm 0.2 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$; Östlund et al., 1987), nonetheless with a higher associated error estimated in this study due to the larger dispersion of the data reported here. We note, however, that the dispersion around the mean could not be explained by the depth of the samples (surface or bottom effects) or by the distance of the stations from the coast (continental margin effects).

4.2. Distribution of ^{226}Ra , Ba and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios and their relationship with water masses

Latitudinal gradients of ^{226}Ra activities and Ba concentrations can be observed in surface waters along the entire section (Fig. 2) with a global increase of ^{226}Ra and Ba towards the south, suggesting that ^{226}Ra activities and Ba concentrations are impacted by the various fronts. These results are consistent with Xu et al., (2022) who observe ^{226}Ra activities from about 8 up to 20 dpm 100L^{-1} in the surface waters, crossing the ACC from north to south. East of the Kerguelen Islands, ^{226}Ra activities and Ba concentrations are more variable along the cyclonic meander formed by the PF (Fig. 2), even when looking at cruise separately to avoid variability due to the possible change in the position of the PF. Since the Ba distribution may be primarily controlled by hydrodynamics (Jacquet et al., 2005), this latter spatial variability may be explained by cross-frontal injections of water masses. Cross-frontal injections (across the STF and the SAF) in the Crozet-Kerguelen Basin have already been highlighted by previous studies (Sanial et al., 2015; Jacquet et al., 2005). Sanial et al. (2015) using short-lived radium isotopes or Grenier et al. (2018) using lithogenic tracers highlighted the permeability of the PF, promoting the transport of waters originating from North of the PF toward South of the PF.

The spatial distribution of ^{226}Ra activities, Ba concentrations and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios can be divided into three sections : 1) a N-S section between South Africa and the SWIR , 2) a W-E section in the vicinity of the 50°S and 3) a N-S section between Kerguelen islands and the Fawn Trough. The three sections are presented in Figures 8, 9 and 10, respectively. The ^{226}Ra activities and Ba concentrations in the water column range from to 26.5 dpm 100L^{-1} and from 23 to 113 nM, respectively. These data are consistent with the data collected in the Indian sector of the Southern Ocean during the GEOSECS program, ranging from 5.8 to 32.5 dpm 100L^{-1} for ^{226}Ra activities and from 37 to 132 for Ba (Ostlund et al., 1987).

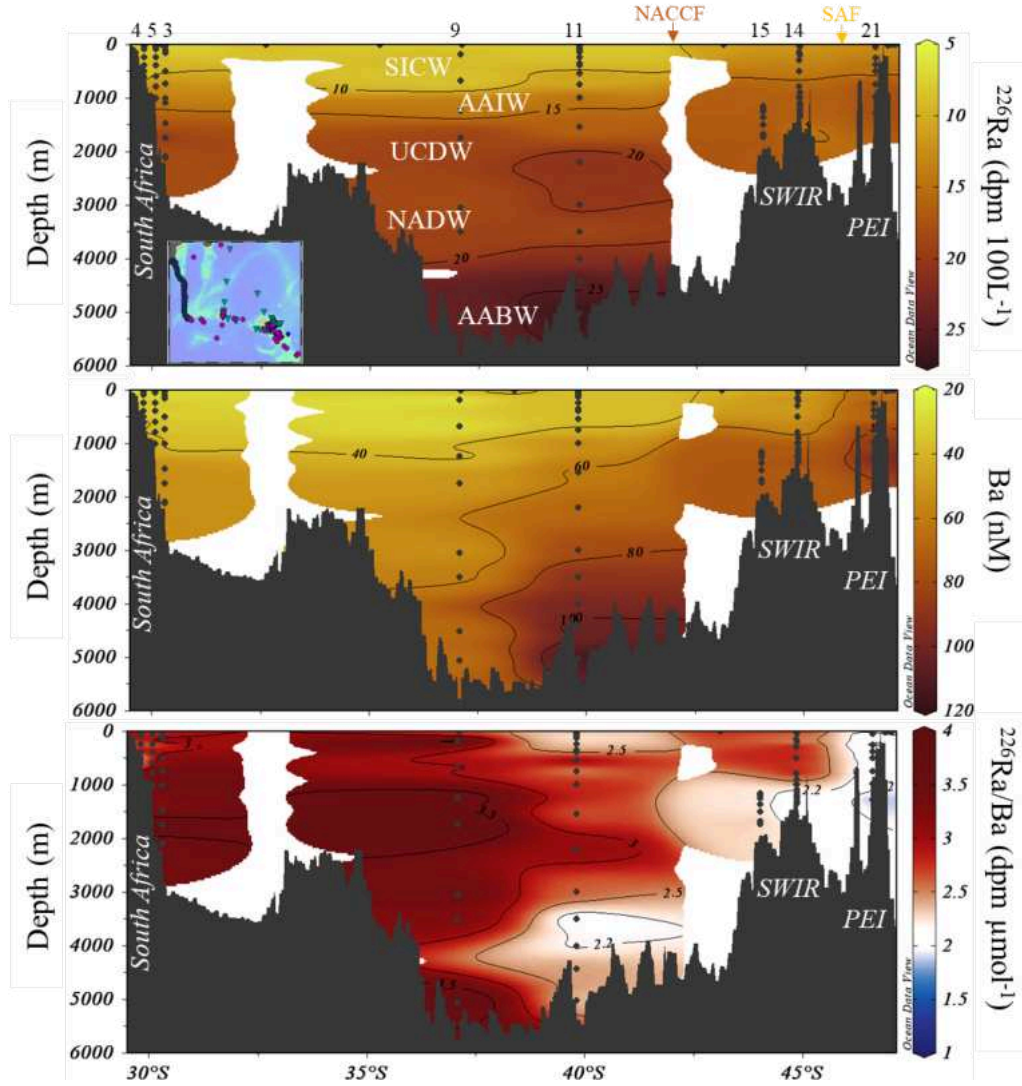


Fig. 8: North-South section (Africa-SWIR). Distribution of ^{226}Ra activities ($\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$), Ba concentrations (nM) and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratio ($\text{dpm } \mu\text{mol}^{-1}$) between South Africa and the SWIR during the SWINGS cruise. The white color for the Ra/Ba ratio was associated with the mean $2.2 \pm 0.2 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$, which corresponds to the Station numbers are found above the panels. The sampling depths are shown for each vertical profile (black dots). mean ratios based on Ostlund et al. (1987).

North-South section (Africa-SWIR) : The ^{226}Ra activities and Ba concentrations along the western N-S section are relatively low at the surface, increasing with depth and latitude (Fig. 8). Near the South African margin, as ^{226}Ra activities isolines are approximately parallel to the surface, the low $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios observed up to 40°S , are then due to

exceptionally low Ba concentrations in the Agulhas Current (Fig. 8). The ARC is then probably located between Station 9 and 11, around 38°S . Near the coast of South Africa, $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios are high, especially in the middle water column, due to low Ba concentrations, whereas near the PEI, at station 21, ratios are within the error bar or even lower than the average observed in all ocean basins (2.2 ± 0.2 ; Ostlund et al., 1987) because of high concentrations of Ba compared to ^{226}Ra activities. The NACCF is characterized by strong horizontal gradients in Ba concentrations and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios, at around 43°S . Similarly, although to a lesser extent, strong gradients can be observed around 46°S , indicating the presence of SAF.

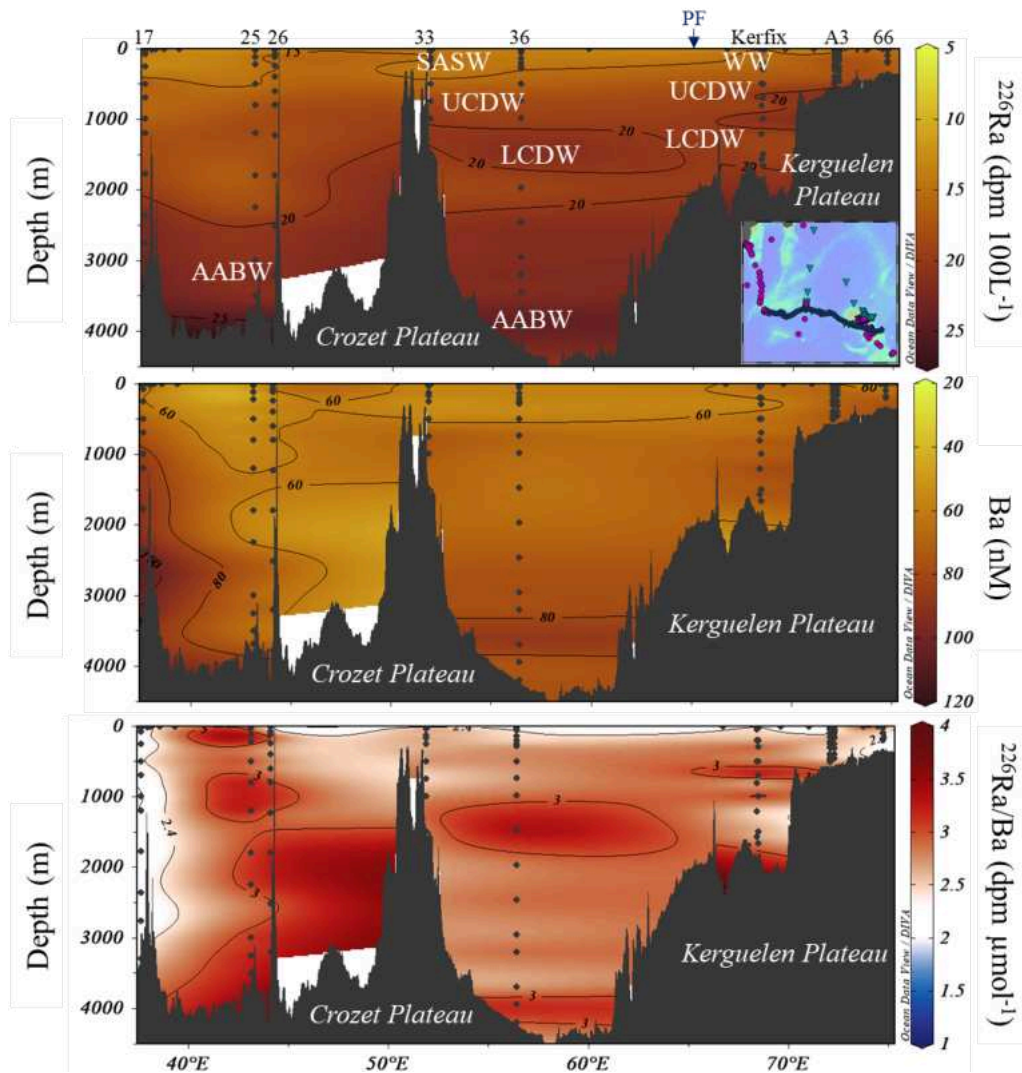


Fig. 9: West-East section. Distribution of ^{226}Ra activities (dpm 100 L^{-1}), Ba concentrations (nM) and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratio (dpm μmol^{-1}) in the vicinity of the 50°S in the Indian sector of the Southern Ocean during the SWINGS and KEOPS 1&2 cruises. The white color for the Ra/Ba ratio was associated with the mean 2.2 ± 0.2 dpm μmol^{-1} , which corresponds to the mean ratios based on Ostlund et al. (1987). Station numbers are found above the panels. The sampling depths are shown for each vertical profile (black dots).

West-East section : relatively low ^{226}Ra activities and Ba concentrations are found in surface waters and increase with increasing depth (Fig. 9). Compared with the previous section, the ^{226}Ra activities are relatively homogeneous, similarly to the concentrations of Ba. However, Ba concentrations show strong horizontal gradients below 500 m depth on either side of the Crozet plateau. Thus, as in the vicinity of the PEI, the $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios show lower values close to the Crozet Plateau. The PF is observed around 67°E , characterized by the presence of WW to the south of the front. In the eastern part of the Kerguelen Plateau, the high concentrations of Ba at depth induces $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios similar to the mean oceanic value.

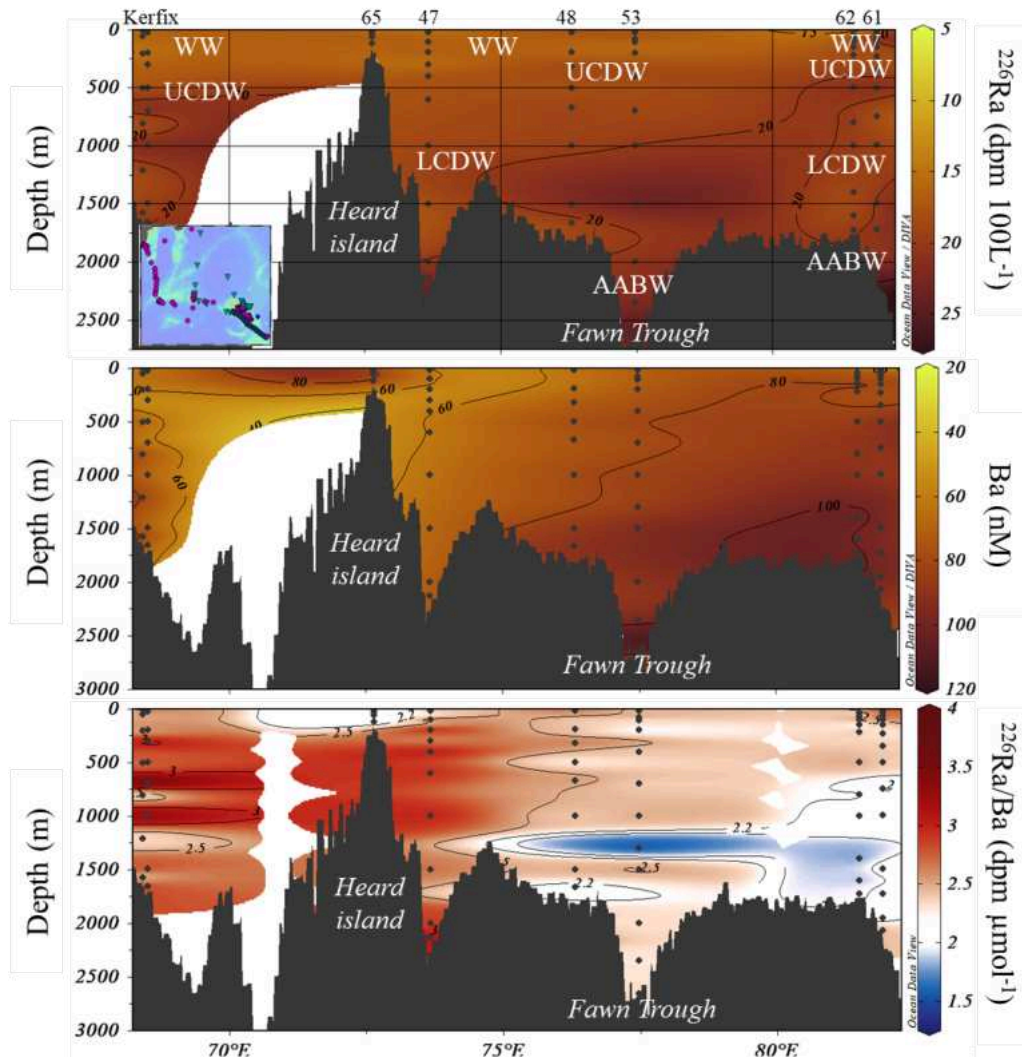


Fig. 10: North-South section between Kerguelen and Faw Through. Distribution of ^{226}Ra activities (dpm 100 L⁻¹), Ba concentrations (nM) and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratio (dpm μmol^{-1}) in the Kerguelen Plateau during the SWINGS and KEOPS 1&2 cruises. The white color for the Ra/Ba ratio was associated with the mean 2.2 ± 0.2 dpm μmol^{-1} , which corresponds to the mean ratios based on Ostlund et al. (1987). Station numbers are found above the panels. The sampling depths are shown for each vertical profile (black dots).

North-South section between Kerguelen and Faw Through : ^{226}Ra activities and Ba concentrations increase with depth and latitude, with a clear upward trend in isopycnals of Ba concentration towards the south (Fig. 10). The ^{226}Ra activities and Ba concentrations are

especially high in the Fawn Trough region. The $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios are relatively low at ca. 1500m down to the seafloor (SWINGS stations 53, 61 and 62).

In the three sections presented here, both the ^{226}Ra activities and the Ba concentrations increase with increasing depth (see the vertical profiles in Fig. 3). In a general view, ^{226}Ra increases progressively through to the south, without showing horizontal gradients as steep as for Ba concentrations. Ba concentrations appear much more variable in the intermediate and in deep waters, especially close to the continental margins, suggesting that $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios are primarily driven by variation of Ba concentrations. $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios tend to be closer to the mean value ($2.2 \pm 0.2 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$) on the continental margin except near the South African margin. In this latest region, high $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios are observed and to a much lesser extent, around the Crozet and Kerguelen Plateaus. $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios similar to the mean oceanic value are found near Prince Edward and Marion Islands (Fig. 8) and in the southern part of the Kerguelen Plateau (Fig. 10).

4.3. Temporal variability of ^{226}Ra , Ba, $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios at A3

Physical processes : In order to evaluate if physical processes may have impacted the Ra and Ba distributions at station A3, we investigated the backward trajectories to reconstruct the retroactive pathway of the water particles reaching A3 during the KEOPS project. The backward trajectories show different origins for waters in the upper 50 m and below 100 m at the different visits of A3 (Fig. 11). They show a common southwestern origin for the waters in the upper 50 m. In contrast, for water below 100 m, the backward trajectories indicate water recirculation on the Kerguelen Plateau, suggesting that these waters have a longer residence time (at least six months, which was the time of the present simulation) on the Kerguelen Plateau compared with waters in the upper 50 m that originate from outside the plateau. Although the trajectories have not been computed for all the visits at station A3, different current patterns are observed - at least on a 5 months timescale - between the visits, when comparing waters above 50 m and below 50 m (that is, at depths where the variability of Ba was highest), suggesting that physical processes may be at play. Alternatively, biological processes may also impact ^{226}Ra , Ba and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios, especially in the upper water column.

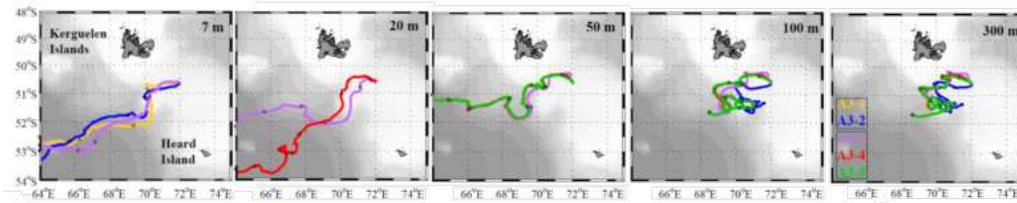


Fig. 11: Five months Lagrangian backward analysis for the different visits of A3. Lagrangian analysis was done at the different sampling depths (7 m, 20 m, 50 m, 100 m and 300 m depth). A diamond is placed on the trajectories every 30 days.

The linear vertical profiles observed for ^{226}Ra activities and Ba concentrations during the austral spring (A3-2) may be explained by a larger mixed layer depth and a less stratified column water, which induces a homogeneous profile over the column depth. During the austral summer, the MLD is much more pronounced and, although Ba concentration profiles show a large variability in the surface layer (0-100 m), we note an increase of Ba concentrations from A3-3 to A3-5, revealing a significant and progressive increase of dissolved Ba in the MLD through early to late summer. This increase coinciding with the development of the bloom between A3-3 and A3-5, can also be seen, to a lesser extent, on ^{226}Ra activities.

However, we note that ^{226}Ra activities tend to be among the highest observed during the Austral spring (A3-2), even if we observe a high variability in the water column for all periods. Inversely, above 200 m depth, Ba concentrations are clearly lower during spring than during summer. Consequently, at these depths, the $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratio tends to be higher in the water column during the Austral spring than summer.

Biological processes : The summer time-series during KEOPS (A3-2 to A3-5) reflects significant variability in the barite saturation index (SI) in the upper 100 m (Fig. 12). SI values increase from a remarkably low value (0.6) at the first summer visit (A3-3) -indicating waters undersaturated with respect to barite- to an equilibrium value (~ 1) at the third visit. These variations are a consequence of the changes in the Ba concentrations observed in the upper 100 m and suggest that SI is controlled by the Ba concentrations (Fig. 5 and 12). The present dataset shows that the SI can vary over a short period of time, as a response to changing Ba concentrations in the water column.

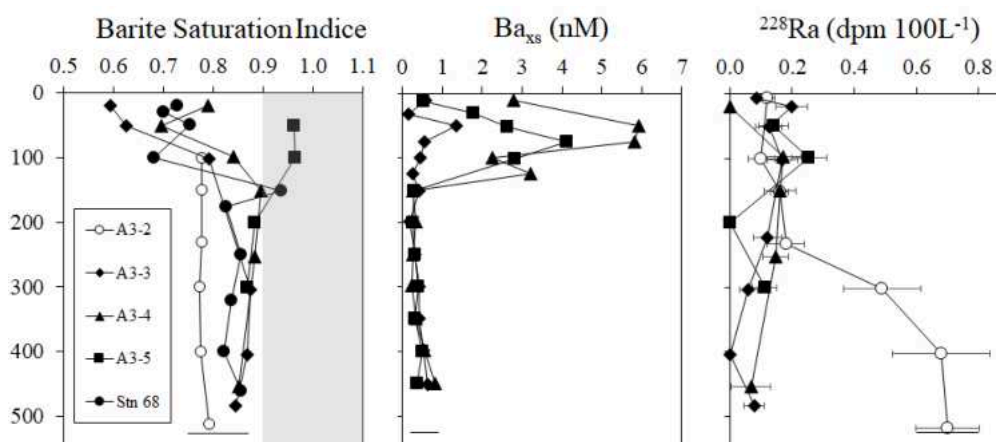


Fig. 12: Vertical profiles at the different visits of station A3 during KEOPS project of (i) barite saturation index in the left panel; (ii) Ba_{xs} concentrations in the middle panel (from Jacquet et al., 2008) and (iii) ^{228}Ra activities on the right panel. The shaded gray area on the left panel represents the barite saturation equilibrium.

Ba_{xs} concentrations determined in suspended particles (i.e., Ba corrected for the lithogenic fraction that is assumed to be related to barite, BaSO_4 ; denoted Ba_{xs}) are higher in the upper 100 m at A3. Ba_{xs} peaks are found in the upper 100 m and suggest shallow remineralization of organic matter and/or shallow dissolution of Acantharian skeletons. Temporally, Ba_{xs} concentrations increase from A3-3 to a maximum at A3-4 before decreasing to intermediate values at A3-5 (Jacquet et al., 2008), consistently of the development of the bloom. A3-3/4 profiles both display a Ba_{xs} maximum at 50 m associated with a Ba minimum: the low Ba concentration and SI observed likely reflect the dominance of barite formation in the early summer stage. The Ba concentrations increase in the upper 100 m between A3-4 and A3-5 in (final stage of the bloom), which suggest that Ba is released either from barite dissolution, remineralization of organic matter or dissolution of hard parts containing Ba. Similarly, the higher Ba concentrations and SI below 200 m in summer compared to spring likely results from barite dissolution at depth, during the mature and decline phases of the bloom. Barite dissolution has also been invoked to explain the positive La anomaly increases between spring (A3-2) and summer (A3-3/4; Grenier et al., 2018).

The vertical profile of ^{228}Ra during the spring period (A3-2) is clearly different compared to those obtained during the summer period (A3-3/5) (Fig. 12). At A3-2, the ^{228}Ra activities increase below 250 down to the bottom, suggesting that the ^{228}Ra that diffuses out of the sediment is transported upward by vertical mixing, a pattern that is not observed in the

summer profiles (A3-3/5). This process may be reinforced by the relatively long residence time of the waters below 100 m on the Kerguelen Plateau, as suggested by the backward trajectories (Fig. 11) and the deep mixed layer depth observed during summer (Fig. 5). Increased vertical mixing may thus explain the higher ^{226}Ra activities also observed at A3-2 in the water column (Fig. 12). Therefore, variable vertical inputs of Ra released from bottom sediments could explain the temporal variability in the vertical distribution of ^{226}Ra . This means that ^{226}Ra activities at A3 would be predominantly impacted by physical processes (i.e., vertical mixing), whereas Ba concentrations in the water column may rather be impacted by biogeochemical processes (eg. barite formation in the upper 100 m and dissolution at depth during settling of the particulate matter). These different behaviors could explain the observed spatial and temporal changes of the $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratio, leading to deviation from the average value of $2.3 \text{ dpm } \mu\text{mol}^{-1}$.

4.4. Study of the vertical mixing using ^{226}Ra

Because of the input function of Ra from bottom sediments, vertical profiles of Ra isotopes have been used to estimate vertical eddy diffusion coefficients in bottom waters (Moore, 1972; Li et al., 1980; Sarmiento et al., 1982). Here we summarize the ^{226}Ra activities determined around the Kerguelen Plateau near the bottom at the deep stations (below 1500 m depth) investigated during the KEOPS and SWINGS projects. We selected the following stations : Kerfix and C11 during KEOPS 1; E11 and FL during KEOPS 2 and Stn 42, 47, 48, 53 and 61 during SWINGS (Fig. 13). The change in activity (A) with time (t) as a function of water depth (z) may be expressed as a balance between advection, dispersion, and decay, as follows:

$$\frac{dA}{dt} = K_z \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} - \omega \frac{\partial A}{\partial z} - \lambda A \quad (1)$$

where K_z is the vertical eddy diffusivity coefficient, ω is the advection, and λ is the decay constant. Then, if net vertical advection can be neglected, this reduces to:

$$\frac{dA}{dt} = K_z \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} - \lambda A \quad (2)$$

If we assume K_z constant and the system at the steady state which should be reasonable considering the long half-life of ^{226}Ra and the depths of the samples considered, the solution of equation (2) is:

$$A(z) = A_0 e^{-z\sqrt{\frac{\lambda}{K_z}}} \quad (3)$$

where A_z is the activity at depth z and A_0 is the activity at depth 0.

An exponential fit can be adjusted to the data to derive K_z (equation 3). Alternatively, a plot of $\ln(\text{Ra})$ as a function of water depth may be used to estimate K_z from the slope of the linear regression (m). The ^{226}Ra activities determined at the deep stations have been plotted together, considering only the data obtained 2000 m above the seafloor (Fig. 13). The ^{226}Ra activities of the different stations are in the same range and decrease with increasing distance from the seafloor. The vertical eddy diffusion coefficient K_z thus obtained is $8.84 (\pm 0.3) 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($m = -1.25 10^{-4} \pm 2.2 10^{-5}$; $r = 0.61$; $n = 26$). This latter value is in the same order of magnitude comparing to the K_z values reported by van Beek et al., (2008) at the A3 station during KEOPS 1 or by Charette et al., (2007) in Crozet Plateau, both estimating $1.5 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ using ^{228}Ra data. Note that, using ^{226}Ra in this model, integrate over hundreds of years while using ^{228}Ra integrate over tens of years, which can explain some variations in K_z the estimation. As a comparison, Law et al. (2003) estimated a K_z ($0.11 \pm 0.2 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) the ACC, south of Australia.

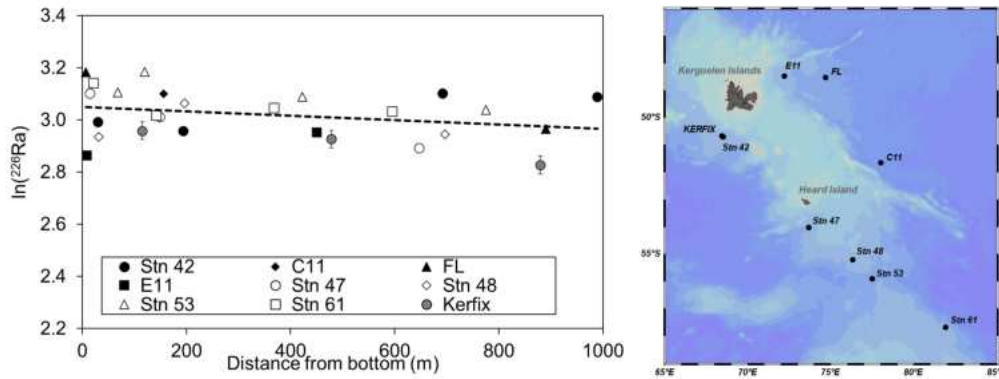


Fig. 13: On the left panel: estimate of the vertical eddy diffusivity coefficient (K_z) determined by combining deep stations in the Kerguelen region, including station Kerfix and C11 (KEOPS 1); and E11 and FL (KEOPS 2), and station 42, 47, 48, 53 and 61 (SWINGS) in the first 1000 m above bottom. A simple one-dimensional diffusion model was applied to the vertical profiles of ^{226}Ra . On the right panel : map representing the stations located on the Kerguelen Plateau, used to estimate the vertical eddy diffusivity coefficient.

5. Conclusion

This study provides a large dataset of Ba concentrations and ^{226}Ra activities through the frontal system of the Indian sector of the Southern Ocean. Whereas historical GEOSECS data showed a linear relationship between ^{226}Ra activities and Ba concentrations, the $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios reported here are much more dispersed around the mean. This high variability may be attributed to the complex oceanic circulation of the region distributing these elements over the Indian sector of the Southern Ocean, but also to the impact of the plateaus, which may promote seasonal phytoplankton bloom. Indeed, the primary production impacts directly the ^{226}Ra activities and Ba concentrations in the water column, especially in surface layers, by the exchange between the particulate and the dissolved phase. The contrasting Ba and ^{226}Ra patterns observed at station A3 located on the Kerguelen Plateau suggest a decoupling between barium and radium in the water column: our data suggest that the Ba vertical distribution is impacted by barite formation in the upper 100 m and subsequent dissolution at depth (and with time) whereas the vertical profiles of ^{226}Ra may be impacted by physical processes (i.e. vertical mixing supplying ^{226}Ra from the bottom sediment). We show that the barite saturation index can vary over a short period of time, as a response to changing Ba concentrations in the water column. Finally, a vertical eddy diffusivity coefficient K_z of $8.84 (\pm 0.3) 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ was estimated from various deep stations located around the Kerguelen Plateau.

Acknowledgement

The authors would like to acknowledge Stéphane Blain, PI of the KEOPS-1 and KEOPS-2 projects, and Bernard Quéguiner, chief scientist of the KEOPS-1 and KEOPS-2 cruises. We thank the captain and crew members of the R/V *Marion Dufresne* (IPEV-TAAF) of each cruise. We are especially grateful to Pierre Sangiardi (IPEV), who designed the clean pump that allowed us to collect surface water samples in the KEOPS project. We sincerely thank Emmanuel de Sain-Léger, Fabien Pérault, Marion Lagarde, Nolwenn Lemaître, Edwin Cotard and Frederic Planchon for their help during the deployment of the in-situ pumps during the SWINGS cruise. The authors thank Francesco d'Ovidio for sharing his code with us of backward analysis. We thank Rosemary Morrow and François Lacan, Damien Cardinal and Emilie Le Roy for their discussions on the data. The authors recognize the GLORYS project as data sources of ocean reanalysis. GLORYS is jointly conducted by MERCATOR OCEAN, CORIOLIS and CNRS/INSU. This work was funded by the French Research program of INSU-CNRS LEFE-CYBER (Les enveloppes fluides et l'environnement - Cycles biogéochimiques, environnement et ressources), ANR (Agence Nationale de la Recherche,

SIMI-6 program, ANR-10-BLAN-0614), CNES (Centre National d'Etudes Spatiales) and IPEV (Institut polaire Paul-Emile Victor). The SWINGS project was supported by the French Oceanographic Fleet, ANR (Agence Nationale de la Recherche ; ANR) CNRS/ INSU (Centre Nationale de la Recherche Scientifique/Institut National des Sciences de l'Univers) and ISblue (ANR-17-EURE-0015). This study has been partially supported through the grant EUR TESS N°ANR-18-EURE-0018 in the framework of the Programme des Investissements d'Avenir. The authors thank Reiner Schlitzer for the Ocean Data View software (<https://odv.awi.de>, 2020).

References

- Bernstein, R. E. and Byrne, R. H.: Acantharians and marine barite, *Marine Chemistry*, 86(1–2), 45–50, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2003.12.003>, 2004.
- Bernstein, R. E., Betzer, P. R., Feely, R. A., Byrne, R. H., Lamb, M. F. and Michaels, A. F.: Acantharian Fluxes and Strontium to Chlorinity Ratios in the North Pacific Ocean, *Science*, 237(4821), 1490–1494, <https://doi.org/10.1126/science.237.4821.1490>, 1987.
- Bernstein, R. E., Byrne, R. H., Betzer, P. R. and Greco, A. M.: Morphologies and transformations of celestite in seawater: The role of acantharians in strontium and barium geochemistry, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(8), 3273–3279, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90304-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90304-2), 1992.
- Bernstein, R. E., Byrne, R. H. and Schijf, J.: Acantharians: a missing link in the oceanic biogeochemistry of barium, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 45(2–3), 491–505, [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(97\)00095-2](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(97)00095-2), 1998.
- Bishop, J.: The Barite-Opal-Organic Carbon Association in Oceanic Particulate Matter, *Nature*, 332(6162), 341–343, <https://doi.org/10.1038/332341a0>, 1988.
- Blain, S., Tréguer, P., Belviso, S., Bucciarelli, E., Denis, M., Desabre, S., Fiala, M., Martin Jézéquel, V., Le Fèvre, J., Mayzaud, P., Marty, J.-C. and Razouls, S.: A biogeochemical study of the island mass effect in the context of the iron hypothesis: Kerguelen Islands, Southern Ocean, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 48(1), 163–187, [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(00\)00047-9](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(00)00047-9), 2001.
- Blain, S., Quéguiner, B., Armand, L., Belviso, S., Bombled, B., Bopp, L., Bowie, A., Brunet, C., Brussaard, C., Carlotti, F., Christaki, U., Corbière, A., Durand, I., Ebersbach, F., Fuda, J.-L., Garcia, N., Gerringa, L., Griffiths, B., Guigue, C., Guillermin, C., Jacquet, S., Jeandel, C., Laan, P., Lefèvre, D., Lo Monaco, C., Malits, A., Mosseri, J., Obernosterer, I., Park, Y.-H., Picheral, M., Pondaven, P., Remenyi, T., Sandroni, V., Sarthou, G., Savoye, N., Scouarnec, L., Souhaut, M., Thuiller, D., Timmermans, K., Trull, T., Uitz, J., van Beek, P., Veldhuis, M., Vincent, D., Viollier, E., Vong, L. and Wagener, T.: Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean, *Nature*, 446(7139), 1070–1074, <https://doi.org/10.1038/nature05700>, 2007.
- Blain, S., Capparos, J., Guéneuguès, A., Obernosterer, I. and Oriol, L.: Distributions and stoichiometry of dissolved nitrogen and phosphorus in the iron fertilized region near Kerguelen (Southern Ocean), *Biogeosciences Discuss.*, 11(6), 9949–9977, <https://doi.org/10.5194/bgd-11-9949-2014>, 2014.
- Bowie, A. R., van der Merwe, P., Quéroùé, F., Trull, T., Fourquez, M., Planchon, F., Sarthou, G., Chever, F., Townsend, A. T., Obernosterer, I., Sallée, J.-B. and Blain, S.: Iron budgets for three distinct biogeochemical sites around the Kerguelen archipelago (Southern Ocean) during the natural fertilisation experiment KEOPS-2, *Biogeosciences Discuss.*, 11(12), 17861–17923, <https://doi.org/10.5194/bgd-11-17861-2014>, 2014.
- Broecker, W. S., Li, Y. H. and Cromwell, J.: Radium-226 and Radon-222: Concentration in Atlantic and Pacific Oceans, *Science*, 158(3806), 1307–1310, <https://doi.org/10.1126/science.158.3806.1307>, 1967.

Broecker, W. S., Goddard, J. and Sarmiento, J. L.: The distribution of ²²⁶Ra in the Atlantic Ocean, *Earth and Planetary Science Letters*, 32(2), 220–235, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(76\)90063-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90063-7), 1976.

Chan, L. H., Edmond, J. M., Stallard, R. F., Broecker, W. S., Chung, Y. C., Weiss, R. F. and Ku, T. L.: Radium and barium at GEOSECS stations in the Atlantic and Pacific, *Earth and Planetary Science Letters*, 32(2), 258–267, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(76\)90066-2](https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90066-2), 1976.

Chan, L. H., Drummond, D., Edmond, J. M. and Grant, B.: On the barium data from the Atlantic GEOSECS expedition, *Deep Sea Research*, 24(7), 613–649, [https://doi.org/10.1016/0146-6291\(77\)90505-7](https://doi.org/10.1016/0146-6291(77)90505-7), 1977.

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

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

Charette, M. A., Morris, P. J., Henderson, P. B. and Moore, W. S.: Radium isotope distributions during the US GEOTRACES North Atlantic cruises, *Marine Chemistry*, 177, Part 1, 184–195, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.01.001>, 2015.

Chever, F., Sarthou, G., Bucciarelli, E., Blain, S. and Bowie, A. R.: An iron budget during the natural iron fertilisation experiment KEOPS (Kerguelen Islands, Southern Ocean), *Biogeosciences*, 7(2), 455–468, <https://doi.org/10.5194/bg-7-455-2010>, 2010.

Chow, T. J. and Goldberg, E. D.: On the marine geochemistry of barium, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 20(3–4), 192–198, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(60\)90073-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(60)90073-9), 1960.

Christaki, U., Lefèvre, D., Georges, C., Colombet, J., Catala, P., Courties, C., Sime-Ngando, T., Blain, S. and Obernosterer, I.: Microbial food web dynamics during spring phytoplankton blooms in the naturally iron-fertilized Kerguelen area (Southern Ocean), *Biogeosciences*, 11(23), 6739–6753, <https://doi.org/10.5194/bg-11-6739-2014>, 2014.

Chung, Y.: ²¹⁰Pb and ²²⁶Ra distributions in the Circumpolar waters, *Earth and Planetary Science Letters*, 55(2), 205–216, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(81\)90100-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(81)90100-X), 1981.

Chung, Y.-C.: Radium-226 and Ra-Ba relationships in Antarctic and Pacific waters, *Earth and Planetary Science Letters*, 23(1), 125–135, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(74\)90039-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(74)90039-9), 1974.

Closset, I., Lasbleiz, M., Leblanc, K., Quéguiner, B., Cavagna, A.-J., Elskens, M., Navez, J. and Cardinal, D.: Seasonal evolution of net and regenerated silica production around a natural Fe-fertilized area in the Southern Ocean estimated with Si isotopic approaches, *Biogeosciences*, 11(20), 5827–5846, <https://doi.org/10.5194/bg-11-5827-2014>, 2014.

Dehairs, F., Chesselet, R. and Jedwab, J.: Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean, *Earth and Planetary Science Letters*, 49(2), 528–550, 1980.

Dehairs, F., Goeyens, L., Stroobants, N., Bernard, P., Goyet, C., Poisson, A. and Chesselet, R.: On suspended barite and the oxygen minimum in the Southern Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 4(1), 85–102, <https://doi.org/10.1029/GB004i001p00085>, 1990.

Dehairs, F., Stroobants, N. and Goeyens, L.: Suspended barite as a tracer of biological activity in the Southern Ocean, *Marine Chemistry*, 35(1–4), 399–410, [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(09\)90032-9](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(09)90032-9), 1991.

Dulaiova, H., Ardelan, M. V., Henderson, P. B. and Charette, M. A.: Shelf-derived iron inputs drive biological productivity in the southern Drake Passage, *Global Biogeochem. Cycles*, 23(4), GB4014, <https://doi.org/10.1029/2008GB003406>, 2009a.

Dulaiova, H., Ardelan, M. V., Henderson, P. B. and Charette, M. A.: Shelf-derived iron inputs drive biological productivity in the southern Drake Passage, *Global Biogeochemical Cycles*, 23(4), GB4014, <https://doi.org/10.1029/2008GB003406>, 2009b.

Falkner, K., Macdonald, R. W., Carmack, E. C. and Weingartner, T.: The Potential of Barium as a Tracer of Arctic Water Masses, in *The Polar Oceans and Their Role in Shaping the Global Environment*, edited by O. M. Johannessen, R. D. Muench, and J. E. Overland, pp. 63–76, American Geophysical Union, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/GM085p0063/summary>, last access: 23 February 2015, 1994.

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

Grenier, M., Garcia-Solsona, E., Lemaitre, N., Trull, T. W., Bouvier, V., Nonnotte, P., van Beek, P., Souhaut, M., Lacan, F. and Jeandel, C.: 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, <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00426>, 2018.

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

Jacquet, S. H. M., Dehairs, F. and Rintoul, S.: A high resolution transect of dissolved barium in the Southern Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, 31(14), L14301, <https://doi.org/10.1029/2004GL020016>, 2004.

Jacquet, S. H. M., Dehairs, F., Cardinal, D., Navez, J. and Delille, B.: Barium distribution across the Southern Ocean frontal system in the Crozet–Kerguelen Basin, *Marine Chemistry*, 95(3–4), 149–162, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.09.002>, 2005.

Jacquet, S. H. M., Dehairs, F., Elskens, M., Savoye, N. and Cardinal, D.: Barium cycling along WOCE SR3 line in the Southern Ocean, *Marine Chemistry*, 106(1–2), 33–45, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.06.007>, 2007.

Jacquet, S. H. M., Dehairs, F., Lefèvre, D., Cavagna, A. J., Planchon, F., Christaki, U., Monin, L., André, L., Closset, I. and Cardinal, D.: Early spring mesopelagic carbon remineralization and transfer efficiency in the naturally iron-fertilized Kerguelen area, *Biogeosciences*, 12(6), 1713–1731, <https://doi.org/10.5194/bg-12-1713-2015>, 2015.

Jeandel, C.: Longitudinal distributions of dissolved barium, silica and alkalinity in the western and southern Indian Ocean, *Deep-sea Research Part I-oceanographic Research Papers - DEEP-SEA RES PT I-OCEANOGRAPHIC RES*, 43(1), 1–31, [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(95\)00098-4](https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)00098-4), 1996.

Kipp, L. E., Charette, M. A., Moore, W. S., Henderson, P. B. and Rigor, I. G.: Increased fluxes of shelf-derived materials to the central Arctic Ocean, *Science Advances*, 4(1), eaao1302, <https://doi.org/10.1126/sciadv.aao1302>, 2018.

Klinkenberg, H., Van Borm, W. and Souren, F.: A theoretical adaptation of the classical isotope dilution technique for practical routine analytical determinations by means of inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 51(1), 139–153, [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(95\)01386-5](https://doi.org/10.1016/0584-8547(95)01386-5), 1996.

Klinkhammer, G. P. and Chan, L. H.: Determination of barium in marine waters by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 232, 323–329, [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)81249-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)81249-0), 1990.

Korb, R. E. and Whitehouse, M.: Contrasting primary production regimes around South Georgia, Southern Ocean: large blooms versus high nutrient, low chlorophyll waters, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 51(5), 721–738, <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2004.02.006>, 2004.

Ku, T. L., Li, Y. H., Mathieu, G. G. and Wong, H. K.: Radium in the Indian-Antarctic Ocean south of Australia, *J. Geophys. Res.*, 75(27), 5286–5292, <https://doi.org/10.1029/JC075i027p05286>, 1970.

Ku, T. L., Huh, C. A. and Chen, P. S.: Meridional distribution of (super ²²⁶) Ra in the eastern Pacific along GEOSECS cruise tracks, *Earth and Planetary Science Letters*, 49(2), 293–308, 1980.

Ku, T.-L. and Lin, M.-C.: ²²⁶Ra distribution in the Antarctic Ocean, *Earth and Planetary Science Letters*, 32(2), 236–248, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(76\)90064-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90064-9), 1976.

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.: The ²²⁶Ra–Ba relationship in the North Atlantic during GEOTRACES-GA01, *Biogeosciences*, 15(9), 3027–3048, <https://doi.org/10.5194/bg-15-3027-2018>, 2018.

Lea, D. and Boyle, E.: Barium content of benthic foraminifera controlled by bottom-water composition, *Nature*, 338(6218), 751–753, <https://doi.org/10.1038/338751a0>, 1989.

Lea, D. W. and Boyle, E. A.: Foraminiferal Reconstruction of Barium Distributions in Water Masses of the Glacial Oceans, *Paleoceanography*, 5(5), 719–742, <https://doi.org/10.1029/PA005i005p00719>, 1990.

- Léon, M., Van Beek, P., Sanial, V., Souhaut, M., Henderson, P., Charette, M.A., 2024. Comparison of methods to determine extraction efficiencies of Ra isotopes and ^{227}Ac from large volume seawater samples. *Marine Chemistry* 258, 104328. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2023.104328>
- Li, Y. H., Ku, T. L., Mathieu, G. G. and Wolgemuth, K.: Barium in the Antarctic Ocean and implications regarding the marine geochemistry of Ba and ^{226}Ra , *Earth and Planetary Science Letters*, (3), 352–358, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(73\)90085-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(73)90085-X), 1973.
- Martin, J. H., Fitzwater, S. E. and Gordon, R. M.: Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters, *Global Biogeochemical Cycles*, 4(1), 5–12, <https://doi.org/10.1029/GB004i001p00005>, 1990.
- Mongin, M. M., Abraham, E. R. and Trull, T. W.: Winter advection of iron can explain the summer phytoplankton bloom that extends 1000 km downstream of the Kerguelen Plateau in the Southern Ocean, *Journal of Marine Research*, 67(2), 225–237, <https://doi.org/10.1357/002224009789051218>, 2009.
- Monnin, C. (1999) A thermodynamic model for the solubility of barite and celestite in electrolyte solutions and seawater to 200[deg]C and to 1 kbar. *Chemical Geology* 153, 187-209.
- Monnin, C. and Galinier, C. (1988) The solubility of celestite and barite in electrolyte solutions and natural waters at 25°C: A thermodynamic study. *Chem. Geol.* 71, 283-296.
- Moore, J. K. and Abbott, M. R.: Phytoplankton chlorophyll distributions and primary production in the Southern Ocean, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 105(C12), 28709–28722, <https://doi.org/10.1029/1999JC000043>, 2000.
- Moore, W. S.: Fifteen years experience in measuring ^{224}Ra and ^{223}Ra by delayed-coincidence counting, *Marine Chemistry*, 109(3–4), 188–197, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.06.015>, 2008.
- Nowlin, W. D. and Klinck, J. M.: The physics of the Antarctic Circumpolar Current, *Rev. Geophys.*, 24(3), 469–491, <https://doi.org/10.1029/RG024i003p00469>, 1986.
- Orsi, A. H., Whitworth III, T. and Nowlin Jr., W. D.: On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 42(5), 641–673, [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(95\)00021-W](https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)00021-W), 1995.
- Östlund, H. G.: GEOSECS Atlantic, Pacific, and Indian Ocean Expeditions Vol 7, <http://epic.awi.de/34890/>, last access: 26 February 2015, 1987.
- d'Ovidio, F., Della Penna, A., Trull, T. W., Nencioli, F., Pujol, I., Rio, M. H., Park, Y.-H., Cotté, C., Zhou, M. and Blain, S.: The biogeochemical structuring role of horizontal stirring: Lagrangian perspectives on iron delivery downstream of the Kerguelen plateau, *Biogeosciences Discuss.*, 12(1), 779–814, <https://doi.org/10.5194/bgd-12-779-2015>, 2015.
- Park, Charriaud E. and Fieux M.: Thermohaline structure of the Antarctic Surface Water/Winter Water in the Indian sector of the Southern Ocean, *Journal of Marine Systems*, 17(1), 5–23, [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(98\)00026-8](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(98)00026-8), 1998.

Park, Y.-H., Gamberoni, L. and Charriaud, E.: Frontal structure, water masses, and circulation in the Crozet Basin, *Journal of Geophysical Research*, 98(C7), 12361, <https://doi.org/10.1029/93JC00938>, 1993.

Park, Y.-H., Pollard, R. T., Read, J. F. and Leboucher, V.: A quasi-synoptic view of the frontal circulation in the Crozet Basin during the Antares-4 cruise, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(9–10), 1823–1842, [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00014-0](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00014-0), 2002.

Park, Y.-H., Roquet, F., Durand, I. and Fuda, J.-L.: Large-scale circulation over and around the Northern Kerguelen Plateau, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55(5–7), 566–581, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.12.030>, 2008.

Park, Y.-H., Durand, I., Kestenare, E., Rougier, G., Zhou, M., d'Ovidio, F., Cotté, C. and Lee, J.-H.: Polar Front around the Kerguelen Islands: An up-to-date determination and associated circulation of surface/subsurface waters, *J. Geophys. Res. Oceans*, 119(10), 6575–6592, <https://doi.org/10.1002/2014JC010061>, 2014.

Pollard, R., Sanders, R., Lucas, M. and Statham, P.: The Crozet Natural Iron Bloom and Export Experiment (CROZEX), *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(18–20), 1905–1914, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.07.023>, 2007a.

Pollard, R. T. and Read, J. F.: Circulation pathways and transports of the Southern Ocean in the vicinity of the Southwest Indian Ridge, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 106(C2), 2881–2898, <https://doi.org/10.1029/2000JC900090>, 2001.

Pollard, R. T., Lucas, M. I. and Read, J. F.: Physical controls on biogeochemical zonation in the Southern Ocean, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(16), 3289–3305, [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00084-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00084-X), 2002.

Pollard, R. T., Venables, H. J., Read, J. F. and Allen, J. T.: Large-scale circulation around the Crozet Plateau controls an annual phytoplankton bloom in the Crozet Basin, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(18–20), 1915–1929, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.06.012>, 2007b.

Price, J. F., Mooers, C. N. K. and Van Leer, J. C.: Observation and Simulation of Storm-Induced Mixed-Layer Deepening, *J. Phys. Oceanogr.*, 8(4), 582–599, [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1978\)008<0582:OASOSI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1978)008<0582:OASOSI>2.0.CO;2), 1978.

Quéroué, F., Sarthou, G., Planquette, H. F., Bucciarelli, E., Chever, F., van der Merwe, P., Lannuzel, D., Townsend, A. T., Cheize, M., Blain, S., d'Ovidio, F. and Bowie, A. R.: High variability of dissolved iron concentrations in the vicinity of Kerguelen Island (Southern Ocean), *Biogeosciences Discuss.*, 12(1), 231–270, <https://doi.org/10.5194/bgd-12-231-2015>, 2015.

Rintoul, S., W. Hughes, C. and Olbers, D.: Chapter 4.6 The antarctic circumpolar current system, in *International Geophysics*, vol. Volume 77, edited by J. C. and J. G. Gerold Siedler, pp. 271–XXXVI, Academic Press, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0074614201801248>, last access: 4 July 2013, 2001.

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

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

Sanial, V., Kipp, L. E., Henderson, P. B., van Beek, P., Reyss, J.-L., Hammond, D. E., Hawco, N. J., Saito, M. A., Resing, J. A., Sedwick, P., Moore, W. S. and Charette, M. A.: Radium-228 as a tracer of dissolved trace element inputs from the Peruvian continental margin, *Marine Chemistry*, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.05.008>, 2017.

Sokolov, S. and Rintoul, S. R.: Circumpolar structure and distribution of the Antarctic Circumpolar Current fronts: 1. Mean circumpolar paths, *J. Geophys. Res.*, 114(C11), C11018, <https://doi.org/10.1029/2008JC005108>, 2009.

Stroobants, N., Dehairs, F., Goeyens, L., Vanderheijden, N. and Van Grieken, R.: Barite formation in the Southern Ocean water column, *Marine Chemistry*, 35(1–4), 411–421, [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(09\)90033-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(09)90033-0), 1991.

van Beek, P., François, R., Conte, M., Reyss, J.-L., Souhaut, M. and Charette, M.: $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios to track barite formation and transport in the water column, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(1), 71–86, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.07.041>, 2007.

van Beek, P., Bourquin, M., Reyss, J.-L., Souhaut, M., Charette, M. A. and Jeandel, C.: Radium isotopes to investigate the water mass pathways on the Kerguelen Plateau (Southern Ocean), *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55(5–7), 622–637, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.12.025>, 2008a.

van Beek, P., Sternberg, E., Reyss, J.-L., Souhaut, M., Robin, E. and Jeandel, C.: $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios in the Western Mediterranean Sea: Barite formation and transport in the water column, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16), 4720–4737, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.05.063>, 2009.

van Beek, P., Souhaut, M. and Reyss, J.-L.: Measuring the radium quartet (^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra) in seawater samples using gamma spectrometry, *Journal of Environmental Radioactivity*, 101(7), 521–529, <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.12.002>, 2010.

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

van der Merwe, P., Bowie, A. R., Quérroué, F., Armand, L., Blain, S., Chever, F., Davies, D., Dehairs, F., Planchon, F., Sarthou, G., Townsend, A. T. and Trull, T. W.: Sourcing the iron in the naturally fertilised bloom around the Kerguelen Plateau: particulate trace metal dynamics, *Biogeosciences*, 12(3), 739–755, <https://doi.org/10.5194/bg-12-739-2015>, 2015.

Wolgemuth, K. and Broecker, W. S.: Barium in sea water, *Earth and Planetary Science Letters*, 8(5), 372–378, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(70\)90110-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(70)90110-X), 1970.

Zhang, Y., Lacan, F. and Jeandel, C.: Dissolved rare earth elements tracing lithogenic inputs over the Kerguelen Plateau (Southern Ocean), *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55(5–7), 638–652, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.12.029>, 2008.

5.4 Conclusion

Cette étude fournit un vaste ensemble de données de concentrations de Ba et d'activités de ^{226}Ra au niveau du secteur indien de l'océan Austral traversé par de nombreux fronts et îles subantarctiques. Alors que les données historiques de GEOSECS ont montré un rapport quasi constant dans tous les bassins océaniques entre les activités de ^{226}Ra et les concentrations de Ba, les rapports $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ rapportés ici sont beaucoup plus dispersés autour de la moyenne. Cette grande variabilité peut être attribuée à la circulation océanique complexe de la région distribuant ces éléments dans le secteur indien de l'océan Austral, mais aussi à l'impact des plateaux continentaux qui favorisent la prolifération saisonnière du phytoplancton. En effet, la production primaire de surface semble avoir un impact sur les activités de ^{226}Ra et les concentrations de Ba dans la colonne d'eau, en particulier dans les couches superficielles, notamment de part les échanges entre les phases dissoute et particulaire qu'elle induit. Les profils contrastés du Ba et du ^{226}Ra observés à la station A3 située sur le plateau de Kerguelen suggèrent un fractionnement entre le baryum et le radium dans la colonne d'eau : nos données suggèrent que la distribution verticale du Ba est influencée par la formation de barytine dans les 100 m supérieurs et la dissolution ultérieure en profondeur (et avec le temps), tandis que les profils verticaux du ^{226}Ra seraient majoritairement influencés par des processus physiques, tels que le mélange vertical fournissant du ^{226}Ra à partir des sédiments profonds. L'indice de saturation de la barytine est variable, en réponse à l'évolution des concentrations de Ba dans la colonne d'eau. Enfin, un coefficient de diffusion verticale K_Z de $8,84 (\pm 0,3) 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a été estimé à partir de plusieurs stations profondes situées autour du plateau de Kerguelen.

Conclusion & Perspectives

Contents

6.1	Conclusion	140
6.1.1	Vers une meilleure quantification des radioéléments présents en faible concentration dans les océans	141
6.1.2	La détection d'un panache hydrothermal au-dessus de la dorsale océanique Sud-Ouest Indienne	142
6.1.3	La distribution de ^{226}Ra et de baryum dissous dans le secteur indien de l'Océan Austral	143
6.2	Perspectives générales de la thèse	145

6.1 Conclusion

Créé en 2006, le programme international GEOTRACES a pour objectif d'étudier la distribution des éléments traces et isotopes dans l'océan global, d'identifier leurs sources et leurs puits et de mieux caractériser leurs cycles internes. C'est dans ce contexte que s'est déroulée la mission SWINGS, au début de l'année 2021 dans le secteur indien de l'Océan Austral, constituant une contribution française majeure au programme international GEOTRACES (GS02). Cette région océanique reste encore aujourd'hui relativement mal comprise, notamment en raison de la difficulté de mener des campagnes océanographiques dans une région aussi isolée. Les nombreux fronts traversant cet océan, la remontée d'eau profonde et les différents plateaux continentaux faisant obstacles à un des plus forts courant du globe, le courant antarctique circumpolaire (ACC), rendent cette région particulièrement intéressante car ces différents processus physiques vont fortement impacter la distribution des éléments chimiques.

Lors de cette thèse, un jeu de données unique a pu être produit grâce à l'échantillonnage et à l'analyse des quatre isotopes naturels du radium (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra et ^{228}Ra) et de l'actinium-227 (^{227}Ac) dans le secteur indien de l'Océan Austral, le long de la section SWINGS. Cette thèse démontre que les quatre isotopes du radium et l' ^{227}Ac sont de puissants traceurs permettant d'étudier des processus sur différentes échelles de temps et d'espace. Cette thèse s'inscrit dans les objectifs du programme international GEOTRACES puisqu'elle aura non seulement contribué à alimenter la base de données de ce programme mais aura également permis d'apporter des éléments de réponses sur les différents processus étudiés :

- Étude de la distribution des isotopes du radium, de l'actinium-227 et du baryum dissous dans le secteur indien de l'Océan Austral le long de la section SWINGS (Chapitres 4 et 5).
- Identification de sources et puits des isotopes du radium et de l'actinium-227 dans cette région, en mettant notamment en évidence de forts apports d'isotopes du radium au niveau de la dorsale sud-ouest indienne (chapitre 4). Ces travaux auront permis d'identifier la présence d'une activité hydrothermale dans la région, tout en apportant des éléments de quantification via l'utilisation des isotopes du Ra et de l'actinium-227 comme traceurs des panaches hydrothermaux.
- Une meilleure compréhension des cycles internes des isotopes du radium, de l'actinium-227 et du baryum dissous dans l'Océan Austral (Chapitre 4 et 5). En effet, l'étude couplée du ^{226}Ra et du baryum aura permis d'une part d'étudier comment le transport des masses d'eau, le mélange et les processus biologiques sont susceptibles d'impacter la distribution de ces éléments et également d'étudier le rapport $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ souvent utilisé comme traceur de la circulation.

Enfin, les fortes activités des isotopes du radium observées au-dessus de la dorsale Sud-Ouest Indienne aura également permis de faire un travail approfondi de méthodologie afin d'améliorer la quantification des activités des isotopes du radium et de l' ^{227}Ac à partir de grands volumes d'eau filtrés sur des cartouches acryliques imprégnées de manganèse (chapitre 3).

6.1.1 Vers une meilleure quantification des radioéléments présents en faible concentration dans les océans

Dans le chapitre 3, l'objectif est d'améliorer les estimations des activités des isotopes du radium et de l' ^{227}Ac , souvent observées en très faibles concentrations dans l'eau de mer. Ces faibles concentrations rendent la détection des isotopes difficile et la collecte de grands volumes d'eau est souvent nécessaire pour quantifier de telles activités. Afin que les différents isotopes soient adsorbés de manière efficace sur les médias de filtration, le débit de filtration de l'eau de mer doit être inférieur à 1 L min^{-1} , ce qui est très consommateur de temps, pourtant précieux lors des campagnes océanographiques. Afin de « prélever » des grands volumes d'eau en un minimum de temps, des cartouches acryliques imprégnées de manganèse (cartouches Mn ; servant de média filtrant) sont placées dans des pompes *in-situ* immergées à différentes profondeurs de la colonne d'eau, pompant ainsi des centaines de litres d'eau de mer en simultané. L'inconvénient de cette technique est que le débit est difficilement contrôlable et élevé ; l'adsorption des radionucléides n'est donc pas complète et doit ainsi être quantifiée.

Ce chapitre compare deux techniques d'estimation de l'efficacité d'extraction du Ra sur les cartouches Mn. D'une part, en comparant l'activité de Ra mesurée à partir d'un volume d'eau de mer filtré à moins 1 L min^{-1} avec une cartouche ayant filtré de l'eau à un débit supérieur, et d'autre part en comparant les activités de Ra et de ^{227}Ac mesurées sur deux cartouches placées en série. Les deux méthodes donnent des valeurs d'efficacité d'extraction pour les isotopes du Ra similaires, allant de 61,8 à 99,6 % avec une moyenne de $79,2 \pm 10,3$ % en utilisant la première méthode et de 44,8 à 86,3 % avec une moyenne de $63,9 \pm 12,4$ % en utilisant la seconde méthode. Ces résultats tendent à confirmer la fiabilité de cette seconde méthode souvent débattue à cause des hypothèses posées, notamment celle supposant que les deux cartouches ont une efficacité d'extraction identique. Cette seconde méthode a également permis d'estimer l'efficacité d'extraction de l' ^{227}Ac sur les cartouches. Les résultats nous montrent des valeurs allant de 23,7 à 77,5 % avec une moyenne de $49,3 \pm 19$ %, significativement inférieure à celle obtenue avec le radium. De manière alternative, il est proposé de quantifier l'efficacité d'extraction de l' ^{227}Ac à partir de celle du radium, puisqu'un rapport relativement constant entre les deux efficacités d'extraction a été observé. Enfin, il est préconisé que les efficacités d'extraction soient quantifiées individuellement pour chaque échantillon plutôt que d'utiliser une efficacité moyenne qui s'appliquerait à tous les échantillons (comme cela a pu être fait dans des études précédentes). Ce chapitre présente une comparaison d'étude méthodologique qui a rarement été réalisée de façon simultanée. Les conclusions de ce travail seront bénéfiques pour la communauté scientifique du programme GEOTRACES impliquée dans l'analyse des isotopes du Ra et de l' ^{227}Ac effectuée à partir de grands volumes d'eau de mer et prélevés au moyen de cartouches de manganèse montées sur des pompes *in-situ*. Ces résultats sont présentés dans l'article scientifique [Léon et al. \(2024\)](#).

Pour aller plus loin...

Lors de cette étude, nous avons profité des relativement fortes activités observées à deux stations issues de la campagne SWINGS. Bien que ce type d'étude soit difficile à réaliser, il serait intéressant d'étendre l'étude sur un plus grand jeu de données afin d'améliorer la

statistique liée à cette étude et de mieux appréhender les variations d'extraction d'efficacité des différents radionucléides sur ces cartouches. Les analyses (en cours) des isotopes du radium et de l' ^{227}Ac sur le reste de la section SWINGS permettront prochainement d'ajuster ces valeurs, d'avoir une meilleure statistique sur les variations d'efficacité d'extraction et de possiblement dégager des facteurs prépondérants jouant sur ces variations (imprégnation du manganèse sur les cartouches, pression, température, débit moyen...). En effet, il a été démontré que les efficacités d'extraction peuvent être très variables d'un échantillon à un autre et donc l'hypothèse selon laquelle l'efficacité d'extraction est identique pour les deux cartouches Mn placées en série n'est a priori pas vérifiée. Cependant, cette hypothèse semble valable si l'on suppose que la variation de l'efficacité d'extraction pour un couple de cartouches Mn est plus petite que l'erreur de mesure sur les cartouches Mn. Les activités déterminées sur la deuxième cartouche Mn sont parfois accompagnées de grandes barres d'erreur du fait des très faibles quantités d'isotopes retenues, pouvant parfois compromettre l'utilisation de cette deuxième méthode. Afin de mieux appréhender ce problème, il serait intéressant d'estimer un volume d'eau minimum à filtrer sur les cartouches (en fonction de l'activité estimée de l'eau de mer) afin que la mesure de la deuxième cartouche soit fiable. Pour cela, une possibilité est d'étudier la limite de quantification sur les cartouches Mn avec les différents instruments utilisés (comme le RaDeCC) afin d'estimer un volume d'eau minimal à filtrer sur les cartouches Mn. En effet, si le débit de filtration est inversement proportionnel à l'efficacité d'extraction, la filtration de grands volumes d'eau même à un fort débit, peut prévaloir dans l'objectif de recueillir une activité maximum sur les cartouches Mn.

De plus, toutes les cartouches utilisées lors de cette thèse ont été fabriquées en même temps, avec le même protocole. Or, il est désormais connu que même fabriquées avec des protocoles identiques, l'imprégnation du manganèse sur les cartouches acryliques, qui est directement corrélée à l'efficacité d'extraction des cartouches, peut être très variable. Le facteur de 0.64 proposé pour estimer l'efficacité d'extraction de l'actinium à partir de celle du radium, pourrait ainsi s'avérer inexact pour d'autres jeux de cartouches Mn. Ainsi, d'autres études sont nécessaires afin de mieux comprendre les causes d'une possible variabilité dans l'imprégnation du manganèse sur les cartouches acryliques. Ceci permettrait d'uniformiser les cartouches utilisées par les différents laboratoires et devrait conduire *in fine* à des efficacités d'extraction plus constantes d'une cartouche Mn à une autre.

6.1.2 La détection d'un panache hydrothermal au-dessus de la dorsale océanique Sud-Ouest Indienne

Le chapitre 4 se focalise sur l'étude des isotopes du radium déterminés au niveau de deux stations situées au-dessus de la dorsale sud-ouest Indienne. A la suite d'études préliminaires ayant mené à la suspicion de la présence de sources hydrothermales sur cette dorsale (Eric, 2001; Sato et al., 2013), la campagne SWINGS avait pour objectif, entre autres, d'investiguer sur la possible présence de tels systèmes dans la région. Pour cela, une carte bathymétrique à haute résolution de la région a pu être produite. Bien qu'aucune signature au niveau des paramètres tels que la température ou la turbidité n'ait pu mettre en évidence la présence d'un panache hydrothermal, les fortes activités des isotopes du radium de courte période

radioactive (^{223}Ra et ^{224}Ra) mesurées à bord quelques heures après le prélèvement, nous ont immédiatement permis d'identifier d'importants apports de ces isotopes dans la région. Les activités des différents isotopes de radium et de l' ^{227}Ac concordent également avec d'autres recherches effectuées aux abords de systèmes hydrothermaux avec ces mêmes éléments. Les activités des isotopes du radium présentées lors de cette thèse, couplées avec une visualisation des courants via le modèle GLORYS 12V1, ont permis d'estimer la localisation de la source à proximité des stations étudiées (< 3 à 30 km). De plus, en combinant les données de radium à courtes périodes radioactives et le gradient vertical de fer dissous recueilli à une de ces stations, il a été possible d'estimer un flux vertical de fer dissous, suggérant un fort mélange vertical pouvant promouvoir la remontée de fer dissous. Cette étude confirme ainsi que les isotopes du radium sont de puissants traceurs des panaches hydrothermaux. De plus, cette étude confirme les dorsales à faibles taux d'expansion comme sources importantes d'éléments chimiques à l'océan. Les résultats de cette étude sont présentés dans l'article scientifique [Léon et al. \(2023\)](#).

Pour aller plus loin...

Les résultats obtenus lors de ces recherches indiquent la très probable présence d'une source hydrothermale à proximité des stations étudiées. Cependant, le peu de données reportées ici ne permet pas de caractériser précisément les propriétés de la source (source locale ou diffuse, haute ou basse température, mafique ou ultramafique...). L'article de [Baudet et al. ; submitted in Marine Chemistry](#)) vient toutefois appuyer l'hypothèse de la présence d'une source hydrothermale proche, notamment grâce aux données de fer et de méthane obtenues à une de ces deux stations. Pour autant, le nombre d'échantillons étant limité à ces deux stations, la localisation de la source et ses caractéristiques n'ont pas pu être mieux définies. Une option pour mieux définir ce panache serait de retourner sur la zone, afin de mieux contraindre la localisation de la source, mieux la caractériser et mieux comprendre son impact sur les cycles biogéochimiques alentours. Par exemple, l'hélium-3, qui est un excellent traceur des sources hydrothermales dans l'océan, pourrait ainsi aider à mieux identifier cette source. En effet, bien qu'une carte bathymétrique haute résolution soit utile pour la visualisation de cheminées hydrothermales, des sources diffuses issues de « craquèlement » de la croûte océanique sont plus difficilement détectables avec des cartes bathymétriques, même réalisées à haute résolution.

6.1.3 La distribution de ^{226}Ra et de baryum dissous dans le secteur indien de l'Océan Austral

Le chapitre 5 focalise sur la distribution du ^{226}Ra , du baryum (Ba) dissous et du rapport $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ dans le secteur indien de l'Océan Austral pendant les campagnes KEOPS 1 (2005), KEOPS 2 (2011) et SWINGS (2021). Cette région de l'Océan Austral présente une circulation océanique complexe et est caractérisée par de nombreux fronts. Elle est notamment impactée par les plateaux des îles Subantarctiques Prince Edward, Crozet et Kerguelen. L'objectif de cette étude est d'étudier les variations de la relation entre les activités de ^{226}Ra et du baryum dissous dans ces différentes zones et d'analyser l'impact de la circulation, des effets d'îles et

des processus biologiques le long de la section. Un suivi temporel à deux stations situées sur le plateau des Kerguelen (A3 et Kerfix) a pu être étudié afin d'évaluer l'évolution du ^{226}Ra , du Ba dissous et du ratio $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ entre différentes saisons. Enfin, à partir des activités ^{226}Ra déterminées dans les stations profondes au large des îles Kerguelen, un coefficient de diffusivité verticale (K_Z) a été estimé d'environ $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($\pm 0,3 \cdot 10^{-4}$). Ce coefficient K_Z est un paramètre difficile à quantifier pourtant très efficace pour étudier le mélange dans la colonne d'eau.

Pour aller plus loin...

Lors de cette étude, les profils verticaux de ^{228}Ra ont été inclus pour la série temporelle de la station A3 afin d'évaluer l'évolution de l'intensité du mélange vertical. En effet, les remontées d'éléments depuis les sédiments profonds peuvent avoir un impact sur la composition chimique de la colonne d'eau et notamment à la surface. L'analyse du ^{228}Ra n'a pu être encore effectuée pour le prélèvement à cette station pendant la campagne SWINGS mais sera réalisée dans un futur proche.

Bien que l'acide silicique ($\text{Si}(\text{OH})_4$) dans l'océan ait un comportement chimique différent du radium, il a été remarqué lors des programmes GEOSECS et GEOTRACES que cet élément est linéairement corrélé avec le ^{226}Ra (Ku et al., 1970; Chan et al., 1976; Ku and Lin, 1976; Chung and Craig, 1980; Le Roy et al., 2018). Une étude complémentaire sera ainsi menée afin d'apporter des éléments de réponses complémentaires à cette étude, notamment sur interactions entre les phases dissoute et particulaire, entre la barytine et la silice biogénique (Bishop, 1988; Chung and Craig, 1980; Jeandel et al., 1996; Jacquet et al., 2005, 2007a).

De plus, les données de Ba pourraient notamment être comparées à un modèle récemment développé par Mete et al. (2023). Ce modèle a été entraîné à prédire les concentrations de Ba à partir de données GEOTRACES de l'océan Arctique, de l'océan Atlantique, de l'océan Pacifique et de l'océan Austral. Ce modèle semble en particulier décrire avec précision les distributions de Ba dans l'océan Indien. La comparaison de nos données à celles de ce modèle pourraient aider à mieux expliquer les variations de la relation $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ (et leur relation avec le Si) le long de la section SWINGS.

De plus, dans l'avenir, cette étude pourra être couplée avec une Analyse Optimale Multi-Paramétrique (OMPA pour Optimum MultiParameter Analysis), comme cela a pu être fait dans le cadre de la campagne Geovide (GEOTRACES GA01) dans l'Atlantique Nord (Le Roy et al., 2018). L'utilisation d'une OMPA permettrait en effet de distinguer l'importance relative du transport physique (mélange des masses d'eau), par rapport aux processus non conservatifs (apports des sédiments, de rivières, de décharges d'eau souterraine ou de sources hydrothermales, les échanges entre phases particulaire et dissoute, impact des processus biologiques tels que la photosynthèse ou la reminéralisation...) sur les distributions de ^{226}Ra et Ba. Cette approche numérique aiderait très certainement à expliquer les variations de $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ observées lors de cette thèse dans le secteur indien de l'Océan Austral. L'OMPA est aujourd'hui en cours de construction et sera disponible dans les mois à venir.

6.2 Perspectives générales de la thèse

Cette thèse offre une vue globale de la distribution des isotopes du ^{226}Ra et du baryum dissous sur toute la section SWINGS (plus de 350 échantillons) tandis que les isotopes présentant des courtes périodes radioactives (^{223}Ra et ^{224}Ra), ainsi que l' ^{227}Ac ne sont montrés qu'aux abords de la dorsale océanique sud-ouest indienne. Bien que les isotopes du radium (^{223}Ra , ^{224}Ra) aient été analysés à bord du Marion Dufresne sur toute la section SWINGS, ces données n'ont pas encore été toutes exploitées. Pourtant, les activités de ces radioéléments sont particulièrement intéressantes, notamment au niveau des interfaces (marge continentale Africaine, îles Prince Edward, de l'archipel de Crozet, ou encore île Kerguelen et plateau de Kerguelen). Ces isotopes devraient permettre d'étudier la cinétique de transfert des éléments entre les côtes et le large et de quantifier des flux d'éléments chimiques, ceci afin de mieux caractériser les échanges aux marges. De la même manière, la quantification des activités de ^{228}Ra permettraient d'apporter des informations complémentaires sur les processus physico-chimiques en jeu, notamment aux abords des interfaces continent-océan.

Toutes ces données en cours d'analyse permettront non seulement d'alimenter la base de données GEOTRACES mais également de confronter les données des isotopes du radium, du baryum et de l'actinium-227 avec celles mesurées lors d'autres sections GEOTRACES, dans l'Océan Austral et dans d'autres bassins océaniques. Ces données pourront ensuite être intégrées et/ou comparées à des modèles numériques pour d'une part, comparer les sorties de modèle à des données *in-situ* et d'autres part, réaliser des progrès substantiels dans la compréhension des cycles géochimiques passés, présents et futurs face au changement global.

Lors de la campagne SWINGS, nous avons également pu recueillir des particules en suspension dans lesquelles nous avons analysé le ^7Be (période radioactive de 53 jours) qui est un excellent traceur des processus dynamiques dans les couches supérieures de l'océan et du dépôt atmosphérique d'éléments traces à la surface de la mer. Ces données de ^7Be particulières qui n'ont pas été exploitées pourraient être comparées aux activités de ^7Be total acquises par W.M. Landing (Florida State University, USA) pendant la campagne SWINGS, avec l'objectif de quantifier les flux atmosphériques d'éléments chimiques le long de la section.

Appendix A

Les sections GEOTRACES "process study" sont des campagnes étudiant un processus particulier lié au cycle des métaux traces et des isotopes dans une région particulière. Ces campagnes sont approuvées par le comité scientifique international de GEOTRACES.

Dans ce contexte, les campagnes AMANDES (GApr01) et M147 (GApr11) font partie des campagnes GEOTRACES Process Study. L'étude présentée ci dessous utilise des données issues de ces campagnes et porte sur le temps de résidence et la vitesse de transport des eaux du fleuve Amazone sur le plateau continental brésilien. Cette étude à été initiée lors de mon stage de fin d'étude de Master 2 au LEGOS et reste rattachée à mon sujet de ma thèse de par la problématique GEOTRACES et de l'outil utilisé : les isotopes du radium. Étant donné que cette étude se déroule dans une autre partie du globe, elle est présentée en Annexe.

Si les échantillons de cette étude ont été collectés par différents collaborateurs de cette étude lors de campagnes océanographique (Pieter van Beek, Marc Souhaut et Joselene de Oliveira pour les campagnes AMANDES, Jan Scholten pour la campagne M147 et Willard S. Moore pour ARZ4), j'ai pu moi-même conditionner les échantillons des campagnes AMANDES et M147 afin qu'ils puissent être analysés au laboratoire souterrain LAFARA puis participé, au traitement de ces résultats. J'ai ensuite effectué l'analyse de ces résultats afin d'en construire toutes les cartes et figures présentées dans l'article ci-après pour ensuite écrire l'article désormais publié dans *Limnology & Oceanography*.

6.3 Introduction

Le fleuve Amazone se déverse dans l'océan Atlantique avec un débit moyen de $205\,000\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$, ce qui représente 17 % des apports fluviaux mondiaux du monde (Callède et al., 2010), soit le plus grand apport d'eau douce dans les océans. Ce débit présente une grande variabilité saisonnière, allant de $80\,000\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ en octobre-décembre à $250\,000\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ entre avril et juin à la station d'Óbidos (1.9°S , 55.5°W ; [HYBAM], 2020). L'embouchure de l'Amazone est bordée d'une multitude de mangroves et de canaux lui donnant une forme complexe. Les eaux du fleuve Amazone s'écoulent sur le plateau continental brésilien plat et peu profond, s'étendant vers le nord-est jusqu'à 250 km de l'embouchure. Au large, le panache peut s'étendre sur des milliers kilomètres (e.g., Muller-Karger et al., 1988; Hu et al., 2004) et ainsi fortement impacter le bilan d'eau douce de l'océan Atlantique tropical (Coles et al., 2013). Le panache de l'Amazone s'écoulant sur le plateau continental est caractérisé par une couche superficielle variable mais mince (5 - 10 m d'épaisseur) d'eau de faible salinité créant une barrière au mélange vertical (Grotsky et al., 2012; Coles et al., 2013; Reul et al., 2014). Environ $1.12\,10^9$ tonnes de particules en suspension (Meade et al., 1985) et $2.3\,10^8$ tonnes de matières dissoutes sont transportées chaque année dans l'océan Atlantique par le fleuve Amazone (Livingstone, 1963; Gibbs, 1972; Armijos et al., 2020). Une partie de ces matières s'accumule sur le plateau,

tandis que le reste est exporté vers le large. Les particules qui se déposent sur le plateau se déplacent horizontalement et verticalement. Moore et al. (1996) ont estimés que $3,4 \cdot 10^{10}$ tonnes de sédiments étaient remises en suspension sur le plateau continental chaque année.

Le devenir du panache de l'Amazonie le long du plateau brésilien est contrôlé par divers facteurs de forçage énergétique, agissant sur une large gamme d'échelles spatiales et temporelles, comme les marées, les vents et les courants. Le courant nord-brésilien (North Brazil Current - NBC) par exemple, est alimenté par le courant équatorial sud, qui s'écoule vers le nord-ouest le long de la côte brésilienne à des vitesses comprises entre 13 et 36 Sv (Johns et al., 1998). La majeure partie de l'année, le NBC entraîne le panache de l'Amazonie vers le nord-ouest le long des côtes de la Guyane française (Baklouti et al., 2007) et du Venezuela (Moore and Todd, 1993), avant d'atteindre la mer des Caraïbes (Moore et al., 1986). Toutefois, entre la fin de l'été et le mois de janvier, une rétroflexion du panache a lieu au-dessus du plateau de Demerara, au large de la Guyane française, entre environ 5°N et 10°N, déflétant ces eaux vers le sud-est, en direction de l'intérieur de l'océan Atlantique (Johns et al., 1990). Ruault et al. (2020) ont récemment mis en évidence que les effets de marée provoquent un affaiblissement des courants moyens dans les zones peu profondes, favorisant ainsi la dispersion des eaux de faible salinité dans la région de l'embouchure et l'étalement du panache d'eau douce vers le large et vers le nord-ouest. Les vents constituent également un facteur important influençant la dispersion du panache. Pendant la première partie de l'année (janvier-mai), les vents forts soufflant vers le sud-ouest ont tendance à inhiber l'étalement du panache, tandis que les vents du nord-ouest, soufflant entre juin et novembre, renforcent l'écoulement le long du plateau (Geyer et al., 1996). Lentz (1995) conclut que la variabilité du courant le long du plateau du panache est donc fortement influencée par le stress éolien, sur des échelles de temps allant de quelques jours à quelques semaines. Les effets de la marée ainsi que le stress éolien peuvent donc avoir une influence sur le temps de résidence du panache sur le plateau continental.

Au début des années 1990, le programme AmasSeds (A Multidisciplinary Amazon Shelf SEDiment Study ; 1989-1991) a été l'un des premiers projets interdisciplinaires menés le long du plateau continental brésilien. Il a été conçu pour étudier le devenir du fleuve, de ses solutés et de ses particules en suspension afin d'évaluer son impact sur l'environnement côtier (Nittrouer et al., 1995). Il a été démontré que le delta de l'Amazonie consistait en une vaste zone de mélange où de nombreuses réactions chimiques ont lieu en raison (1) des grandes quantités d'éléments chimiques dissous et de particules en suspension transportées par le fleuve, (2) des gradients de salinité qui favorisent la libération des éléments chimiques des particules en raison de l'augmentation du stress ionique croissant (3) les interactions avec les sédiments de fond en raison de la faible profondeur du plateau et le phénomène de grandes marées qui favorisent la remise en suspension des sédiments (Kineke et al., 1996), et (4) la remontée d'eaux plus profondes au niveau du rebord du plateau (upwelling), créée par l'important débit fluvial (Geyer et al., 1996). Il a été démontré que la majeure partie du débit sédimentaire annuel (35-70%) s'accumule sur le plateau (Kuehl et al., 1986; Nittrouer et al., 1986), tandis que 7 à 17% sont advectés vers le nord-ouest dont <5% étant transportés par le panache de surface à faible salinité (Kineke et al., 1996). Smith and Demaster (1996) ont montré que le plateau continental brésilien était une région à forte production primaire, avec néanmoins une forte variabilité spatiale, qui résulte de la combinaison d'apports de

nutriments d'origine fluviale et de remontée d'eau, ainsi que de la disponibilité de l'irradiation solaire des eaux du large. Cependant, l'origine des nutriments qui fertilisent le plateau n'est pas claire. [Smith and Demaster \(1996\)](#) ont suggéré que l'excès de macronutriments dans le plateau pourrait s'expliquer par une remise en suspension à faible profondeur, alors que d'autres études ont conclu que les remontées d'eau indiquaient que les proliférations d'algues sur le plateau extérieur étaient principalement soutenues par le flux côtier de nutriments en provenance des eaux de subsurface du large. La production primaire est très importante sur le plateau amazonien ; cette région absorbe donc une quantité importante de CO₂ atmosphérique et a un impact significatif sur le bilan carbone de l'Atlantique tropical ([Lefèvre et al., 2010](#); [Ibáñez et al., 2016](#)).

Le long du gradient de salinité, de nombreuses réactions chimiques ont lieu pouvant impacter le contenu biogéochimique du panache qui peut à son tour influencer la production primaire sur le plateau continental et la composition chimique des eaux de l'Atlantique. La cinétique des réactions chimiques qui ont lieu le long du panache pénétrant dans les eaux de l'océan Atlantique contrôle donc l'intensité des flux chimiques libérés sur le plateau continental. La connaissance du temps de résidence des eaux sur le plateau continental brésilien est donc essentielle pour mieux contraindre le transfert d'espèces chimiques à cette interface continent-océan ainsi que pour évaluer l'impact de ces flux sur la composition chimique de l'océan Atlantique et sur la pompe à carbone biologique océanique.

De par leur différentes périodes radioactives, les isotopes du radium ont été largement utilisés pour étudier le devenir des panaches fluviaux entrant dans les océans ([Key et al., 1985](#); [Moore et al., 1995, 1986](#); [Moore and Krest, 2004](#); [Peterson et al., 2008](#)). Dans l'eau douce, la majeure partie du radium est adsorbé sur les particules en suspension mais lorsque l'eau douce se mélange à l'eau salée, le radium se désorbe des particules en raison d'une compétition ionique accrue et est donc libéré sous forme dissoute ([Moore et al., 1995](#)). Les isotopes du radium peuvent ainsi être utilisés comme chronomètres pour estimer des temps de résidence et des vitesses de transport des masses d'eau ([Moore and Krest, 2004](#); [Rousseau et al., 2015](#)). Dans le cadre du programme TTO (Transient Tracer in the Ocean), [Key et al. \(1985\)](#) ont conclu, à l'aide du calcul des flux de ²²⁶Ra et ²²⁸Ra dans la zone de mélange de l'Amazone, que le flux de radium dissous associé à l'eau du fleuve était cinq fois moins important que le flux de radium libéré par les particules en suspension dans les eaux du fleuve. [Moore et al. \(1986\)](#) ont signalé des rapports ²²⁸Ra/²²⁶Ra, ayant pour origine les eaux de l'Amazone, relativement élevés à des milliers de kilomètres de la source fluviale. L'efficacité du radium comme chronomètre à radium a aussi précédemment été illustrée au cours de la campagne AMANDES par les travaux de [Rousseau et al. \(2015\)](#). En couplant les isotopes de Ra aux compositions isotopiques de néodyme (Nd) dissous et particulaire, ces auteurs ont déterminé que le Nd était libéré des particules lithogéniques à une échelle de temps relativement courte (3 semaines).

Dans cette étude, nous estimons les âges apparents de l'eau et les vitesses de transport dérivées de l'analyse des isotopes du radium à courte périodes radioactives à l'embouchure du fleuve Amazone et sur le plateau continental brésilien selon les différents régimes hydrographiques.

6.4 Résumé en français

Lorsque les rivières se jettent dans l'océan, les isotopes du radium passent de la phase particulaire à la phase dissoute le long du gradient de salinité faisant d'eux de puissants traceurs des panaches fluviaux qui se répandent dans l'océan. Dans cette étude, nous rapportons les activités des isotopes de radium ^{223}Ra et ^{224}Ra déterminées à l'embouchure du fleuve et le long du panache de l'Amazone qui s'étend vers le Nord-Ouest, au large des côtes du Brésil et de la Guyane française. Nous comparons les données de ^{223}Ra et de ^{224}Ra des campagnes océanographiques AmasSeds (1991), AMANDES (GEOTRACES GApr01 ; 2007-2008) et M147 (GEOTRACES GApr11 ; 2018), ayant été menés à différentes saisons, à différents contextes hydrographiques du fleuve Amazone. Les rapports d'activité $^{224}\text{Ra}_{ex}/^{223}\text{Ra}$ ont été déterminés tout au long du panache de l'Amazone afin de déduire les âges apparents et d'estimer le temps de résidence des eaux de l'Amazone sur le plateau continental brésilien. Nos données suggèrent qu'il faut entre 9 et 14 jours pour que les eaux de l'Amazone atteignent le plateau continental situé au large de la Guyane française vers le nord-ouest de l'embouchure, et environ 12 à 21 jours pour atteindre la limite est du plateau continental brésilien, face à l'embouchure du fleuve. Ces résultats démontrent un accord remarquable avec ceux obtenus via une simulation numérique haute résolution de la dynamique océanique régionale (modèle NEMO). Lors de cette étude, aucune relation entre le débit du fleuve Amazone et le temps de résidence des eaux sur le plateau continental brésilien n'a pu être mise en évidence, suggérant ainsi que le temps de résidence des eaux de l'Amazone est principalement contrôlé par le courant ambiant dirigé vers le nord-ouest, le courant Nord brésilien (NBC). En utilisant les âges apparents le long du panache, nous avons pu également estimer une vitesse moyenne des eaux du fleuve Amazone d'environ 26 cm s^{-1} vers le Nord-Ouest sur le plateau continental.

6.5 Use of ^{223}Ra and ^{224}Ra as chronometers to estimate the residence time of Amazon waters on the Brazilian continental shelf. *Léon et al., 2022 ; L&O*

Use of ^{223}Ra and ^{224}Ra as chronometers to estimate the residence time of Amazon waters on the Brazilian continental shelf

Morgane Léon ^{1*}, Pieter van Beek ¹, Jan Scholten ², Willard S. Moore ³, Marc Souhaut,¹
Joselene De Oliveira,⁴ Catherine Jeandel,¹ Patrick Seyler,⁵ Julien Jouanno¹

¹Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS), Université de Toulouse, CNES/CNRS/IRD/Université Toulouse III Paul Sabatier, Toulouse, France

²Institute of Geosciences, Kiel University, Kiel, Germany

³School of Earth, Ocean and Environmental Science, University of South Carolina, Columbia, South Carolina

⁴Department of Environmental Radiometrics (LRA), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Sao Paulo, Brazil

⁵HydroSciences Montpellier (HSM), IRD/CNRS/University Montpellier, Montpellier, France

Abstract

When rivers mix into the ocean, radium isotopes are released into the dissolved phase allowing us to apply these isotopes as powerful tracers of river plumes spreading into the ocean. We report ^{223}Ra and ^{224}Ra radium activities that were determined in the Amazon River mouth and along the Amazon plume that extends off the coasts of Brazil and French Guyana into the Atlantic Ocean. We summarize ^{223}Ra and ^{224}Ra data from AmasSeds (1991), AMANDES (GEOTRACES process study GApr01; 2007–2008) and M147 (2018) projects, which were conducted in different seasons corresponding to different Amazon discharge rates. We determined the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{223}\text{Ra}$ activity ratios (AR) along the Amazon plume to derive apparent ages and to estimate the residence time of the Amazon waters on the Brazilian continental shelf. Our data suggest that it takes 9–14 d for the Amazon waters to reach the northern continental shelf off French Guyana and 12–21 d to reach the eastern part of the Brazilian continental shelf. These time scales are in good agreement with those derived from a high-resolution numerical simulation of the regional ocean dynamics. We do not find any relationship between the discharge rate of the Amazon River and the residence time of the waters on the Brazilian continental shelf, suggesting that the residence time of the Amazon waters is primarily driven by the ambient northwestward current. Using the apparent ages along the plume, we estimate an average velocity of 26 cm s^{-1} for the northward transport of the Amazon waters on the continental shelf.

The Amazon River, the largest freshwater input into the oceans, discharges into the Atlantic Ocean with an average flowrate of $205,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, representing 17% of the world's river input (Callède et al. 2010). This flow displays a large

seasonal variability, ranging from $80,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ in October–December to $250,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ between April and June at Óbidos station (1.9°S , 55.5°W) (Fig. 1; HYBAM 2020). The Amazon mouth is bordered by a multitude of mangroves and channels, giving it a complex shape. South of the island of Marajo, the Para River shares a common mixing zone with Amazon River but a different watershed. The Para River is composed of 30% Amazon River water but carries less than 5% of the discharge of the Amazon River (Callède et al. 2010). The Amazon River waters flow onto the very flat and shallow Brazilian continental shelf, which extends northeast 250 km away from the mouth. Offshore, the plume extends thousands of kilometers (e.g., Muller-Karger et al. 1988; Hu et al. 2004) and thus impacts the freshwater budget of the tropical Atlantic Ocean (Coles et al. 2013). The Amazon plume flowing on the continental shelf is characterized by a variable but thin surface layer (5–10 m thick) of low-salinity water that creates a barrier to vertical mixing (Grotsky et al. 2012; Coles et al. 2013; Reul et al. 2014). Approximately 1.12×10^9 tons

*Correspondence: morgane.leon@legos.obs-mip.fr

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

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

Author Contribution Statement: P.v.B., J.S., W.S.M., C.J., and P.S. designed and coordinated the different studies. J.S., W.S.M., P.v.B., M. S., and J.O. performed sampling. J.S., W.S.M., M.S., M.L., P.v.B., and J.O. performed the analyses and provided the datasets. P.v.B., M.L., J.S., W.S.M., M.S., C.J., P.S., and J.O. contributed to the interpretation of Ra data. J.J. and M.L. worked on the modeling part. M.L. and P.v.B. wrote the first draft of the manuscript and all authors contributed to the final version of the manuscript.

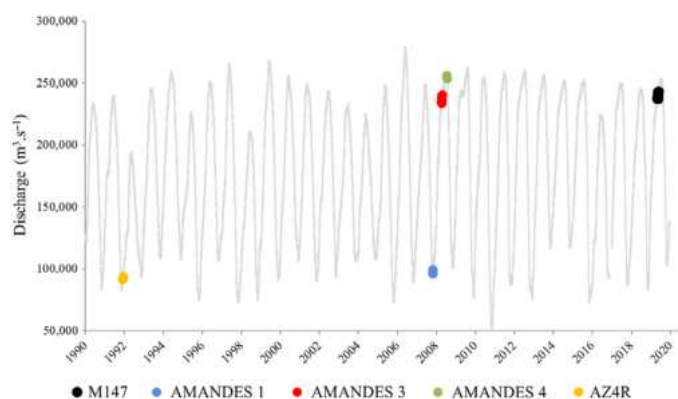


Fig. 1. Discharge of the Amazon River ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) measured at Obidos station (HYBAM, between January 1990 and January 2020). The discharge corresponding to (1) ARZ4 is shown in orange; (2) AMANDES 1, AMANDES 3, and AMANDES 4 in blue, red, and green, respectively; and (3) M147 in black.

of suspended particles (Meade et al. 1985) and 2.3×10^8 tons of dissolved material are transported yearly (Livingstone 1963; Gibbs 1972; Armijos et al. 2020) into the Atlantic Ocean by the Amazon River. Part of this material accumulates on the shelf, while the rest is exported offshore. The particles that settle on the shelf move horizontally and vertically. Moore et al. (1996) estimated that 3.4×10^{10} tons of sediment was resuspended on the continental shelf every year.

The fate of the Amazon plume along the Brazilian shelf is controlled by various energetic forcing factors, acting over a broad range of spatial and temporal scales, including tides, winds, and currents. The North Brazil Current (NBC) is fed by the South Equatorial Current, which flows northwestward along the Brazilian coast at rates of 13–36 Sv (Johns et al. 1998). During most of the year, the NBC drives the Amazon plume toward the northwest along the coasts of French Guiana (Baklouti et al. 2007) and Venezuela (Moore and Todd 1993), before reaching the Caribbean Sea (Moore et al. 1986). Between late summer and January, a retroflexion of the plume takes place above the Demerara Plateau offshore the French Guiana shelf, between about 5°N and 10°N , deflecting these waters southeastward toward the Atlantic Ocean interior (Johns et al. 1990). Ruault et al. (2020) recently demonstrated the importance of the tidal effects in the general circulation of the Amazon plume on the continental shelf. Tidal effects cause a weakening of the mean currents in shallow areas, a process that favors the dispersion of the low-salinity waters in the mouth region. Furthermore, tides favor the spreading of the freshwater plume offshore and toward the northwest along the northern coasts of South America. Winds also constitute an important factor influencing the plume dispersion. During the first part of the year (January–May), the strong winds blowing southwestward tend to inhibit the spreading of the plume, whereas northwestward winds blowing between June and November enhance the

along-shelf flow (Geyer et al. 1996). Lentz (1995) concludes that the along-shelf current variability of the plume is thus strongly influenced by wind stress, on timescales of days to weeks. Tidal effects as well as wind stress may thus have an influence on the residence time of the plume on the continental shelf.

In the early 1990s, the AmasSeds (A Multidisciplinary Amazon Shelf SEDiment Study; 1989–1991) program was one of the first interdisciplinary projects conducted along the Brazilian Shelf. It was designed to study the discharge of water, solutes and particulate matter associated with the Amazon River and to evaluate its impact on the coastal environment (Nittrouer et al. 1995). It was shown that the Amazon delta consisted of a large mixing zone where many chemical reactions took place as a result of (1) the large amounts of dissolved chemical elements and suspended particles transported by the river, (2) salinity gradients that promoted the release of chemical elements from particles due to increased ionic stress, (3) interactions with bottom sediments due to the shallow shelf and spring tides that favor sediment resuspension (Kineke et al. 1996), and (4) upwelling of deeper waters at the shelf break created by the large volume of river discharge (Geyer et al. 1996). Most of the annual sediment discharge (35–70%) was shown to accumulate on the shelf (Kuehl et al. 1986; Nittrouer et al. 1986), while 7–17% was advected toward the northwest with <5% being transported by the low salinity surface plume (Kineke et al. 1996). Smith and Demaster (1996) showed that the Brazilian continental shelf was a region of high primary production—with significant spatial variability—that results from the combination of riverine, upwelling nutrient inputs, and irradiance availability offshore. Yet the origin of the nutrients fertilizing the shelf is not clear. Smith and Demaster (1996) suggested that excess of macronutrients in the shelf could be explained by resuspension at shallow depths while other studies concluded that the upwelling provided compelling evidence that the outer shelf algal blooms were supported primarily by the shoreward flux of nutrients from offshore, subsurface waters (Smoak et al. 1996; Demaster and Pope 1996). Using satellite data—when cloud cover permitted—Müller-Karger et al. (1989) investigated the Amazon plume dispersion through pigment concentrations. They reported a seasonal increase of plankton in the low salinity plume between July and November, and traced it as far as the Caribbean Sea. The Amazon shelf is thus a marine environment where primary production and silica production are high, primarily as a result of river-induced upwelling at the shelf break (Nittrouer and DeMaster 1996). As a consequence, this region is characterized by significant uptake of atmospheric CO_2 and has a significant impact on the carbon budget of the tropical Atlantic (Lefèvre et al. 2010; Ibáñez et al. 2016).

Along the salinity gradient, many chemical reactions thus take place that may impact the biogeochemical content of the plume that may, in turn, impact the primary production on

the continental shelf as well as the chemical composition of Atlantic waters. The rate of the chemical reactions taking place along the plume entering into Atlantic Ocean waters thus controls the intensity of the chemical fluxes released along the continent shelf. Knowledge of the residence time of the waters on the Brazilian continental shelf is thus critical to better constrain the transfer of chemical species at this specific continental-ocean interface and to evaluate how these fluxes may impact the chemical composition of the Atlantic Ocean and the oceanic biological carbon pump.

With four natural isotopes with different half-lives (^{224}Ra , 3.66 d; ^{223}Ra , 11.4 d; ^{228}Ra , 5.75 yr; ^{226}Ra , 1600 yr), radium is a tracer that allows us to study processes on diverse spatial and temporal scales from in-situ data. These isotopes have been widely used to study the fate of river plumes entering into the oceans (Key et al. 1985; Moore et al. 1995, 1986; Moore and Krest 2004; Peterson et al. 2008). In freshwater, most of the radium is adsorbed onto suspended particles. When freshwater mixes with saltwater, radium desorbs from particles due to increased ionic competition and is thus released into the dissolved form (Moore et al. 1995). Radium isotopes can be used to trace the fate of the plume entering into the ocean and also as chronometers to estimate the water residence time (Moore and Krest 2004; Rousseau et al. 2015). In the framework of the TTO program (Transient Tracer in the Ocean), Key et al. (1985) quantified the flux of ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Amazon mixing zone and highlighted the importance of radium desorption from river-borne sediment. This study concluded that the dissolved radium flux associated with the river water was five times less than the radium flux released by river-borne suspended particles. Moore et al. (1986) showed that the $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ratio was a good tracer for Amazon waters in the Atlantic Ocean and reported relatively high $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ratios of Amazon plume origin thousands of kilometers from the riverine or shelf source. The efficiency of the radium chronometers was illustrated during AMANDES cruise by the work of Rousseau et al. (2015). By coupling Ra isotopes to the dissolved and particulate Nd isotopic compositions, these authors have determined that neodymium was released from lithogenic particles at relatively short time scale (3 weeks).

In this study, we estimate apparent water ages and transport velocities derived from the analysis of short half-life radium isotopes at the mouth of the Amazon River and on the Brazilian continental shelf. We also aim to evaluate the impact of the different hydrographic regimes on the residence time of the Amazon waters on the Brazilian continental shelf.

Material and methods

Field studies

We report radium activities determined in the framework of three different projects that were conducted in the Amazon River mouth and on the Brazilian continental shelf (Table 1).

We present a set of samples from the AmasSeds project collected during the AZ4R cruise (November–December 1991) where surface samples were collected between the Amazon mouth and the Caribbean Sea. While ^{224}Ra , ^{226}Ra , and ^{228}Ra activities have been reported in this region in a previous study (Moore et al. 1995), the AZ4R cruise provided the earliest samples measured for ^{224}Ra and ^{223}Ra data offshore the Amazon mouth. The second set of samples originated from the AMANDES project (2007–2008); (Le Bars et al. 2010; Rousseau et al. 2015; Prestes et al. 2018). These latter campaigns aimed at better understanding the physico-chemical exchange processes that take place in the Amazon delta and along the Brazilian continental shelf and at evaluating the impact on the chemical composition of the Atlantic Ocean waters. One campaign was conducted offshore the coast of French Guiana to investigate the fate of Amazon waters within the retroflexion (AMANDES 1, 24 October–01 November 2007) and two campaigns were conducted on the Brazilian shelf (AMANDES 3, 06–18 April 2008 and AMANDES 4, 10–20 July 2008). Finally, the last set of samples was more recently collected in the framework of the M147 cruise conducted along the entire Brazilian shelf (30 April–17 May 2018). Samples collected during this latter cruise, in the south of the Amazon River mouth, were recently used to show the importance of the lateral carbon flux from mangroves to the coastal ocean (Cabral et al. 2021).

All these campaigns were conducted at different times of the year and thus cover different hydrographic regimes of the Amazon River (high vs. low discharge; Table 1; Fig. 1). AMANDES 1 and AZ4R cruises were conducted during low discharge of the Amazon River, at a period when the retroflexion of the plume into the interior of the Atlantic Ocean took place. The Amazon discharge was higher during AMANDES 3 and M147 cruises, whereas AMANDES 4 was conducted during high discharge (no retroflexion at these times). Figure 2 shows the sample locations of the five campaigns.

Sample collection

During AZ4R cruise, surface (~2 m) water samples (96–317 liter) were collected from the bow pump of the R/V COLUMBUS ISELIN into plastic barrels (Supplementary Information Table S1). If the water was clear and low in suspended solids, it was filtered directly through a column of MnO_2 -coated fibers (i.e., Mn-fiber) to quantitatively remove radium (Moore 1976). Samples that contained significant suspended solids were first passed through a $1\ \mu\text{m}$ cartridge filter. In some cases, highly turbid samples were allowed to settle 10–20 h before filtering. Freshwater end member samples were passed through a $0.45\ \mu\text{m}$ filter after passing the $1\ \mu\text{m}$ cartridge filter. To test the recovery of Ra on the Mn-fiber, we placed a second column of Mn-fiber in series with the first column for a number of samples. In no case did we record more than 3% of the Ra activity on the second column relative to the first. Samples

Table 1. Information on the different cruises reported in this study. The discharge of the Amazon River ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) is given by HYBAM (2020) at Obidos station. Estimates of the North Brazilian Current (NBC) flow are reported in Sverdrups ($10^6 \text{m}^3 \text{s}^{-1}$) for the appropriate time of the year according to Nittrouer et al. (1995).

Cruise	Date		Location	Discharge ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	NBC transport (Sv) (approximation)	No. of surface samples
	Start	End				
AZ4R	27 Nov 1991	04 Dec 1991	Between the Amazon mouth and the Caribbean Sea	92,000–94,000	22 (+ Retroflexion)	32
AMANDES 1	24 Oct 2007	01 Nov 2007	Offshore French Guiana	95,800–99,000	22 (+ Retroflexion)	18
AMANDES 3	06 Apr 2008	18 Apr 2008	Amazon mouth and Brazilian continental shelf	233,800–240,400	10	14
AMANDES 4	10 Jul 2008	20 Jul 2008	Amazon mouth and Brazilian continental shelf	253,600–256,200	20 (+ Beginning of retroflexion)	20
M147	30 Apr 2018	17 May 2018	Amazon mouth and Brazilian continental shelf	216,500–237,500	10	63

to measure salinity by salinometer were taken from the large volume homogenized samples before radium analyses. In regions of strong salinity gradients, the salinity of the pumped Ra samples may not match the salinity of the CTD taken at different time.

During AMANDES cruises, large volumes of water were collected using the ship seawater intake (~2 m depth) and were filled into 20-liter cubitainers (Supplementary Information Table S2). As a comparison, surface water samples were also occasionally collected using Niskin bottles and a clean, all-Teflon double bellow ASTI pump (designed to collect water samples for trace metal analysis). Two surface samples were collected using a hand pump from a rubber boat during AMANDES 1 cruise within the salinity gradient ($S = 0$ –10) of the Oyapock river located at the border between Brazil and French Guiana. During AMANDES 1 and AMANDES 4 cruises, samples were also collected at different depths to establish vertical profiles. All water samples were filtered using 1- μm filter cartridges. During filtration, the water volume was quantified using a flowmeter. The filtered water was stored in 20-liter cubitainers and then passed through Mn fibers at a flow rate $<1 \text{ L min}^{-1}$ (Moore and Reid 1973; Moore 1976). Prior to the analyses of short-lived Ra isotopes, the Mn-fibers were rinsed with MilliQ water and partially dried in order to obtain a fiber : water ratio of 1 : 1 (Sun and Torgersen 1998). Sea-surface salinity was obtained from the salinometer of the ship, and with CTD systems for deep samples.

During M147 cruise, surface seawater samples (~2 m water depth) were collected using a WASP-5 underwater pump (Supplementary Information Table S3). Between 16 and 236 liter of water was filled into barrels. Thereafter the water was filtered (1 μm cartridge filter) and Mn-fibers with a flow rate $\leq 1 \text{ L min}^{-1}$ to adsorb Ra. The Mn-fibers were washed salt-free using radium-free tap water. Before analyses, the Mn-fibers were partially dried (water content between 50% and

100%). Short-lived Ra isotopes were then analyzed on-board the ship.

Analysis

The very first measurements of ^{223}Ra in the open ocean were made during AZ4R cruise. The counting system was a primitive version of the electronic package that became the RaDeCC system (Moore and Arnold 1996, *see below*). Selected samples were recounted every 2–4 d to ensure that the activities followed the expected decay curves; they generally did so within $\pm 15\%$. However, due to occasional erratic behavior of the counter and uncertainty in standard calibration, we place one sigma error of $\pm 20\%$ error on the ^{224}Ra measurements and $\pm 30\%$ error on the ^{223}Ra measurements.

During AMANDES and M147 cruises, short-lived ^{223}Ra and ^{224}Ra activities were determined using a Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC; Moore 2008; Moore and Arnold 1996). A first counting session was run directly after sample collection to determine the total ^{224}Ra and ^{223}Ra activities. The Mn-fibers were analyzed again 3 weeks after sampling to determine the ^{224}Ra activities supported by ^{228}Th . These supported activities were then subtracted from the total ^{224}Ra activities to determine excess ^{224}Ra (denoted $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$). To determine the ^{223}Ra activity supported by ^{227}Ac , the samples collected during the AMANDES cruises were analyzed again 3 months after sampling. ^{227}Ac activities were often below the detection limit or $<0.2 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$, which is within the uncertainties of the ^{223}Ra activities. This means the ^{223}Ra was not significantly impacted by ^{227}Ac in the water column. We therefore neglect ^{227}Ac and simply report total ^{223}Ra and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{223}\text{Ra}$ activity ratios (AR) for each cruise in Supplementary Tables S1–S3. Error propagation calculations followed Garcia-Solsona et al. (2008).

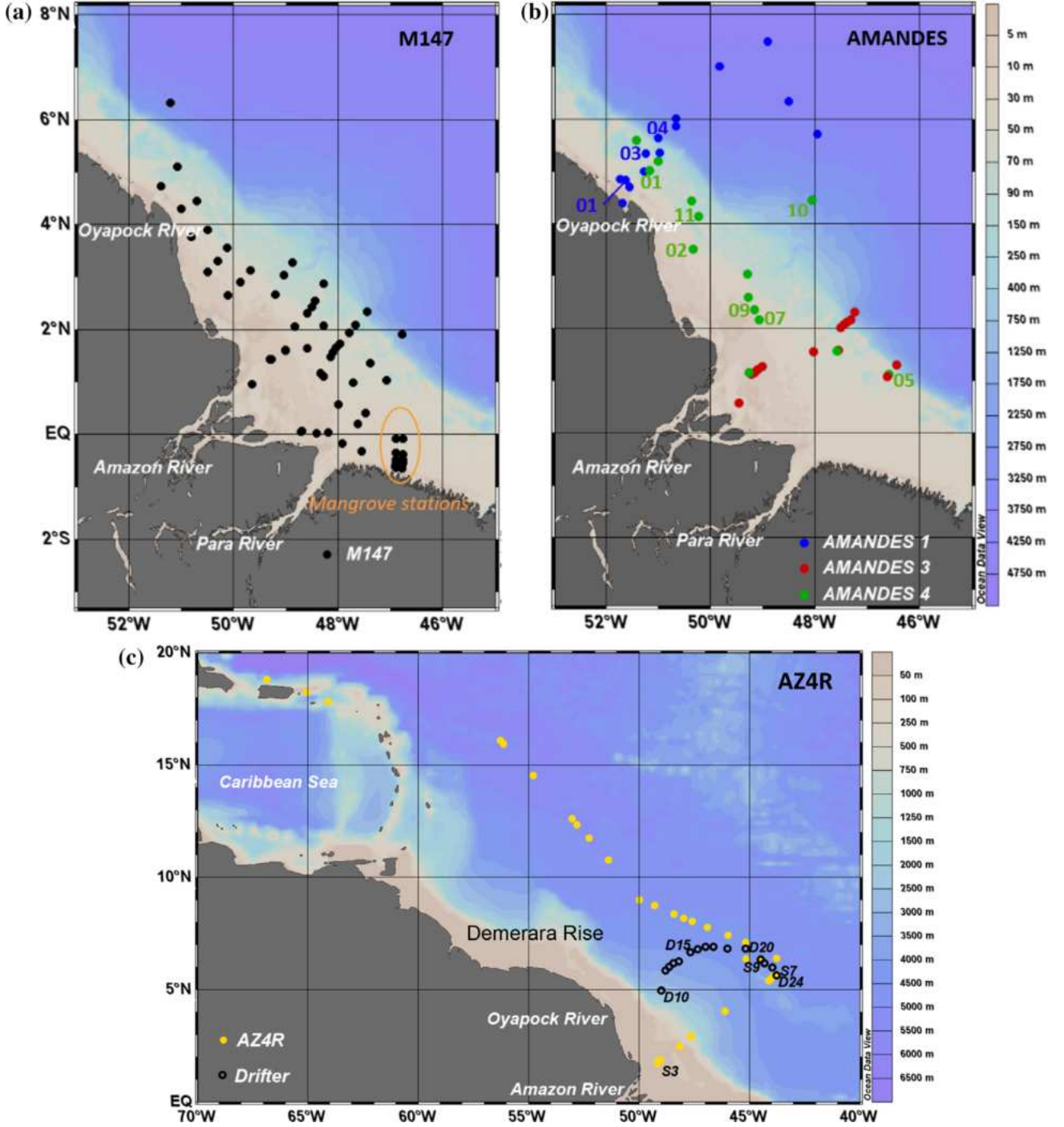


Fig. 2. Location of the samples collected in the different cruises (surface samples). M147 stations (2018) are on panel (a), AMANDES stations (2007–2008) are on panel (b) and AZ4R stations (1991) are on panel (c). Samples collected near mangroves are circled in orange. Numbers on panel (b) represent stations where vertical profiles were made. A drifter was released near Sta. 3 (S3) during AZ4R. Open circles indicate the track of the drifter, with numbers adjacent to the drifter locations (D) indicating the number of days elapsed since release. The ship and drifter paths intersected at Sta. 9 (drifter day 21) and Sta. 7 (drifter day 24). The gray and blue shadings represent the bathymetry.

Modeling

High-resolution numerical simulations were made based on the NEMO 3.6 ocean model (Madec 2014), a model specially designed to reproduce the dynamics on the Brazilian shelf and

its interaction with the large-scale oceanic circulation. The model description and validation of the plume properties and dynamics can be found in Ruault et al. (2020). The resolution of the model is refined to $1/36^\circ$ (~ 2.7 km horizontal

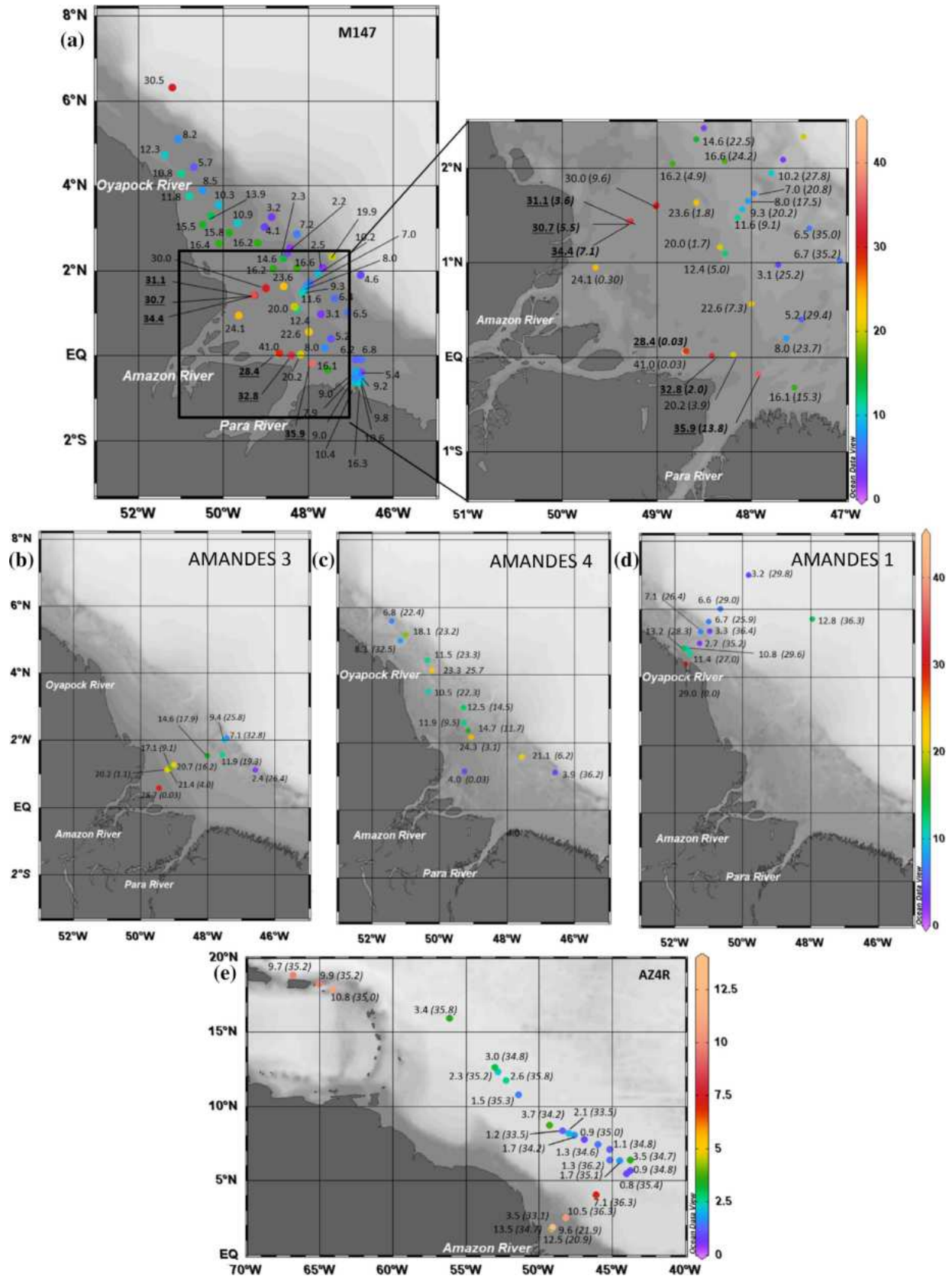


Fig. 3. $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{223}\text{Ra}$ activity ratios (color scale and values near sample locations) determined during (a) M147, (b) AMANDES 3, (c) AMANDES 4, (d) AMANDES 1, and (e) AZ4R cruises offshore the Amazon mouth. Salinity is shown under parentheses. The values in the Amazon mouth used to determine the initial $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{223}\text{Ra}$ ratio are underlined.

resolution) in the area under study (3.5°S–10°N and 53°W–42.5°W). The model is forced using interannually varying atmospheric forcing (Dussin et al. 2016). It includes the interannual variability of the Amazon and Orinoco Rivers derived from the HYBAM database, while climatological runoff from Dai and Trenberth (2002) are prescribed otherwise (e.g., for the Para River).

The transport of the plume and advection time in the model are investigated from a Lagrangian perspective. Parcels are launched at the river mouth and traced forward in time during 50 d using the Lagrangian tool ARIANE (Blanke and Raynaud 1997). Water parcels (99,100 in total) are seeded at 5 m depth each day from January 2005 to December 2015, at each model grid points located along a section within the Amazon plume, where salinities are 0 (between 50°W–1°N and 49.2°W–0.2°S). The age counter begins when the particles enter in waters with a salinity greater than 1. Ages are mapped daily on a regular grid of 0.2° × 0.2° resolution and are then averaged over the dates of the different cruises.

Results

Distribution of salinity and Ra isotopes along the Brazilian shelf

The Amazon River largely controls the salinity distribution on the Brazilian continental shelf (Supplementary Information Fig. S1). The low salinity plume can be observed up to 260 km northwest of the Amazon mouth during M147 cruise and relatively low salinities (e.g., 34.8) are also observed as far as 12.5°N during AZ4R cruise (Supplementary Information Fig. S1e). A salinity of 36.2 is found near the continental shelf break, in front of the mouth, which is close to the salinity of Atlantic Ocean open surface waters (Geyer et al. 1996). Coastal water samples collected during M147 cruise south of the Para River display salinities ranging from 27.1 to 33.1 (Supplementary Information Fig. S1a).

The distributions of $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and ^{223}Ra activities during each cruise are shown in Supplementary Figs. S2 and S3. At salinities below 1, Ra activities are very low (e.g., 0.6 dpm 100 L⁻¹ for $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and 0.1 dpm 100 L⁻¹ for ^{223}Ra during AMANDES 3 cruise). During AMANDES 3 cruise, ^{223}Ra activities are below the detection limit at a salinity of 0.03 near the Amazon River mouth. Then, $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ (and ^{223}Ra) activities increase considerably with increasing salinity in the first kilometers past the Amazon mouth. The highest $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activity (156 dpm 100 L⁻¹; Supplementary Information Fig. S2) determined during the M147 cruise—which provides the best spatial resolution on the continental shelf among the five campaigns—is found at a salinity of 9.6. Here, we observe the second highest ^{223}Ra activity reported during this cruise (5.18 dpm 100 L⁻¹; Supplementary Information Fig. S3). These highest radium activities are generally found on the continental shelf at stations where significant mixing occurred between freshwater from the Amazon River and seawater (salinity range ~ 4–20;

Supplementary Information Figs. S2–S4). $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ (and ^{223}Ra) activities then progressively decrease when salinities become higher (Supplementary Information Fig. S4).

In the southern part of the Brazilian continental shelf, the Ra activities range from 1.1 to 118 dpm 100 L⁻¹ for $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and from 0.2 to 6.9 dpm 100 L⁻¹ for ^{223}Ra during all campaigns. Coastal samples collected during M147 cruise in the southern part of the continental shelf, near mangroves, display maximum Ra activities of 42 and 3.2 dpm 100 L⁻¹ for $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and ^{223}Ra , respectively. Offshore the continental shelf, Ra activities are very low, but still significantly higher than open ocean waters. Both ^{223}Ra and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities follow the same pattern on the continental shelf during all campaigns. This is also shown by the fairly good correlation between ^{223}Ra and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities (Supplementary Information Fig. S5). During AMANDES 1 cruise, the increase of Ra activities with increasing salinity (0–20) was also observed in the Oyapock river mouth; the highest Ra activity (83 dpm 100 L⁻¹ for $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and 5.2 dpm 100 L⁻¹ for ^{223}Ra) was found at a salinity of 20, but the sampling resolution was low within the salinity gradient of that river.

Distribution of $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ activity ratios in the Amazon River plume

The distribution of $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ AR during each cruise is shown in Fig. 3. As expected from the distribution of the ^{223}Ra and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities, the highest AR are not found at the Amazon mouth, but on mid-shelf. From there, the ARs gradually decrease with increasing distance offshore. The ARs determined in both M147 and AMANDES cruises range from 2.2 to 41. In the first 150 km around the Amazon River mouth, relatively high ARs (> 15) are found during AMANDES cruises; because of the higher sampling resolution during M147 cruise, more ARs are available in the salinity gradient, with several ARs > 30 (Fig. 3a). ARs then gradually decrease offshore, with a steeper gradient northeast than northwest. For example, during the AMANDES 4 cruise, AR was 3.9 at 80 km from the mouth (northeastward) and was 6.8 at 580 km (northwestward). Samples collected near mangroves during M147 cruise display variable but relatively high ARs, ranging from 5.4 to 16 (Fig. 3a).

We note, however, that several ARs do not follow the smooth decrease as a function of increased distance from the mouth. Such pattern was observed during AMANDES 4 cruise where two samples display relatively high ARs, although they are located relatively far from the Amazon mouth. Other examples are also given during the M147 cruise, such as sample M147-59 located at the shelf break (47.5°W, 2.3°N) with a relatively high AR of 20 or M147-100 located offshore the French Guiana shelf (51.2°W; 6.3°N) with an AR of 30. Samples from AZ4R usually present an overall decreasing trend in the ARs with increasing distance from the mouth, with the exception of the three northern

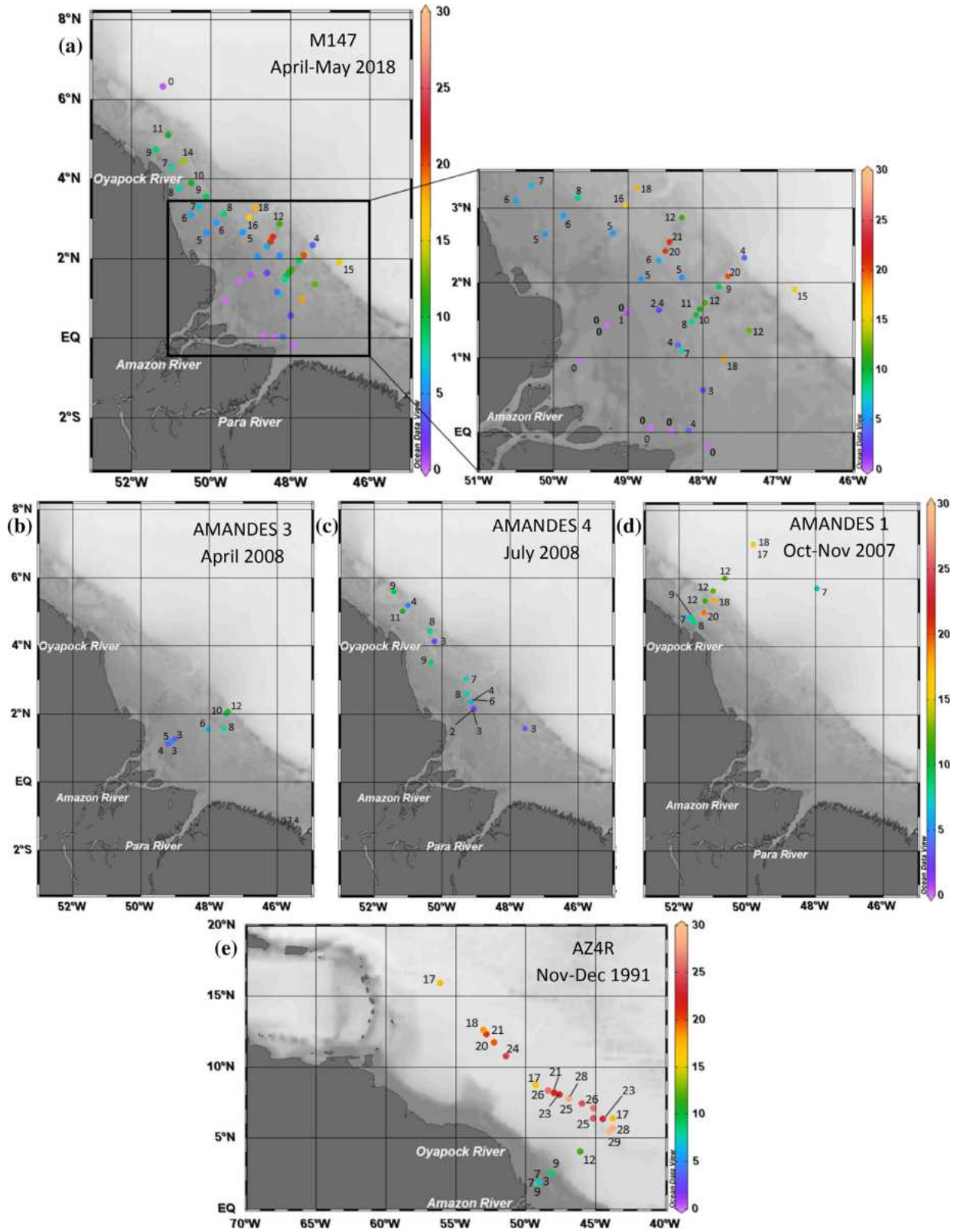


Fig. 4. Apparent ages in days (color scale and values near sample locations) determined during (a) M147, (b) AMANDES 3, (c) AMANDES 4, (d) AMANDES 1, and (e) AZ4R cruises on the Brazilian continental shelf, considering an initial activity ratio $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{223}\text{Ra}$ of 32. Stations with salinity of less than 0.3 were excluded from the age calculation.

samples collected near the Caribbean islands that display high AR (9.7–11).

Discussion

Distribution of salinity and Ra isotopes

The salinity distribution above the Brazilian continental shelf clearly indicates an advection of the Amazon waters toward the northwest along the Brazilian and French Guiana coasts. Relatively low surface salinity is observed south of the Para River and may indicate an additional input of freshwater—not related to the Amazon River—which may originate from the numerous littoral rivers flowing into these coastal waters (Marapanim, Maracana, Gurupi Rivers) and potentially also submarine groundwater discharge. Overall, all campaigns give a consistent picture of the spreading of the Amazon River plume toward northeast and northwest.

Radium activities increase within the salinity gradient as a result of the release of radium from suspended particles into the dissolved phase due to increased ionic competition. Ra activities then decrease with increasing salinity and with distance from the mouth as a consequence of radioactive decay and mixing with seawater (Supplementary Information Fig. S4). The global decreasing trend—once desorption of radium is achieved—suggests that radium may be considered as a chemically conservative tracer at salinities above 10–20. As for salinity, $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and ^{223}Ra activities indicate a clear advection of the Amazon plume on the continental shelf that flows northward. Further offshore, the Ra activities determined during the AMANDES 1 cruise can be related to the Amazon plume that first flows northward along the coast of French Guiana and then eastward into the Atlantic Ocean due to the retroflexion that takes place at that time.

The AR distribution observed during the different cruises (Fig. 3) agrees with the circulation patterns in this area (i.e., waters flowing northward along the coast) and allows us to presume that the main source of Ra comes from the Amazon mixing zone. However, during AZ4R cruise, the three most northerly samples do not reflect any influence of the Amazon plume at this latitude, but rather indicate that coastal waters are impacted by the shallow sediments that release Ra in this region. A salinity anomaly indicator was proposed as the difference between the salinity of the sample and the average salinity of the Atlantic Ocean (i.e., 36.2). These anomalies are reported, as well as the AR's measured in this work, as function of offshore distance (Supplementary Information Fig. S6). The overall view is that the AR decrease with increasing distance from the Amazon mouth, in relationship with the decrease in the salinity anomaly (as a consequence of the mixing with Atlantic Ocean waters). This pattern highlights that the AR is in most cases tightly connected to the Amazon plume. Therefore, we assume that the ARs change only by radioactive decay and mixing with open oceans waters and

can thus be used to derive apparent water ages. The same global decreasing trend of AR and salinity anomalies with increasing distance from the Amazon mouth can also be observed during M147, AMANDES 4, and AZ4R cruises, although several outliers can be found (Supplementary Information Fig. S6).

In a previous study, Moore et al. (1995) demonstrated that the primary source of ^{224}Ra to the Amazon shelf was from resuspension of the fluid mud layer at mid-shelf, and not from the river itself. Presumably, ^{223}Ra is derived from the same source. The resuspension effect is usually more pronounced during periods of rising or high discharge of the Amazon River but also during spring tides; both processes increase the mixing in the entire water column. Several vertical profiles of Ra were collected during AMANDES 1 and AMANDES 4 cruises (Supplementary Information Table S4) to investigate the vertical distribution of Ra and to evaluate the possible impact of resuspended particles on the dissolved Ra activities in surface waters. In most cases, a clear Ra enrichment was observed in the low-salinity surface waters of the Amazon plume (Supplementary Information Fig. S7a–g). Below the plume, the Ra activities were low and tended to increase again close to the bottom. The combined effects of the stratification that results from the large salinity difference between the Amazon plume and waters from below and the relatively high velocity of the plume (Geyer and Kineke 1995) may thus limit the impact of sediment resuspension on the Ra signature of the plume. At two stations, however, we found higher $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and ^{223}Ra below the Amazon plume (Supplementary Information Fig. S7h–i), which may result from Ra input from resuspended sediment; this latter pattern was also observed during AZ2 and AZ4 cruises (AmasSeds), indicating the relationship between the particulate and dissolved phases above the shelf is complex (Moore et al. 1995).

Estimate of apparent ages

Once radium isotopes are released into the dissolved phase, we assume that they behave conservatively and only dilution, mixing and radioactive decay change their concentration. Moore (2000a,b) established a method based on AR to estimate apparent ages (t) of coastal waters. To correct for mixing, $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activity is normalized to ^{223}Ra activity thus allowing a better estimation of water ages than either isotope used alone. When both ^{223}Ra and ^{224}Ra activities are above the detection limit, this indicates that radium has been recently released from suspended particles. The time t elapsed between initial and observed AR can be calculated from the following expression:

$$\left[\frac{^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}}{^{223}\text{Ra}} \right]_{\text{obs}} = \left[\frac{^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}}{^{223}\text{Ra}} \right]_i \times e^{-t\lambda_{224}} / e^{-t\lambda_{223}} \quad (1)$$

where $\left[\frac{^{224}\text{Ra}}{^{223}\text{Ra}} \right]_i$ is the initial AR; $\left[\frac{^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}}{^{223}\text{Ra}} \right]_{\text{obs}}$ is the AR for a given water sample; λ_{224} and λ_{223} are the decay constants for ^{224}Ra and ^{223}Ra , respectively.

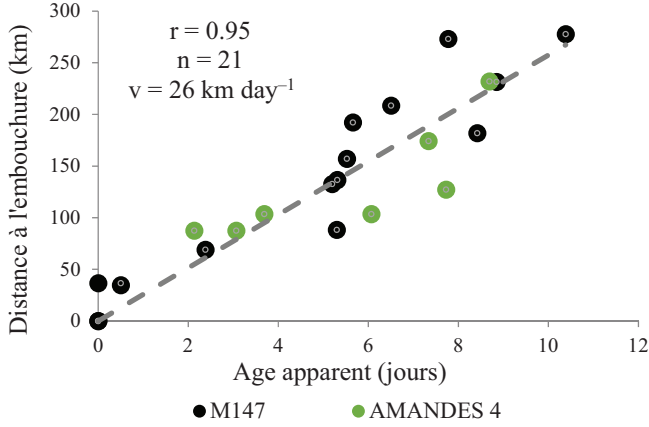


Fig. 5. Relationship between distance from the Amazon mouth (0.6°N, 49.7°W) and apparent ages determined along the Amazon plume that flows northward. On this plot, we selected data from M147 (in black) and AMANDES 4 (in green) that are plotted together. The slope of the best-fit linear regression gives the transport rate directly ($v = 26 \text{ km d}^{-1}$).

t is thus the *apparent age* of the water sample that can be determined as follows:

$$t = \ln \left(\left[\frac{{}^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}}{{}^{223}\text{Ra}} \right]_i / \left[\frac{{}^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}}{{}^{223}\text{Ra}} \right]_{\text{obs}} \right) \times 1 / (\lambda_{224} - \lambda_{223}) \quad (2)$$

This equation assumes (1) a single and constant value for the AR in the source region, (2) no addition or loss of Ra except for mixing and radioactive decay along the flow path, and (3) that the open ocean contains negligible excess of ${}^{223}\text{Ra}$ and ${}^{224}\text{Ra}$ (Moore 2000a,b). Because of the different assumptions associated with the age determination, we refer here to an apparent age of the water body instead of an absolute age.

In order to determine apparent ages along the Amazon plume, one has to define an initial AR. This is difficult because the initial AR may depend on different factors: ARs may change in relationship to the AR of the particles, which is related to the nature of the particles and potentially to the river discharge rate. Winds may also impact the residence time of the waters on the shelf (Limeburner et al. 1995) and may thus exert a control on the ARs. During prolonged periods of offshore winds from the east, water accumulates on the shelf. When the winds relax, water flows off the shelf. Tides may also play a role in the variability of the ARs. During spring tides, the vertical mixing increases, thus promoting the local resuspension of sediments especially at low depths. The periodicity of these events may cause changes in the initial AR.

We choose here to use the M147 cruise, which provides the highest sampling resolution in the Amazon mouth region, to determine the initial AR. We selected the nine stations in the Amazon mouth that display the highest AR (Fig. 3a). These samples display salinities <14 . The mean AR thus obtained is

32.0 ± 2.3 . Note that the highest AR (41) and two lower values determined in the Amazon mouth region (24.1 and 20.2) were excluded from the calculation after comparison with values found in the literature (Moore 2000a; Moore and Krest 2004; Peterson et al. 2008; Gu et al. 2012; Sanial et al. 2015). We used this AR to determine apparent ages along the plume. We applied the same AR to all Ra data because a proper initial AR was difficult to determine for the AZ4R and AMANDES cruises due to a lack of data near the mouth of the river. By doing so, we assumed that the initial AR was constant and was not changing over time (e.g., no change associated with the wind, seasons or the Amazon discharge rates). We recognize that the initial AR probably varies and by selecting the highest AR we may bias our ages on the high side, but the age trends should be consistent.

Note that Rousseau et al. (2015) reported the apparent ages derived from Ra isotopes during AMANDES 3 cruise using a different initial AR (i.e., 28.7 obtained during the AMANDES 3 cruise). By using an initial ratio slightly different to that used here (i.e., 32), the apparent ages thus obtained were slightly younger than those reported here; the difference, however, is on the order of a day, which is clearly within the age uncertainty. Therefore, this does not change the conclusions of Rousseau et al. (2015). As a comparison, the AR determined in the Oyapock River was 29.0 (this study), which is close to that reported here for the Amazon River.

Apparent ages of Amazon waters along the Brazilian shelf

The apparent ages increase with increasing distance from the Amazon mouth (Fig. 4). During AMANDES 3 cruise (Fig. 4b), the water sample closest to the Amazon mouth yields an apparent age of 3–5 d. The ages then gradually increase toward the east until reaching apparent ages of 10–12 d at the shelf break. Water samples collected during AMANDES 4 cruise also show increasing ages along the plume flow path toward the northwest (Fig. 4c). Apparent ages thus range between 2 and 11 d. We thus estimate that it takes approximately 10 d for the Amazon waters to reach the continental shelf of French Guiana.

Samples collected during AMANDES 1 cruise offshore French Guiana within the Amazon retroflexion also display decreasing apparent water ages with increasing distance from the coast (Fig. 4d). The samples collected near the Guiana coast display apparent ages (about 7–9 d) that could reflect the transport time needed between the Amazon mouth and French Guiana. Two samples located near the continental shelf during AMANDES 1 cruise have apparent ages (19 and 18 d) that do not follow this trend. These samples are characterized by relatively high salinities (35.2 and 36.4, respectively), suggesting that a complex mixing between different waters having different Ra sources may have obscured our apparent age estimates.

The higher sampling resolution of M147 allows us to construct maps of apparent ages with a higher spatial resolution

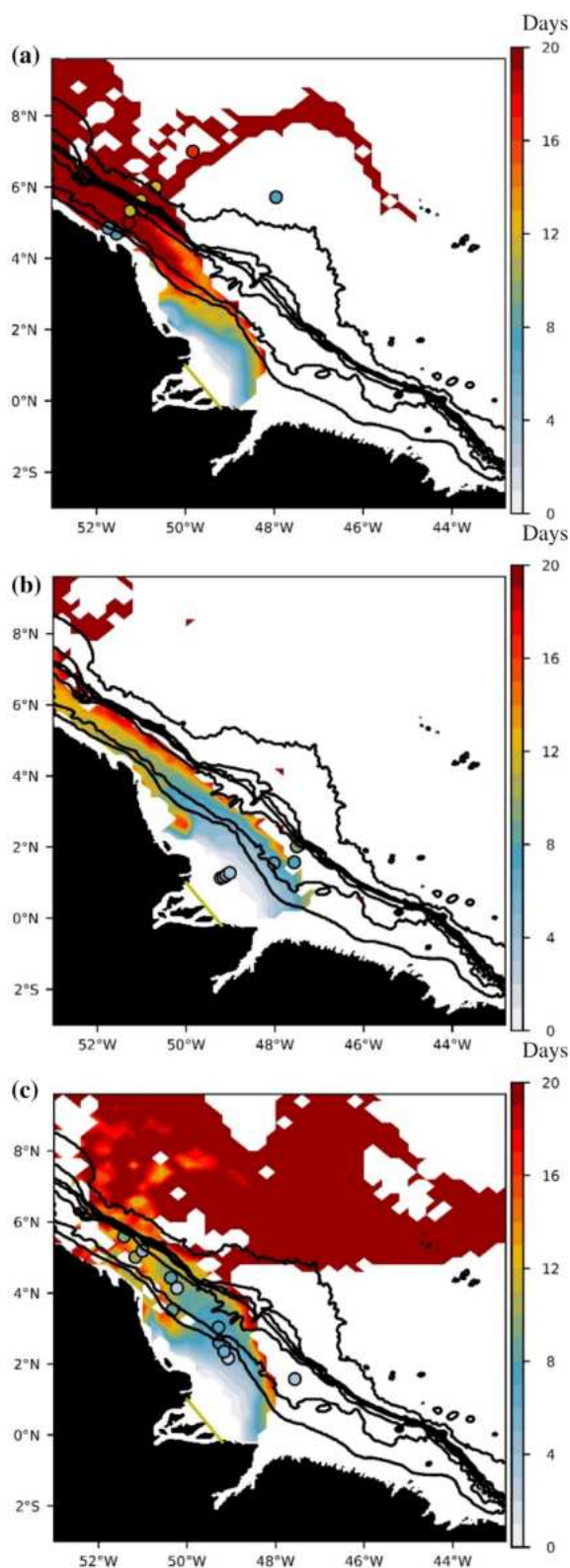


Fig. 6. Ages (in days) determined using NEMO model at the dates of AMANDES 1 (a), AMANDES 3 (b), and AMANDES 4 (c) cruises. The water parcels are released in the model along the green line but the age counter begins when the particles are in waters with a salinity >1 . The colored circles show Ra apparent ages (days).

(Fig. 4a). In the first ~ 200 km in front of the Amazon mouth apparent ages range between 0 and 8 d and then increase toward the east and northwest. The Amazon plume is transported faster toward northwest (500 km in 11–14 d) than toward the east (250 km in 20 d). These observations agree with the circulation pattern in this area with the NBC flowing northeastward along the shelf. During M147 cruise, the Amazon waters reach the continental shelf of French Guiana after ca. 7–14 d (Fig. 4a), which is in good agreement with the observations during the AMANDES cruises (9–19 d).

Apparent ages determined during AZ4R cruise suggest that the Amazon waters reach the edge of the continental shelf after 9 d (Fig. 4e). On the shelf, the apparent ages range between 3 and 9 d but do not show a clear continuous trend (i.e., decrease with increasing distance from the mouth). Offshore the continental shelf, significant ^{223}Ra and ^{224}Ra activities were detected and the apparent ages range between 12 and 29 d. The offshore transect conducted during AZ4R cruise was designed to intersect the retroflected plume and thus did not follow the Amazon plume that is transported northward. Therefore, the apparent ages do not show a continuous decrease with increasing distance from the mouth. When the transect initially turned to the NW it ran against the Amazon plume, which had been redirected to the SE. The ages thus reflect punctual impacts of the Amazon waters on the offshore waters, as is also shown by the salinity data (Fig. 3e).

During the AmasSeds program, drifters were launched in the Amazon mouth shortly before AZ4R cruise. Figure 2 shows the track of one of these drifters and the stations occupied during AZ4R cruise. The cruise track was planned based on data received from the drifter. Ten days after the drifter was launched near Sta. 3, it had moved to 5°N on the mid shelf, where it entered the retroflexion. The cruise track aligned with the drifter path in the reverse direction. On day 21, the drifter was near Sta. 9 and near Sta. 7 on day 24. We calculated water ages of 23 d for Sta. 9 and 25 d for Sta. 7, in remarkable agreement with the history of the drifter.

The apparent ages determined at the edge of the French Guiana continental shelf range between 9 (AMANDES 4) and 14 d (M147). The apparent ages determined at the edge of the Brazilian shelf (east of the Amazon River) range between 12 (AMANDES 3) and 21 d (M147). These apparent ages determined at the edge of the continental shelf break allow us to estimate the residence time of the Amazon waters on the Brazilian continental shelf. We do not find any clear relationship between the discharge rate of the Amazon River and the residence time of the waters on the Brazilian continental shelf. Based on the data published by Lentz and Limeburner 1995) in the framework of the AmasSeds campaigns (1989–1991), Moore et al. (1995) estimated the residence time of the Amazon waters on the Brazilian continental shelf by combining the freshwater component on the shelf and the river flow and found a residence time of 12–23 d, which compares well with

the AR-based residence times (9–21 d in this study). Using drifters deployed during the same project, Limeburner et al. (1995) estimated a residence time of the Amazon waters in a range of 5–30 d.

Apparent velocity

Apparent water ages generally increase with increasing distance from the Amazon mouth. This pattern is illustrated in a relationship of apparent ages and salinity (Supplementary Information Fig. S8). In order to estimate the transport rate of the Amazon plume toward northwest, we selected data from AMANDES 4 and M147 cruises that are associated with the northwestward transport of the Amazon plume. Samples with salinities below 1.5 were excluded from the calculation in order to avoid cases where Ra would be essentially in the particular form. Following Moore and Krest (2004), we plotted the apparent ages as a function of salinity (Supplementary Information Fig. S8) and observed that at salinities greater than 25 (distance >300 km) the ages curve upward, as the mixing rate slows at higher salinity (Shiller 1993). Samples where salinities were above 25 were thus also excluded, as suggested by Moore and Krest (2004). The two datasets (AMANDES 4 and M147) do not show different relationships and therefore, they are plotted together.

The resulting relationship between distance from the river mouth and apparent ages shows a linear regression (Fig. 5; $r = 0.95$; $n = 21$). The slope of the linear regression provides an estimate of the apparent transport rate of 26 km d^{-1} or 30 cm s^{-1} . In this latter calculation, the distances from the mouth have been determined from a straight line and thus do not consider the potential complex water flow paths on the continental shelf. The apparent transport rate reported here may thus be a minimum estimate.

During the AMANDES project, a mooring was deployed at the continental shelf, which recorded the transport rate of the northwestward current at 10 m depth (location 1.1°N , 46.7°W at the 50 m isobaths). Highly temporal variable transport rates were observed with a maximum value up to 100 cm s^{-1} and a minimum value when currents are flowing toward southeast (Prestes et al. 2018). Drifters launched at the Amazon mouth during AmasSeds program revealed transport rates in the range of $41\text{--}128 \text{ cm s}^{-1}$ (Limeburner et al. 1995). These authors indicated a significant acceleration of the current at 2°N between the 5 and 20 m isobaths due to sharp variations of the bathymetry in this area. Note that the apparent transport rate estimate derived from Ra isotopes integrates observations conducted over 300 km distance. The spatial and temporal timescales are thus different when compared to moorings, which provide information at one single location. Finally, Moore et al. (1995) arrived at a transport velocity higher than 80 cm s^{-1} in order to explain the Ra isotope distribution in July and September 1989 between the Amazon shelf and

offshore French Guiana. We do not find a clear relationship between the discharge rates of the Amazon River and the residence time of the waters on the Brazilian continental shelf. This is consistent with previous observational and modeling studies, which suggest that circulation on the shelf is driven at first order by tides and the wind-driven circulation (Geyer 1995; Lentz 1995; Nikiema et al. 2007; Ruault et al. 2020).

Modeling

The Lagrangian trajectories obtained from the regional simulation were used to generate water ages above the continental shelf at the time of the three AMANDES campaigns. Ages have been averaged over the periods of the different campaigns and are shown in Fig. 6, together with apparent ages determined from Ra isotopes.

The AMANDES 1 samples were collected within the Amazon retroflexion, except for one sample (6°N , 48°W) where the value is not comparable to the model (Fig. 6a). Two samples near the Guiana coast show younger ages than those predicted by the model, but the lack of statistics at the edge of the plume, error associated with the model, the shallow depth and the proximity of the Oyapock River may influence these data. Two samples further away from the coast (with ages of 19 and 18 d; red color in Fig. 6a) display ages similar to the ages derived from the model. Within the retroflexion, three Ra ages are slightly younger than the model ages (yellow color; Fig. 6a). The ages calculated from radium data during the AMANDES 3 campaign (Fig. 6b) are in good agreement with the ages calculated by the model, except for the two samples collected at the shelf edge that display ages slightly younger than the model ages. Regarding the AMANDES 4 campaign (Fig. 6c), the Ra ages are in good agreement with the model up to 4°N . Offshore the French Guiana coast, the ages derived from Ra isotopes appear to be slightly younger than the model age.

Overall, considering the uncertainties on the Ra ages (at least 1 to 3 d) and on the model ages, we conclude that the global good agreement between the two methods validates the model. We note that the Ra ages sometimes appear to be younger than the model ages in offshore waters, a pattern that may be explained by the relatively low ^{223}Ra and ^{224}Ra activities, which may complicate the age calculation in these samples, using the method developed by Moore (2000b).

Conclusion

We summarized a unique dataset acquired during five different campaigns conducted offshore the Amazon mouth and used Ra isotopes (^{223}Ra and ^{224}Ra) to determine apparent ages of the Amazon plume. The apparent ages thus determined are in relatively good agreement with the ages determined using a high-resolution numerical simulation based on the NEMO 3.6 ocean model, which suggests that, except for decay, Ra behaves conservatively along the plume and that the

assumptions used to derive R_a the apparent ages are likely valid. Alternatively, apparent ages calculated from R_a in situ data validate the model.

Our results suggest that it takes 9–14 d for the Amazon waters to reach the French Guiana continental shelf and between 12 and 21 d to reach the edge of the Brazilian shelf (east of the Amazon River). We thus calculate a gross transport rate of $\sim 30 \text{ cm s}^{-1}$ for the Amazon waters that flow toward the Northwest, when the retroflexion is not active. This method has the great advantage of providing an integrated estimate that includes data from the entire continental shelf, in contrast to estimates derived from current meters moored at a very localized spot. We do not find any clear relationship between the discharge rate of the Amazon River and the residence time of the waters on the Brazilian continental shelf. Combining the information obtained from R_a isotopes with the elemental distributions on the shelf will allow us in future studies to provide the timescale of chemical reactions that take place along the salinity gradient and to derive the chemical fluxes transported toward offshore waters.

References

- Armijos, E., and others. 2020. Rainfall control on Amazon sediment flux: Synthesis from 20 years of monitoring. *Environ. Res. Commun.* **2**: 051008. doi:[10.1088/2515-7620/ab9003](https://doi.org/10.1088/2515-7620/ab9003)
- Baklouti, M., J.-L. Devenon, A. Bourret, J.-M. Froidefond, J.-F. Ternon, and J.-L. Fuda. 2007. New insights in the French Guiana continental shelf circulation and its relation to the North Brazil current retroflexion. *J. Geophys. Res.* **112**: C02023. doi:[10.1029/2006JC003520](https://doi.org/10.1029/2006JC003520)
- Blanke, B., and S. Raynaud. 1997. Kinematics of the Pacific equatorial undercurrent: An Eulerian and Lagrangian approach from GCM results. *J. Phys. Oceanogr.* **27**: 1038–1053.
- Cabral, A., T. Dittmar, M. Call, J. Scholten, C. E. de Rezende, N. Asp, M. Gledhill, M. Seidel, and I. R. Santos. 2021. Carbon and alkalinity outwelling across the groundwater-creek-shelf continuum off Amazonian mangroves. *Limnol. Oceanogr. Lett.* **6**: 369–378.
- Callède, J., G. Cochonneau, F. V. Alves, J.-L. Guyot, V. S. Guimarães, and E. De Oliveira. 2010. Les apports en eau de l'Amazonie à l'Océan Atlantique. *Rev. Sci. Eau* **23**: 247–273. doi:[10.7202/044688ar](https://doi.org/10.7202/044688ar)
- Coles, V., M. T. Brooks, J. Hopkins, M. R. Stukel, P. L. Yager, and R. R. Hood. 2013. The pathways and properties of the Amazon River plume in the tropical North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res. Oceans* **20**: 8981. doi:[10.1002/2013JC008981](https://doi.org/10.1002/2013JC008981)
- Dai, A., and K. E. Trenberth. 2002. Estimates of freshwater discharge from continents: Latitudinal and seasonal variations. *J. Hydrometeorol.* **3**: 660–687.
- Demaster, D. J., and R. H. Pope. 1996. Nutrient dynamics in Amazon shelf waters: results from AMASSEDs. *Cont. Shelf Res.* **16**: 263–289. doi:[10.1016/0278-4343\(95\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0278-4343(95)00008-0)
- Dussin, R., B. Barnier, L. Brodeau. 2016. Up-dated description of the DFS5 forcing data set: The making of Drakkar forcing set DFS5, DRAKKAR/MyOcean Rep. Lab Glaciol Env. Geophys Grenoble Fr.
- Garcia-Solsona, E., J. Garcia-Orellana, P. Masqué, and H. Dulaiova. 2008. Uncertainties associated with ^{223}Ra and ^{224}Ra measurements in water via a delayed coincidence counter (RaDeCC). *Mar. Chem.* **22**: 198–219.
- Geyer, W. R. 1995. Tide-induced mixing in the Amazon frontal zone. *J. Geophys. Res.* **100**: 2341. doi:[10.1029/94JC02543](https://doi.org/10.1029/94JC02543)
- Geyer, W. R., and G. C. Kineke. 1995. Observations of currents and water properties in the Amazon frontal zone. *J. Geophys. Res.* **100**: 2321. doi:[10.1029/94JC02657](https://doi.org/10.1029/94JC02657)
- Geyer, R. W., R. C. Beardsley, S. J. Lentz, J. Candela, R. Limeburner, W. E. Johns, B. M. Castro, and I. Dias Soares. 1996. Physical oceanography of the Amazon shelf. *Cont. Shelf Res.* **16**: 575–616. doi:[10.1016/0278-4343\(95\)00051-8](https://doi.org/10.1016/0278-4343(95)00051-8)
- Gibs, R. J. 1972. Water chemistry of the Amazon River. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**: 1061–1066. doi:[10.1016/0016-7037\(72\)90021-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(72)90021-X)
- Grodsky, S. A., N. Reul, G. Lagerloef, G. Reverdin, J. A. Carton, B. Chapron, Y. Quilfen, V. N. Kudryavtsev, and H.-Y. Kao. 2012. Haline hurricane wake in the Amazon/Orinoco plume: AQUARIUS/SACD and SMOS observations. *Am. Geophys. Union* **9**: 53335. doi:[10.1029/2012GL053335](https://doi.org/10.1029/2012GL053335)
- Gu, H., W. S. Moore, L. Zhang, J. Du, and J. Zhang. 2012. Using radium isotopes to estimate the residence time and the contribution of submarine groundwater discharge (SGD) in the Changjiang effluent plume, East China Sea. *Cont. Shelf Res.* **35**: 95–107. doi:[10.1016/j.csr.2012.01.002](https://doi.org/10.1016/j.csr.2012.01.002)
- Hu, C., E. Montgomery, R. Schmitt, and F. Muller-Karger. 2004. The dispersal of the Amazon and Orinoco River water in the tropical Atlantic and Caribbean Sea: Observation from space and S-PALACE floats. *Deep Sea Res Part II Top. Stud. Oceanogr.* **51**: 1151–1171. doi:[10.1016/S0967-0645\(04\)00105-5](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(04)00105-5)
- HYBAM, 2020. Contrôles géodynamique, hydrologique et biogéochimique de l'érosion/altération et des transferts de matière dans les bassins de l'Amazonie, de l'Orénoque et du Congo. [accessed 2020 February 22]. Available from <http://www.ore-hybam.org>.
- Ibáñez, J. S. P., M. Araújo, and N. Lefèvre. 2016. The overlooked tropical oceanic CO_2 sink: Overlooked tropical oceanic CO_2 sink. *Geophys. Res. Lett.* **43**: 3804–3812. doi:[10.1002/2016GL068020](https://doi.org/10.1002/2016GL068020)
- Johns, W. E., T. N. Lee, F. A. Schott, R. J. Zantopp, and R. H. Evans. 1990. The North Brazil current retroflexion seasonal structure and eddy variability. *J. Geophys. Res.* **95**: 22,103–22,120. doi:[10.1029/JC095iC12p22103](https://doi.org/10.1029/JC095iC12p22103)

- Johns, W. E., T. N. Lee, R. C. Beardsley, J. Candela, R. Limeburner, and B. Castro. 1998. Annual cycle and variability of the North Brazil current. *J. Phys. Oceanogr.* **28**: 26.
- Key, R. M., R. F. Stallard, W. S. Moore, and J. L. Sarmiento. 1985. Distribution and flux of ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Amazon River estuary. *J. Geophys. Res.* **90**: 6995. doi:10.1029/JC090iC04p06995
- Kineke, G. C., R. W. Sternberg, J. H. Trowbridge, and W. R. Geyer. 1996. Fluid-mud processes on the Amazon continental shelf. *Cont. Shelf Res.* **16**: 667–696. doi:10.1016/0278-4343(95)00050-X
- Kuehl, S. A., D. J. DeMaster, and C. A. Nittrouer. 1986. Nature of sediment accumulation on the Amazon continental shelf. *Cont. Shelf Res.* **6**: 209–225. doi:10.1016/0278-4343(86)90061-0
- Le Bars, Y., F. Lyard, C. Jeandel, and L. Dardengo. 2010. The AMANDES tidal model for the Amazon estuary and shelf. *Ocean Model.* **31**: 132–149. doi:10.1016/j.ocemod.2009.11.001
- Lefèvre, N., D. Diverres, and F. Gallois. 2010. Origin of CO_2 undersaturation in the western tropical Atlantic. *Tellus B Chem. Phys. Meteorol.* **62**: 595–607. doi:10.1111/j.1600-0889.2010.00475.x
- Lentz, S. J. 1995. The Amazon River plume during AMASSEDs: Subtidal current variability and the importance of wind forcing. *J. Geophys. Res.* **100**: 2377–2390. doi:10.1029/94JC00343
- Lentz, S. J., and R. Limeburner. 1995. The Amazon River plume during AMASSEDs: Spatial characteristics and salinity variability. *J. Geophys. Res.* **100**: 2355. doi:10.1029/94JC01411
- Limeburner, R., R. C. Beardsley, I. D. Soares, S. J. Lentz, and J. Candela. 1995. Lagrangian flow observations of the Amazon River discharge into the North Atlantic. *J. Geophys. Res.* **100**: 2401. doi:10.1029/94JC03223
- Livingstone, D.A. 1963. Chemical composition of rivers and lakes. *US Geol. Surv. Prof. Pap.* 1–63.
- Madec, G. 2014. “NEMO ocean engine” (Draft edition r5171), Note du Pôle Modélisation 27, Inst. Pierre-Simon Laplace, France, ISSN No 1288-1619.
- Meade, R. H., T. Dunne, J. E. Richey, D. M. Santos, and E. Salati. 1985. Storage and remobilization of suspended sediment in the lower Amazon River of Brazil. *Science* **228**: 488–490. doi:10.1126/science.228.4698.488
- Moore, W. S., and D. F. Reid. 1973. Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers. *J. Geophys. Res.* **78**: 8880–8886. doi:10.1029/JC078i036p08880
- Moore, W. S. 1976. Sampling ^{228}Ra in the deep ocean. *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* **23**: 647–651. doi:10.1016/0011-7471(76)90007-3
- Moore, W. S., J. L. Sarmiento, and R. M. Key. 1986. Tracing the Amazon component of surface Atlantic water using ^{228}Ra , salinity and silica. *J. Geophys. Res.* **91**: 2574. doi:10.1029/JC091iC02p02574
- Moore, W. S., and J. F. Todd. 1993. Radium isotopes in the Orinoco estuary and eastern Caribbean Sea. *J. Geophys. Res. Oceans* **98**: 2233–2244. doi:10.1029/92JC02760
- Moore, W. S., H. Astwood, and C. Lindstrom. 1995. Radium isotopes in coastal waters on the Amazon shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**: 4285–4298. doi:10.1016/0016-7037(95)00242-R
- Moore, W. S., and R. Arnold. 1996. Measurement of ^{223}Ra and ^{224}Ra in coastal waters using a delayed coincidence counter. *J. Geophys. Res. Oceans* **101**: 1321–1329. doi:10.1029/95JC03139
- Moore, W. S., D. J. DeMaster, J. M. Smoak, B. A. McKee, and P. W. Swarzenski. 1996. Radionuclide tracers of sediment-water interactions on the Amazon shelf. *Cont. Shelf Res.* **16**: 645–665. doi:10.1016/0278-4343(95)00049-6
- Moore, W. S. 2000 *a*. Ages of continental shelf waters determined from ^{223}Ra and ^{224}Ra . *J. Geophys. Res. Oceans* **105**: 22117–22122. doi:10.1029/1999JC000289
- Moore, W. S. 2000 *b*. Determining coastal mixing rates using radium isotopes. *Cont. Shelf Res.* **20**: 1993–2007. doi:10.1016/S0278-4343(00)00054-6
- Moore, W. S., and J. Krest. 2004. Distribution of ^{223}Ra and ^{224}Ra in the plumes of the Mississippi and Atchafalaya Rivers and the Gulf of Mexico. *Mar. Chem.* **86**: 105–119. doi:10.1016/j.marchem.2003.10.001
- Moore, W. S. 2008. Fifteen years experience in measuring ^{224}Ra and ^{223}Ra by delayed-coincidence counting. *Mar. Chem.* **109**: 188–197. doi:10.1016/j.marchem.2007.06.015
- Muller-Karger, F. E., C. R. McClain, and P. L. Richardson. 1988. The dispersal of the Amazon's water. *Nature* **333**: 56–59. doi:10.1038/333056a0
- Müller-Karger, F. E., C. R. McClain, T. R. Fisher, W. E. Esaias, and R. Varela. 1989. Pigment distribution in the Caribbean Sea: Observations from space. *Prog. Oceanogr.* **23**: 23–64. doi:10.1016/0079-6611(89)90024-4
- Nikiema, O., J.-L. Devenon, and M. Baklouti. 2007. Numerical modeling of the Amazon River plume. *Cont. Shelf Res.* **27**: 873–899. doi:10.1016/j.csr.2006.12.004
- Nittrouer, C. A., T. B. Curtin, and D. J. DeMaster. 1986. Concentration and flux of suspended sediment on the Amazon continental shelf. *Cont. Shelf Res.* **6**: 151–174. doi:10.1016/0278-4343(86)90058-0
- Nittrouer, C. A., S. A. Kuehl, R. W. Sternberg, A. G. Figueiredo, and L. E. C. Faria. 1995. An introduction to the geological significance of sediment transport and accumulation on the Amazon continental shelf. *Mar. Geol.* **125**: 177–192. doi:10.1016/0025-3227(95)00075-A
- Nittrouer, C. A., and D. J. DeMaster. 1996. The Amazon shelf setting: Tropical, energetic, and influenced by a large river. *Cont. Shelf Res.* **16**: 553–573. doi:10.1016/0278-4343(95)00069-0
- Peterson, R. N., W. C. Burnett, M. Taniguchi, J. Chen, I. R. Santos, and S. Misra. 2008. Determination of transport rates in the Yellow River–Bohai Sea mixing zone via natural

- geochemical tracers. *Cont. Shelf Res.* **28**: 2700–2707. doi:[10.1016/j.csr.2008.09.002](https://doi.org/10.1016/j.csr.2008.09.002)
- Prestes, Y. O., A. C. d. Silva, and C. Jeandel. 2018. Amazon water lenses and the influence of the North Brazil current on the continental shelf. *Cont. Shelf Res.* **160**: 36–48. doi:[10.1016/j.csr.2018.04.002](https://doi.org/10.1016/j.csr.2018.04.002)
- Reul, N., Y. Quilfen, B. Chapron, S. Fournier, V. Kudryavtsev, and R. Sabia. 2014. Multisensor observations of the Amazon-Orinoco River plume interactions with hurricanes. *J. Geophys. Res.* **119**: 8271–8295. doi:[10.1002/2014JC010107](https://doi.org/10.1002/2014JC010107)
- Rousseau, T. C. C., J. E. Sonke, J. Chmieleff, P. van Beek, M. Souhaut, G. Boaventura, P. Seyler, and C. Jeandel. 2015. Rapid neodymium release to marine waters from lithogenic sediments in the Amazon estuary. *Nat. Commun.* **6**: 7592. doi:[10.1038/ncomms8592](https://doi.org/10.1038/ncomms8592)
- Ruault, V., J. Jouanno, F. Durand, J. Chanut, and R. Benshila. 2020. Role of the tide on the structure of the Amazon plume: A numerical modeling approach. *J. Geophys. Res. Oceans* **125**: 15495. doi:[10.1029/2019JC015495](https://doi.org/10.1029/2019JC015495)
- Sanial, V., P. van Beek, B. Lansard, M. Souhaut, E. Kestenare, F. d'Ovidio, M. Zhou, and S. Blain. 2015. Use of Ra isotopes to deduce rapid transfer of sediment-derived inputs off Kerguelen. *Biogeosciences* **12**: 1415–1430. doi:[10.5194/bg-12-1415-2015](https://doi.org/10.5194/bg-12-1415-2015)
- Shiller, A. M. 1993. A mixing rate approach to understanding nutrient distributions in the plume of Mississippi River. *Mar. Chem.* **43**: 211–216. doi:[10.1016/0304-4203\(93\)90226-E](https://doi.org/10.1016/0304-4203(93)90226-E)
- Smith, W. O., and D. J. Demaster. 1996. Phytoplankton biomass and productivity in the Amazon River plume: Correlation with seasonal river discharge. *Cont. Shelf Res.* **16**: 291–319. doi:[10.1016/0278-4343\(95\)00007-N](https://doi.org/10.1016/0278-4343(95)00007-N)
- Smoak, J. M., D. J. DeMaster, S. A. Kuehl, R. H. Pope, and B. A. McKee. 1996. The behavior of particle-reactive tracers in a high turbidity environment: ^{234}Th and ^{210}Pb on the Amazon continental shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **60**: 2123–2137. doi:[10.1016/0016-7037\(96\)00092-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00092-0)
- Sun, Y., and T. Torgersen. 1998. The effects of water content and Mn-fiber surface conditions on measurement by emanation. *Mar. Chem.* **62**: 299–306. doi:[10.1016/S0304-4203\(98\)00019-X](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00019-X)

Acknowledgments

The AmasSeds project was supported by the U.S. National Science Foundation. The authors thank the captain and the crew of the R/V Columbus Iselin for their assistance during the AZ4R cruise. The AMANDES project was supported here by three French research agencies: IRD (Institut de Recherche pour le Développement), ANR (Agence Nationale de la Recherche; ANR-BLA-2005, NT05-3_43160), and CNRS/INSU (Centre Nationale de la Recherche Scientifique/Institut National des Sciences de l'Univers). The authors thank the captain and the crew of the R/V Antea for their assistance during AMANDES cruises and Olivier Radakovitch for his help during the AMANDES 3 cruise. The authors thank the captain and the crew of M147 as well as A. Koschinsky and M. Frank for their support. M147 was funded by the German Research Foundation (DFG). The authors thank Reiner Schlitzer (Ocean Data View, <https://odv.awi.de>, 2020). We thank HYBAM for providing data of the Amazon discharge at Obidos. Supercomputing facilities were provided by GENCI project GEN7298. The authors thank LEGOS and IRD for funding the Master's fellowship of M. Léon. The authors are grateful to IAEA (International Atomic Energy Agency) for funding the visit of J. De Oliveira at LEGOS, France. The authors sincerely thank K. David Hambright, the associate editor, and one anonymous reviewer for their time in providing constructive, helpful comments to the manuscript.

Conflict of interest

None declared.

Submitted 22 March 2021

Revised 25 October 2021

Accepted 15 December 2021

Associate editor: Maitane Olabarrieta

6.6 Le radium-228 comme outil pour estimer des flux de métaux traces

Dans la continuité de la collaboration avec Jan Scholten (Université de Kiel, Allemagne), des flux de métaux traces ont été estimés pour la campagne M147, à partir des données de ^{228}Ra . Les résultats présentés ci-dessous sont issus d'un article scientifique : *Distribution and Flux of Trace Metals (Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb and U) in the Amazon and Pará River Estuary and Mixing Plume*, (Adrienne P. Hollister, **Morgane Léon**, Jan Scholten, Pieter van Beek, Martha Gledhill, Andrea Koschinsky), soumis à *Limnology Oceanography*.

Les isotopes du radium peuvent également être utilisés pour quantifier les flux d'espèces chimiques à l'interface continent-océan. [Charette et al. \(2016\)](#) ont ainsi proposé une méthode basée sur l'utilisation du ^{228}Ra ($t_{1/2} = 5,75$ ans) pour calculer des flux d'éléments chimiques entre le plateau continental et l'océan. Cette méthode a été utilisée avec succès dans plusieurs endroits du monde pour estimer les flux de métaux traces dissous entre divers plateaux continentaux et l'océan, notamment aux abords de la marge occidentale de l'océan Atlantique Nord ([Charette et al., 2016](#)), de l'estuaire du fleuve Congo ([Vieira et al., 2020](#)), du détroit de Béring ([Vieira et al., 2019](#)), du plateau péruvien ([Sanial et al., 2018](#)) et des plateaux de l'Argentine et du Cap ([Hsieh et al., 2020](#)).

Le flux de ^{228}Ra ($F_{228\text{Ra}}$) peut être déterminé suivant l'équation :

$$F_{228\text{Ra}} = \frac{I_{228\text{Ra}}}{\tau} \quad (6.1)$$

où $I_{228\text{Ra}}$ est l'inventaire de ^{228}Ra dans le panache de l'Amazone sur le plateau continental brésilien et τ est le temps de résidence des eaux de l'Amazone sur le plateau.

Lors de cette étude, pour l'analyse Ra, les fibres Mn ont été séchées et placées dans des boîtes de pétri (75 mm de diamètre et 15 mm de hauteur). Les analyses Ra ont ensuite été effectuées au laboratoire souterrain LAFARA ([van Beek et al., 2013](#)) grâce à un détecteur germanium semi-planaire à faible bruit de fond. Les activités de ^{228}Ra ont été quantifiées en utilisant les pics de 338 keV, 911 keV et 969 keV de ^{228}Ac ([van Beek et al., 2010](#)).

La distribution du ^{228}Ra dans le panache fluvial sur le plateau continental brésilien est représentée sur la figure 6.1. Près de l'embouchure de l'Amazone, à une salinité < 1 , les activités de ^{228}Ra sont inférieures à $10,2 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$. Les activités augmentent ensuite le long du gradient de salinité, atteignant une valeur maximale de $80,3 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$ à une salinité de 9,6. Lorsque l'eau douce se mélange à l'eau salée, les isotopes du radium se désorbent en raison l'augmentation de la force ionique et sont ainsi libérés dans la phase dissoute (voir par exemple [Moore and Krest, 2004](#)). Le ^{228}Ra diminue ensuite à mesure que l'on s'éloigne de l'embouchure en raison de la décroissance radioactive et du mélange avec l'eau de mer. À titre de comparaison, les activités du ^{228}Ra dans l'océan ouvert, en dehors du plateau, sont de $\sim 2,3 \pm 0,8 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$ ([Moore, 1969](#)).

L'inventaire de ^{228}Ra a été déterminé en interpolant les données présentées dans la fig. 6.1

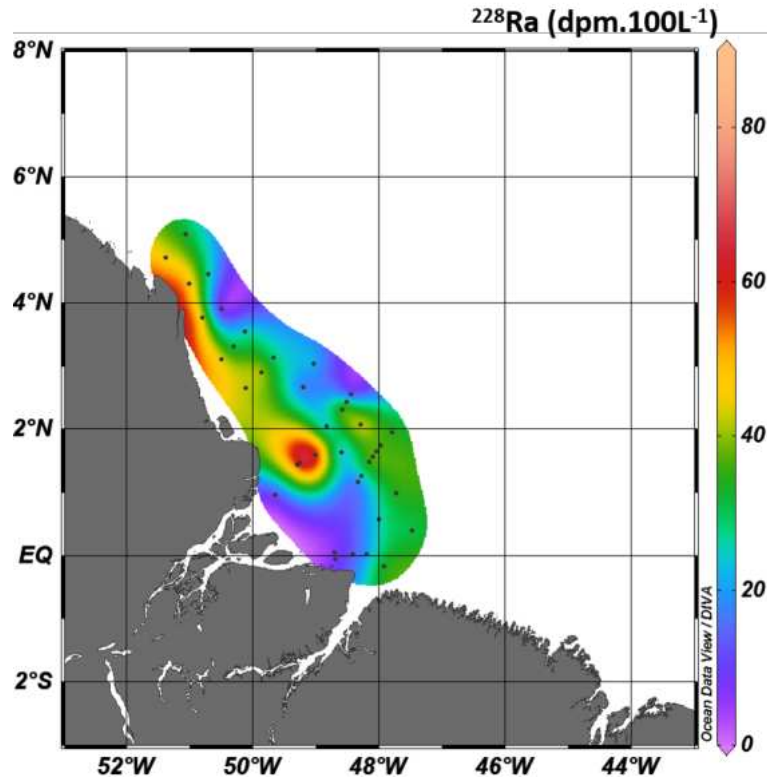


FIGURE 6.1 – Distribution des activités de ^{228}Ra sur le plateau continental brésilien (en dpm 100 L $^{-1}$)

à l'aide du logiciel QGIS et en considérant une distribution uniforme de ^{228}Ra dans l'épaisseur du panache fluvial pour chaque station. L'épaisseur du panache a été estimée en fonction des profils verticaux de salinité sur le plateau et se situait entre 5 et 25 m sous la surface. La forte stratification de densité sur le plateau continental (Léon et al., 2022), limite probablement l'apport de Ra provenant des sédiments profond vers le panache fluvial. Le flux de ^{228}Ra a été estimé en utilisant un temps de résidence sur le plateau continental brésilien allant de 12 à 21 jours (Léon et al., 2022), fournissant des extrémités supérieures et inférieures pour les estimations du flux de ^{228}Ra . Selon Charette et al. (2016), le flux de ^{228}Ra peut être converti en un flux de métaux traces, suivant l'équation 6.1, :

$$Flux_M = F_{^{228}\text{Ra}} \times \frac{M_{shelf} - M_{ocean}}{^{228}\text{Ra}_{shelf} - ^{228}\text{Ra}_{ocean}} \quad (6.2)$$

où M_{shelf} et $^{228}\text{Ra}_{shelf}$ sont les concentrations moyennes du métal trace d'intérêt et du ^{228}Ra sur le plateau, respectivement ; M_{ocean} et $^{228}\text{Ra}_{ocean}$ sont les concentrations moyennes du métal trace dissous et de ^{228}Ra dans l'océan ouvert, en dehors du plateau.

Notons que l'inventaire est ici estimé uniquement pour les eaux de l'Amazonie s'écoulant à la surface, au-dessus des eaux salées de l'océan Atlantique sur le plateau continental brésilien. Le flux de Ra (et les flux de métaux traces associés) concernent ainsi uniquement les eaux de

l'Amazone.

Nous avons calculé un inventaire de ^{228}Ra pour le panache de l'Amazone sur le plateau (I_{228}) de $1,82 \times 10^{14}$ dpm, soit $7,9 \times 10^{20}$ atomes. Par conséquent, selon l'équation 6.1, le flux de ^{228}Ra estimé est de $6,6 \times 10^{19} \pm 1,7 \times 10^{19}$ atomes d^{-1} et de $3,8 \times 10^{19} \pm 1,1 \times 10^{19}$ atomes d^{-1} pour un temps de résidence de 12 et 21 jours, respectivement. L'incertitude associée à ces deux flux de ^{228}Ra est d'environ 25 %, compte tenu des erreurs associées à l'inventaire du plateau et au temps de résidence des eaux de l'Amazone sur le plateau continental. La gamme des flux de ^{228}Ra estimés ici est en bon accord avec celle rapportée par Moore et al. (1995) sur le plateau amazonien pendant la saison de fort débit du fleuve Amazone (15×10^{14} atomes pendant 3 mois, équivalant à 1.7×10^{13} dpm d^{-1} , soit 7.3×10^{13} atm d^{-1}). Le flux de ^{228}Ra a ensuite été combiné avec les rapports entre les métaux traces et le ^{228}Ra dans la colonne d'eau selon l'équation 6.2 pour quantifier les flux de métaux traces dans le panache de l'Amazone.

Les flux obtenus à partir des deux estimations du temps de résidence des eaux de l'Amazone sur le plateau continental brésilien permettent d'estimer des gammes inférieures et supérieures de flux d'éléments traces. Comme attendu les flux de métaux traces dérivés d'un temps de résidence de 12 jours donnent des flux plus élevés que les flux dérivés d'un temps de résidence de 21 jours. Les flux ainsi estimés (?) sont dans les ordres de grandeurs de ceux observés dans les plus grands fleuves du monde comme le Congo (Martin and Meybeck, 1979; Vieira et al., 2020) ou le Yantze en Chine (Ren et al., 2006). Cependant, il est à noter que les flux calculés dans cette étude sont basés sur des données acquises lors d'une période proche du haut débit (avril-mai), alors que les totaux mondiaux disponibles sont rapportés comme des flux annuels. Néanmoins, nos données fournissent une estimation utile des flux de l'estuaire de l'Amazone. Une future campagne dans l'estuaire de l'Amazone pendant la saison sèche, qui a été approuvée, permettra de compléter le tableau saisonnier complet.

6.7 Conclusion

Lors de cette étude, un ensemble de données unique a pu être acquis au cours de cinq campagnes différentes menées dans des contextes hydrographiques différents, au large de l'embouchure de l'Amazone. Les isotopes du radium à courtes périodes radioactives (^{223}Ra et ^{224}Ra) ont été analysés afin de déterminer le temps de résidence des eaux de l'Amazone sur le plateau continental Brésilien. Les âges apparents ainsi déterminés sont en relativement bon accord avec les âges déterminés à l'aide d'une simulation numérique à haute résolution basée sur le modèle océanique NEMO 3.6 suggérant ainsi que le Ra est un traceur conservatif (à l'exception de la désintégration radioactive) et que les hypothèses utilisées pour dériver les âges apparents de Ra sont ici vraisemblablement valables. Conjointement, les âges apparents calculés à partir des données Ra *in-situ* ont permis de valider le modèle.

Plus précisément, les résultats ici présentés suggèrent qu'il faut 9 à 14 jours pour que les eaux de l'Amazone atteignent le plateau continental de la Guyane française et entre 12 et 21 jours pour atteindre le bord du plateau brésilien (à l'est du fleuve Amazone). Il est alors

déduit une vitesse de transport de $\sim 26 \text{ cm s}^{-1}$ pour les eaux de l'Amazone s'écoulant vers le Nord-Ouest, en l'absence de rétroflexion. Cette méthode a le grand avantage de fournir une estimation intégrée incluant des données provenant de l'ensemble du plateau continental, alors que les mesures provenant des courantomètres sont très localisés dans le temps et l'espace. Cependant, ce jeu de données ne permet pas d'établir de relation claire entre le débit de l'Amazone et le temps de résidence des eaux de l'Amazone sur le plateau continental brésilien. De plus, la combinaison des informations obtenues à partir du ^{228}Ra avec les distributions d'éléments traces sur le plateau continental ont permis de déduire d'importants flux d'éléments traces le long du gradient de salinité.

Bibliographie

- Anderson, R., Bacon, M., Brewer, P., 1983. Removal of ^{230}Th and ^{231}Pa from the open ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 62, 7–23. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X83900675>, doi :10.1016/0012-821X(83)90067-5.
- Anilkumar, N., Pednekar, S.M., Sudhakar, M., 2007. Influence of ridges on hydrographic parameters in the Southwest Indian Ocean. *Marine Geophysical Researches* 28, 191–199. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s11001-007-9026-5>, doi :10.1007/s11001-007-9026-5.
- Annett, A.L., Henley, S.F., Van Beek, P., Souhaut, M., Ganeshram, R., Venables, H.J., Meredith, M.P., Geibert, W., 2013. Use of radium isotopes to estimate mixing rates and trace sediment inputs to surface waters in northern Marguerite Bay, Antarctic Peninsula. *Antarctic Science* 25, 445–456. URL : https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0954102012000892/type/journal_article, doi :10.1017/S0954102012000892.
- Ansorge, I., Lutjeharms, J., 2002. The hydrography and dynamics of the ocean environment of the Prince Edward Islands (Southern Ocean). *Journal of Marine Systems* 37, 107–127. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924796302001987>, doi :10.1016/S0924-7963(02)00198-7.
- Ansorge, I.J., Froneman, P.W., Pakhomov, E.A., Lutjeharms, J.R.E., Perissinotto, R., Van Ballegooyen, R.C., 1999. Physical-biological coupling in the waters surrounding the Prince Edward Islands (Southern Ocean). *Polar Biology* 21, 135–145. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s003000050344>, doi :10.1007/s003000050344.
- Ansorge, I.J., Lutjeharms, J.R.E., 2005. Direct observations of eddy turbulence at a ridge in the Southern Ocean : EDDY TURBULENCE IN THE SOUTHERN OCEAN. *Geophysical Research Letters* 32, n/a–n/a. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/2005GL022588>, doi :10.1029/2005GL022588.
- Ardyna, M., Lacour, L., Sergi, S., d'Ovidio, F., Sallée, J.B., Rembauville, M., Blain, S., Tagliabue, A., Schlitzer, R., Jeandel, C., Arrigo, K.R., Claustre, H., 2019. Hydrothermal vents trigger massive phytoplankton blooms in the Southern Ocean. *Nature Communications* 10, 2451. URL : <http://www.nature.com/articles/s41467-019-09973-6>, doi :10.1038/s41467-019-09973-6.
- Armijos, E., Crave, A., Espinoza, J.C., Filizola, N., Espinoza-Villar, R., Ayes, Fonseca, P., Fraizy, P., Gutierrez, O., Vauchel, P., Camenen, B., Martinez, J.M., Dos Santos, A., Santini, W., Cochonneau, G., Guyot, J.L., 2020. Rainfall control on Amazon sediment flux : synthesis from 20 years of monitoring. *Environmental Research Communications* 2, 051008. URL : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2515-7620/ab9003>, doi :10.1088/2515-7620/ab9003.

- Arvapalli, S.R., Bajish, C., Kurian P, J., 2022. Hydrographic observations in the rift valley of Southwest Indian Ridge from 63°E – 69°E. *Dynamics of Atmospheres and Oceans* 97, 101284. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0377026522000045>, doi :10.1016/j.dynatmoce.2022.101284.
- Baker, E.T., Edmonds, H.N., Michael, P.J., Bach, W., Dick, H.J.B., Snow, J.E., Walker, S.L., Banerjee, N.R., Langmuir, C.H., 2004. Hydrothermal venting in magma deserts : The ultraslow-spreading Gakkel and Southwest Indian Ridges : HYDROTHERMAL VENTING IN MAGMA DESERTS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 5. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/2004GC000712>, doi :10.1029/2004GC000712.
- Baklouti, M., Devenon, J.L., Bourret, A., Froidefond, J.M., Ternon, J.F., Fuda, J.L., 2007. New insights in the French Guiana continental shelf circulation and its relation to the North Brazil Current retroflexion. *Journal of Geophysical Research* 112, C02023. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/2006JC003520>, doi :10.1029/2006JC003520.
- Baudet, C., Bucciarelli, E., Sarthou, G., Boulart, C., Pelleter, E., Goddard-Dwyer, M., Whitby, H., Zhang, R., Obernosterer, I., González-Santana, D., Léon, M., Van Beek, P., Sanial, V., Jeandel, C., Vivier, F., Vorrath, M., Liao, W.H., Germain, Y., Planquette, H., . A hydrothermal plume on the SouthWest Indian Ridge revealed by a multi-proxy approach : impact on iron and manganese distributions (GEOTRACES GS02). *Marine Chemistry* .
- van Beek, P., Bourquin, M., Reyss, J.L., Souhaut, M., Charette, M., Jeandel, C., 2008. Radium isotopes to investigate the water mass pathways on the Kerguelen Plateau (Southern Ocean). *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography* 55, 622–637. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064508000155>, doi :10.1016/j.dsr2.2007.12.025.
- van Beek, P., Souhaut, M., Lansard, B., Bourquin, M., Reyss, J.L., von Ballmoos, P., Jean, P., 2013. LAFARA : a new underground laboratory in the French Pyrénées for ultra low-level gamma-ray spectrometry. *Journal of Environmental Radioactivity* 116, 152–158. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0265931X1200241X>, doi :10.1016/j.jenvrad.2012.10.002.
- van Beek, P., Souhaut, M., Reyss, J.L., 2010. Measuring the radium quartet (228Ra, 226Ra, 224Ra, 223Ra) in seawater samples using gamma spectrometry. *Journal of Environmental Radioactivity* 101, 521–529. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0265931X09002665>, doi :10.1016/j.jenvrad.2009.12.002.
- Bejannin, S., van Beek, P., Stieglitz, T., Souhaut, M., Tamborski, J., 2017. Combining airborne thermal infrared images and radium isotopes to study submarine groundwater discharge along the French Mediterranean coastline. *Journal of Hydrology : Regional Studies* 13, 72–90. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214581817300630>, doi :10.1016/j.ejrh.2017.08.001.
- Belkin, I.M., Gordon, A.L., 1996. Southern Ocean fronts from the Greenwich meridian to Tasmania. *Journal of Geophysical Research : Oceans* 101, 3675–3696. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/95JC02750>, doi :10.1029/95JC02750.

- Bernstein, R.E., Betzer, P.R., Feely, R.A., Byrne, R.H., Lamb, M.F., Michaels, A.F., 1987. Acantharian Fluxes and Strontium to Chlorinity Ratios in the North Pacific Ocean. *Science* 237, 1490–1494. URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/science.237.4821.1490>, doi :10.1126/science.237.4821.1490.
- Bernstein, R.E., Byrne, R.H., 2004. Acantharians and marine barite. *Marine Chemistry* 86, 45–50. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420303002214>, doi :10.1016/j.marchem.2003.12.003.
- Bernstein, R.E., Byrne, R.H., Betzer, P.R., Greco, A.M., 1992. Morphologies and transformations of celestite in seawater : The role of acantharians in strontium and barium geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 3273–3279. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016703792903042>, doi :10.1016/0016-7037(92)90304-2.
- Bernstein, R.E., Byrne, R.H., Schijf, J., 1998. Acantharians : a missing link in the oceanic biogeochemistry of barium. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers* 45, 491–505. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063797000952>, doi :10.1016/S0967-0637(97)00095-2.
- Bishop, J.K., Edmond, J.M., Ketten, D.R., Bacon, M.P., Silker, W.B., 1977. The chemistry, biology, and vertical flux of particulate matter from the upper 400 m of the equatorial Atlantic Ocean. *Deep Sea Research* 24, 511–548. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0146629177905264>, doi :10.1016/0146-6291(77)90526-4.
- Bishop, J.K., Ketten, D.R., Edmond, J.M., 1978. The chemistry, biology and vertical flux of particulate matter from the upper 400 m of the Cape Basin in the southeast Atlantic Ocean. *Deep Sea Research* 25, 1121–1161. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0146629178900103>, doi :10.1016/0146-6291(78)90010-3.
- Bishop, J.K.B., 1988. The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter. *Nature* 332, 341–343. URL : <https://www.nature.com/articles/332341a0>, doi :10.1038/332341a0.
- Blain, S., Capparos, J., Guéneuguès, A., Obernosterer, I., Oriol, L., 2014. Distributions and stoichiometry of dissolved nitrogen and phosphorus in the iron fertilized region near Kerguelen (Southern Ocean). preprint. *Biogeochemistry : Open Ocean*. URL : <https://bg.copernicus.org/preprints/11/9949/2014/bg-d-11-9949-2014.pdf>, doi :10.5194/bg-d-11-9949-2014.
- Blain, S., Quéguiner, B., Armand, L., Belviso, S., Bombled, B., Bopp, L., Bowie, A., Brunet, C., Brussaard, C., Carlotti, F., Christaki, U., Corbière, A., Durand, I., Ebersbach, F., Fuda, J.L., Garcia, N., Gerringa, L., Griffiths, B., Guigue, C., Guillerm, C., Jacquet, S., Jeandel, C., Laan, P., Lefèvre, D., Lo Monaco, C., Malits, A., Mosseri, J., Obernosterer, I., Park, Y.H., Picheral, M., Pondaven, P., Remenyi, T., Sandroni, V., Sarthou, G., Savoye, N., Scouarnec, L., Souhaut, M., Thuiller, D., Timmermans, K., Trull, T., Uitz, J., van Beek, P., Veldhuis, M., Vincent, D., Viollier, E., Vong, L., Wagener, T., 2007. Effect of natural

- iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean. *Nature* 446, 1070–1074. URL : <http://www.nature.com/articles/nature05700>, doi :10.1038/nature05700.
- Blain, S., Tréguer, P., Belviso, S., Bucciarelli, E., Denis, M., Desabre, S., Fiala, M., Martin Jézéquel, V., Le Fèvre, J., Mayzaud, P., Marty, J.C., Razouls, S., 2001. A biogeochemical study of the island mass effect in the context of the iron hypothesis : Kerguelen Islands, Southern Ocean. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers* 48, 163–187. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063700000479>, doi :10.1016/S0967-0637(00)00047-9.
- Bopp, L., Legendre, L., Monfray, P., 2002. La pompe à Carbone va t-elle se gripper ? *La Recherche* , 48–50.
- Boyd, P.W., Ellwood, M.J., 2010. The biogeochemical cycle of iron in the ocean. *Nature Geoscience* 3, 675–682. URL : <http://www.nature.com/articles/ngeo964>, doi :10.1038/ngeo964.
- Boyle, E.A., Chapnick, S.D., Shen, G.T., Bacon, M.P., 1986. Temporal variability of lead in the western North Atlantic. *Journal of Geophysical Research* 91, 8573. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/JC091iC07p08573>, doi :10.1029/JC091iC07p08573.
- Brewer, P.G., Sarmiento, J.L., Smethie, W.M., 1985. The Transient Tracers in the Ocean (TTO) program : The North Atlantic Study, 1981 ; The Tropical Atlantic Study, 1983. *Journal of Geophysical Research* 90, 6903. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/JC090iC04p06903>, doi :10.1029/JC090iC04p06903.
- Broecker, W., 1991. The Great Ocean Conveyor. *Oceanography* 4, 79–89. URL : <https://tos.org/oceanography/article/the-great-ocean-conveyor>, doi :10.5670/oceanog.1991.07.
- Broecker, W., 2010. The Great Ocean Conveyor : Discovering the Trigger for Abrupt Climate Change. Princeton University Press, Princeton. URL : <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9781400834716/html>, doi :10.1515/9781400834716.
- Broecker, W., Goddard, J., Sarmiento, J., 1976. The distribution of ²²⁶Ra in the Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 32, 220–235. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X76900637>, doi :10.1016/0012-821X(76)90063-7.
- Broecker, W., Kaufman, A., Ku, T.L., Chung, Y.C., Craig, H., 1970. Radium 226 measurements from the 1969 North Pacific Geosecs Station. *Journal of Geophysical Research* 75, 7682–7685. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/JC075i036p07682>, doi :10.1029/JC075i036p07682.
- Broecker, W., Peng, T.H., 1982. Tracers in the Sea. *Radiocarbon* 24, 125–159. URL : https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0033822200005221/type/journal_article, doi :10.1017/S0033822200005221.

- Broecker, W.S., Li, Y.H., Cromwell, J., 1967. Radium-226 and Radon-222 : Concentration in Atlantic and Pacific Oceans. *Science* 158, 1307–1310. URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/science.158.3806.1307>, doi :10.1126/science.158.3806.1307.
- de Broyer, C., Koubbi, P., 2016. Biogeographic Atlas of the Southern Ocean. Claude de Broyer and Philippe Koubbi (editors). 2015. Cambridge : Scientific Committee on Antarctic Research, xii + 498 p, illustrated, hardcover. ISBN 978-0-948277-2-3. \$80. *Polar Record* 52, 505–505. URL : https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0032247415000984/type/journal_article, doi :10.1017/S0032247415000984.
- Bruland, K.W., 1980. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters* 47, 176–198. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X80900357>, doi :10.1016/0012-821X(80)90035-7.
- Callède, J., Cochonneau, G., Alves, F.V., Guyot, J.L., Guimarães, V.S., De Oliveira, E., 2010. Les apports en eau de l'Amazone à l'Océan Atlantique. *Revue des sciences de l'eau* 23, 247–273. URL : <http://id.erudit.org/iderudit/044688ar>, doi :10.7202/044688ar.
- Campbell, A.C., Palmer, M.R., Klinkhammer, G.P., Bowers, T.S., Edmond, J.M., Lawrence, J.R., Casey, J.F., Thompson, G., Humphris, S., Rona, P., Karson, J.A., 1988. Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge. *Nature* 335, 514–519. URL : <http://www.nature.com/articles/335514a0>, doi :10.1038/335514a0.
- Cardinal, D., Savoye, N., Trull, T.W., André, L., Kopczynska, E.E., Dehairs, F., 2005. Variations of carbon remineralisation in the Southern Ocean illustrated by the Baxs proxy. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers* 52, 355–370. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063704002092>, doi :10.1016/j.dsr.2004.10.002.
- Chan, L., Drummond, D., Edmond, J., Grant, B., 1977. On the barium data from the Atlantic GEOSECS expedition. *Deep Sea Research* 24, 613–649. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0146629177905057>, doi :10.1016/0146-6291(77)90505-7.
- Chan, L., Edmond, J., Stallard, R., Broecker, W., Chung, Y., Weiss, R., Ku, T., 1976. Radium and barium at GEOSECS stations in the Atlantic and Pacific. *Earth and Planetary Science Letters* 32, 258–267. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X76900662>, doi :10.1016/0012-821X(76)90066-2.
- Charette, M.A., Dulaiova, H., Gonneea, M.E., Henderson, P.B., Moore, W.S., Scholten, J.C., Pham, M., 2012. GEOTRACES radium isotopes interlaboratory comparison experiment : Radium Intercomparison. *Limnology and Oceanography : Methods* 10, 451–463. URL : <http://doi.wiley.com/10.4319/lom.2012.10.451>, doi :10.4319/lom.2012.10.451.
- Charette, M.A., Gonneea, M.E., Morris, P.J., Statham, P., Fones, G., Planquette, H., Salter, I., Garabato, A.N., 2007. Radium isotopes as tracers of iron sources fueling a Southern Ocean phytoplankton bloom. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography* 54, 100–110. URL : <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.08.001>, doi :10.1016/j.dsr2.2006.08.001.

- nography 54, 1989–1998. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064507001531>, doi :10.1016/j.dsr2.2007.06.003.
- 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., 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. URL : <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsta.2016.0076>, doi :10.1098/rsta.2016.0076.
- Charette, M.A., Moran, S., 1999. Rates of particle scavenging and particulate organic carbon export estimated using ^{234}Th as a tracer in the subtropical and equatorial Atlantic Ocean. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography* 46, 885–906. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064599000065>, doi :10.1016/S0967-0645(99)00006-5.
- Charette, M.A., Morris, P.J., Henderson, P.B., Moore, W.S., 2015. Radium isotope distributions during the US GEOTRACES North Atlantic cruises. *Marine Chemistry* 177, 184–195. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420315000031>, doi :10.1016/j.marchem.2015.01.001.
- Chase, Z., Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., Kubik, P.W., 2002. The influence of particle composition and particle flux on scavenging of Th, Pa and Be in the ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 204, 215–229. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X02009846>, doi :10.1016/S0012-821X(02)00984-6.
- Chever, F., Sarthou, G., Bucciarelli, E., Blain, S., Bowie, A.R., 2010. An iron budget during the natural iron fertilisation experiment KEOPS (Kerguelen Islands, Southern Ocean). *Biogeosciences* 7, 455–468. URL : <https://bg.copernicus.org/articles/7/455/2010/>, doi :10.5194/bg-7-455-2010.
- Chow, T.J., Goldberg, E., 1960. On the marine geochemistry of barium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 20, 192–198. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016703760900739>, doi :10.1016/0016-7037(60)90073-9.
- Christaki, U., Lefèvre, D., Georges, C., Colombet, J., Catala, P., Courties, C., Sime-Ngando, T., Blain, S., Obernosterer, I., 2014. Microbial food web dynamics during spring phytoplankton blooms in the naturally iron-fertilized Kerguelen area (Southern Ocean). *Biogeosciences* 11, 6739–6753. URL : <https://bg.copernicus.org/articles/11/6739/2014/>, doi :10.5194/bg-11-6739-2014.
- Chung, Y., 1987. ^{226}Ra in the western Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 85, 11–27. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X87900173>, doi :10.1016/0012-821X(87)90017-3.

- Chung, Y., Craig, H., 1980. ^{226}Ra in the Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 49, 267–292. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X80900722>, doi :10.1016/0012-821X(80)90072-2.
- Chung, Y.C., 1974. Radium-226 and Ra-Ba relationships in Antarctic and Pacific waters. *Earth and Planetary Science Letters* 23, 125–135. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X74900399>, doi :10.1016/0012-821X(74)90039-9.
- Church, J.A., Clark, P.U., Cazenave, A., Gregory, J.A., Jevrejeva, S., Levermann, A., Merrifield, M., Milne, A., Nerem, R., Nunn, P., Payne, A., 2013. Sea level change. *Climate changes* , 580.
- Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J.G., Chhabra, A., Desfries, R., Galloway, J., Heimann, M., Jones, C., Le Quéré, C., Myneni, R., Piao, S., Thornton, P., 2013. Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In : *Climate Change 2013 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press. .
- Closset, I., Lasbleiz, M., Leblanc, K., Quéguiner, B., Cavagna, A.J., Elskens, M., Navez, J., Cardinal, D., 2014. Seasonal evolution of net and regenerated silica production around a natural Fe-fertilized area in the Southern Ocean estimated with Si isotopic approaches. *Biogeosciences* 11, 5827–5846. URL : <https://bg.copernicus.org/articles/11/5827/2014/>, doi :10.5194/bg-11-5827-2014.
- Cochran, J.K., 1982. The oceanic chemistry of the U- and Th-series nuclides.
- Cochran, J.K., Krishnaswami, S., 1980. Radium, thorium, uranium, and ^{210}Pb in deep-sea sediments and sediment pore waters from the North Equatorial Pacific. *American Journal of Science* 280, 849–889. URL : <https://ajs.scholasticahq.com/article/60132>, doi :10.2475/ajs.280.9.849.
- Coles, V., Brooks, M.T., Hopkins, J., Stukel, M.R., Yager, P.L., Hood, R.R., 2013. The pathways and properties of the Amazon River Plume in the tropical North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res. Oceans* , 20doi :0.1002/2013JC008981.
- Collier, R., Edmond, J., 1984. The trace element geochemistry of marine biogenic particulate matter. *Progress in Oceanography* 13, 113–199. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0079661184900089>, doi :10.1016/0079-6611(84)90008-9.
- Corliss, J.B., Dymond, J., Gordon, L.I., Edmond, J.M., Von Herzen, R.P., Ballard, R.D., Green, K., Williams, D., Bainbridge, A., Crane, K., Van Andel, T.H., 1979. Submarine Thermal Springs on the Galápagos Rift. *Science* 203, 1073–1083. URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/science.203.4385.1073>, doi :10.1126/science.203.4385.1073.
- Craig, H., Turekian, K., 1976. The GEOSECS Program : 1973–1976. *Earth and Planetary Science Letters* 32, 217–219. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X76900625>, doi :10.1016/0012-821X(76)90062-5.

- Deacon, G., 1982. Physical and biological zonation in the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 29, 1–15. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0198014982900589>, doi :10.1016/0198-0149(82)90058-9.
- Dehairs, F., Chesselet, R., Jedwab, J., 1980. Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 49, 528–550. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X80900941>, doi :10.1016/0012-821X(80)90094-1.
- Dehairs, F., Goeyens, L., Stroobants, N., Bernard, P., Goyet, C., Poisson, A., Chesselet, R., 1990. On suspended barite and the oxygen minimum in the Southern Ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 4, 85–102. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/GB004i001p00085>, doi :10.1029/GB004i001p00085.
- Dehairs, F., Shopova, D., Ober, S., Veth, C., Goeyens, L., 1997. Particulate barium stocks and oxygen consumption in the Southern Ocean mesopelagic water column during spring and early summer : relationship with export production. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography* 44, 497–516. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064596000720>, doi :10.1016/S0967-0645(96)00072-0.
- Dehairs, F., Stroobants, N., Goeyens, L., 1991. Suspended barite as a tracer of biological activity in the Southern Ocean. *Marine Chemistry* 35, 399–410. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420309900329>, doi :10.1016/S0304-4203(09)90032-9.
- Denman, K., Brasseur, G., Chidthaisong, A., Ciais, P., Cox, P., Dickinson, R., Hauglustaine, D., Heinze, C., Holland, E., Jacob, D., Lohmann, U., Ramachandran, S., Da Silva Diais, P., Wofsy, S., Zhang, X., 2007. Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. In *Climate Change 2007 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press. .
- Dimova, N., Dulaiova, H., Kim, G., Burnett, W., 2008. Uncertainties in the preparation of ²²⁴Ra Mn fiber standards. *Marine Chemistry* 109, 220–225. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420307001636>, doi :10.1016/j.marchem.2007.06.016.
- Donohue, K.A., Tracey, K.L., Watts, D.R., Chidichimo, M.P., Chereskin, T.K., 2016. Mean Antarctic Circumpolar Current transport measured in Drake Passage. *Geophysical Research Letters* 43. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/2016GL070319>, doi :10.1002/2016GL070319.
- Dulaiova, H., Ardelan, M.V., Henderson, P.B., Charette, M.A., 2009. Shelf-derived iron inputs drive biological productivity in the southern Drake Passage : SHELF-DERIVED IRON IN THE DRAKE PASSAGE. *Global Biogeochemical Cycles* 23, n/a–n/a. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/2008GB003406>, doi :10.1029/2008GB003406.

- Dulaiova, H., Sims, K.W.W., Charette, M.A., Prytulak, J., Blusztajn, J.S., 2013. A new method for the determination of low-level actinium-227 in geological samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 296, 279–283. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s10967-012-2140-0>, doi :10.1007/s10967-012-2140-0.
- Duncombe Rae, C.M., 1989. Physical and chemical marine environment of the Prince Edward Islands (Southern Ocean) during April/May 1987. *South African Journal of Marine Science* 8, 301–311. URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.2989/02577618909504569>, doi :10.2989/02577618909504569.
- Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., 1992. Barium in Deep-Sea Sediment : A Geochemical Proxy for Paleoproductivity. *Paleoceanography* 7, 163–181. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/92PA00181>, doi :10.1029/92PA00181.
- Edmond, J., Measures, C., McDuff, R., Chan, L., Collier, R., Grant, B., Gordon, L., Corliss, J., 1979. Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean : The Galapagos data. *Earth and Planetary Science Letters* 46, 1–18. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X7990061X>, doi :10.1016/0012-821X(79)90061-X.
- Edmond, J.M., Von Damm, K.L., McDuff, R.E., Measures, C.I., 1982. Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal. *Nature* 297, 187–191. URL : <http://www.nature.com/articles/297187a0>, doi :10.1038/297187a0.
- Elderfield, H., Greaves, M.J., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature* 296, 214–219. URL : <https://www.nature.com/articles/296214a0>, doi :10.1038/296214a0.
- Elsinger, R.J., Moore, W.S., 1980. 226Ra behavior in the Pee Dee River-Winyah Bay estuary. *Earth and Planetary Science Letters* 48, 239–249. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X80901879>, doi :10.1016/0012-821X(80)90187-9.
- Eric, H., 2001. MD 121 / SWIFT cruise, Marion Dufresne R/V URL : <https://campagnes.flotteoceanographique.fr/campagnes/1200030/>, doi :10.17600/1200030. publisher : Sismar.
- Falkner, K., Macdonald, R.W., Carmack, E.C., Weingartner, T., 2013. The Potential of Barium as a Tracer of Arctic Water Masses, in : Johannessen, O.M., Muench, R.D., Overland, J.E. (Eds.), *Geophysical Monograph Series*. American Geophysical Union, Washington, D. C., pp. 63–76. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/GM085p0063>, doi :10.1029/GM085p0063.
- Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., Hammerschmidt, C.R., 2007. Marine Biogeochemical Cycling of Mercury. *Chemical Reviews* 107, 641–662. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr050353m>, doi :10.1021/cr050353m.
- Foster, D.A., Staubwasser, M., Henderson, G.M., 2004. 226Ra and Ba concentrations in the Ross Sea measured with multicollector ICP mass spectrometry. *Marine Chemistry* 87, 59–71. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420304000520>, doi :10.1016/j.marchem.2004.02.003.

- Francois, R., Honjo, S., Manganini, S.J., Ravizza, G.E., 1995. Biogenic barium fluxes to the deep sea : Implications for paleoproductivity reconstruction. *Global Biogeochemical Cycles* 9, 289–303. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/95GB00021>, doi :10.1029/95GB00021.
- Frank, M., 2002. RADIOGENIC ISOTOPES : TRACERS OF PAST OCEAN CIRCULATION AND EROSIONAL INPUT : RADIOGENIC ISOTOPES. *Reviews of Geophysics* 40, 1–1–1–38. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/2000RG000094>, doi :10.1029/2000RG000094.
- Friedlingstein, P., Jones, M.W., O'Sullivan, M., Andrew, R.M., Bakker, D.C.E., Hauck, J., Le Quéré, C., Peters, G.P., Peters, W., Pongratz, J., Sitch, S., Canadell, J.G., Ciais, P., Jackson, R.B., Alin, S.R., Anthoni, P., Bates, N.R., Becker, M., Bellouin, N., Bopp, L., Chau, T.T.T., Chevallier, F., Chini, L.P., Cronin, M., Currie, K.I., Decharme, B., Djeutchouang, L.M., Dou, X., Evans, W., Feely, R.A., Feng, L., Gasser, T., Gilfillan, D., Gkritzalis, T., Grassi, G., Gregor, L., Gruber, N., Gürses, , Harris, I., Houghton, R.A., Hurtt, G.C., Iida, Y., Ilyina, T., Luijkx, I.T., Jain, A., Jones, S.D., Kato, E., Kennedy, D., Klein Goldewijk, K., Knauer, J., Korsbakken, J.I., Körtzinger, A., Landschützer, P., Lauvset, S.K., Lefèvre, N., Lienert, S., Liu, J., Marland, G., McGuire, P.C., Melton, J.R., Munro, D.R., Nabel, J.E.M.S., Nakaoka, S.I., Niwa, Y., Ono, T., Pierrot, D., Poulter, B., Rehder, G., Resplandy, L., Robertson, E., Rödenbeck, C., Rosan, T.M., Schwinger, J., Schwingshackl, C., Séférian, R., Sutton, A.J., Sweeney, C., Tanhua, T., Tans, P.P., Tian, H., Tilbrook, B., Tubiello, F., Van Der Werf, G.R., Vuichard, N., Wada, C., Wanninkhof, R., Watson, A.J., Willis, D., Wiltshire, A.J., Yuan, W., Yue, C., Yue, X., Zaehle, S., Zeng, J., 2022. Global Carbon Budget 2021. *Earth System Science Data* 14, 1917–2005. URL : <https://essd.copernicus.org/articles/14/1917/2022/>, doi :10.5194/essd-14-1917-2022.
- Ganachaud, A., 2003. Large-scale mass transports, water mass formation, and diffusivities estimated from World Ocean Circulation Experiment (WOCE) hydrographic data. *Journal of Geophysical Research : Oceans* 108, 2002JC001565. URL : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2002JC001565>, doi :10.1029/2002JC001565.
- Ganeshram, R.S., François, R., Commeau, J., Brown-Leger, S.L., 2003. An experimental investigation of barite formation in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 2599–2605. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703703001649>, doi :10.1016/S0016-7037(03)00164-9.
- Garcia-Orellana, J., Rodellas, V., Tamborski, J., Diego-Feliu, M., van Beek, P., Weinstein, Y., Charette, M., Alorda-Kleinglass, A., Michael, H., Stieglitz, T., Scholten, J., 2021. Radium isotopes as submarine groundwater discharge (SGD) tracers : Review and recommendations. *Earth-Science Reviews* 220, 103681. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012825221001823>, doi :10.1016/j.earscirev.2021.103681.
- Geibert, W., Charette, M., Kim, G., Moore, W.S., Street, J., Young, M., Paytan, A., 2008. The release of dissolved actinium to the ocean : A global comparison of different end-members. *Marine Chemistry* 109, 409–420. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420307001697>, doi :10.1016/j.marchem.2007.07.005.

- Geibert, W., Rutgers van der Loeff, M., Hanfland, C., Dauelsberg, H.J., 2002. Actinium-227 as a deep-sea tracer : sources, distribution and applications. *Earth and Planetary Science Letters* 198, 147–165. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X02005125>, doi :10.1016/S0012-821X(02)00512-5.
- Geibert, W., Vöge, I., 2008. Progress in the determination of ²²⁷Ac in sea water. *Marine Chemistry* 109, 238–249. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420307001892>, doi :10.1016/j.marchem.2007.07.012.
- German, C., Campbell, A., Edmond, J., 1991a. Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge : Modification of trace element dissolved fluxes. *Earth and Planetary Science Letters* 107, 101–114. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X9190047L>, doi :10.1016/0012-821X(91)90047-L.
- German, C., Fler, A., Bacon, M., Edmond, J., 1991b. Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge : radionuclide distributions. *Earth and Planetary Science Letters* 105, 170–181. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X91901285>, doi :10.1016/0012-821X(91)90128-5.
- German, C., Von Damm, K., 2003. Hydrothermal Processes, in : *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 181–222. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B0080437516061090>, doi :10.1016/B0-08-043751-6/06109-0.
- German, C.R., Baker, E.T., Mevel, C., Tamaki, K., The Fuji Science Team, 1998. Hydrothermal activity along the southwest Indian ridge. *Nature* 395, 490–493. URL : <https://www.nature.com/articles/26730>, doi :10.1038/26730.
- German, C.R., Klinkhammer, G.P., Edmond, J.M., Mura, A., Elderfield, H., 1990. Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean. *Nature* 345, 516–518. URL : <https://www.nature.com/articles/345516a0>, doi :10.1038/345516a0.
- Geyer, R.W., Beardsley, R.C., Lentz, S.J., Candela, J., Limeburner, R., Johns, W.E., Castro, B.M., Dias Soares, I., 1996. Physical oceanography of the Amazon shelf. *Continental Shelf Research* 16, 575–616. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0278434395000518>, doi :10.1016/0278-4343(95)00051-8.
- Gibs, R.J., 1972. Water Chemistry of the Amazon River. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36, 1061–1066. doi :10.1016/0016-7037(72)90021-X.
- Giffin, C., Kaufman, A., Broecker, W., 1963. Delayed coincidence counter for the assay of actinon and thoron. *Journal of Geophysical Research* 68, 1749–1757. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/JZ068i006p01749>, doi :10.1029/JZ068i006p01749.
- Graham, R.M., De Boer, A.M., Van Sebille, E., Kohfeld, K.E., Schlosser, C., 2015. Inferring source regions and supply mechanisms of iron in the Southern Ocean from satellite chlorophyll data. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers* 104, 9–25. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096706371500103X>, doi :10.1016/j.dsr.2015.05.007.

- Grenier, M., Garcia-Solsona, E., Lemaitre, N., Trull, T.W., Bouvier, V., Nonnotte, P., Van Beek, P., Souhaut, M., Lacan, F., 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. *Frontiers in Marine Science* 5, 426. URL : <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmars.2018.00426/full>, doi :10.3389/fmars.2018.00426.
- Grodsky, S.A., Reul, N., Lagerloef, G., Reverdin, G., Carton, J.A., Chapron, B., Quilfen, Y., Kudryavtsev, V.N., Kao, H.Y., 2012. Haline hurricane wake in the Amazon/Orinoco plume : AQUARIUS/SACD and SMOS observations. *American Geophysical Union* , 9doi :10.1029/2012GL053335.
- Gruber, N., Clement, D., Carter, B.R., Feely, R.A., Van Heuven, S., Hoppema, M., Ishii, M., Key, R.M., Kozyr, A., Lauvset, S.K., Lo Monaco, C., Mathis, J.T., Murata, A., Olsen, A., Perez, F.F., Sabine, C.L., Tanhua, T., Wanninkhof, R., 2019. The oceanic sink for anthropogenic CO₂ from 1994 to 2007. *Science* 363, 1193–1199. URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aau5153>, doi :10.1126/science.aau5153.
- Gruber, N., Gloor, M., Mikaloff Fletcher, S.E., Doney, S.C., Dutkiewicz, S., Follows, M.J., Gerber, M., Jacobson, A.R., Joos, F., Lindsay, K., Menemenlis, D., Mouchet, A., Müller, S.A., Sarmiento, J.L., Takahashi, T., 2009. Oceanic sources, sinks, and transport of atmospheric CO₂ : OCEANIC SOURCES, SINKS AND TRANSPORT OF CO₂. *Global Biogeochemical Cycles* 23, n/a–n/a. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/2008GB003349>, doi :10.1029/2008GB003349.
- Hamelin, B., Ferrand, J., Alleman, L., Nicolas, E., Veron, A., 1997. Isotopic evidence of pollutant lead transport from North America to the subtropical North Atlantic gyre. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 4423–4428. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703797002421>, doi :10.1016/S0016-7037(97)00242-1.
- Hanfland, C., 2002. Radium-226 and Radium-228 in the Atlantic Sector of the Southern Ocean. Ph.D. thesis. Alfred Wegener Institute. Bremerhaven Allemagne.
- Henderson, P.B., Morris, P.J., Moore, W.S., Charette, M.A., 2013. Methodological advances for measuring low-level radium isotopes in seawater. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 296, 357–362. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s10967-012-2047-9>, doi :10.1007/s10967-012-2047-9.
- Henley, S.F., Cavan, E.L., Fawcett, S.E., Kerr, R., Monteiro, T., Sherrell, R.M., Bowie, A.R., Boyd, P.W., Barnes, D.K.A., Schloss, I.R., Marshall, T., Flynn, R., Smith, S., 2020. Changing Biogeochemistry of the Southern Ocean and Its Ecosystem Implications. *Frontiers in Marine Science* 7, 581. URL : <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmars.2020.00581/full>, doi :10.3389/fmars.2020.00581.
- Hoppema, M., Dehairs, F., Navez, J., Monnin, C., Jeandel, C., Fahrbach, E., De Baar, H., 2010. Distribution of barium in the Weddell Gyre : Impact of circulation and biogeochemical processes. *Marine Chemistry* 122, 118–129. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420310000885>, doi :10.1016/j.marchem.2010.07.005.

- Hsieh, Y.T., Geibert, W., Woodward, E.M.S., Wyatt, N.J., Lohan, M.C., Achterberg, E.P., Henderson, G.M., 2020. Radium-228-derived ocean mixing and trace element inputs in the South Atlantic. preprint. Biogeochemistry : Stable Isotopes & Other Tracers. URL : <https://bg.copernicus.org/preprints/bg-2020-377/bg-2020-377.pdf>, doi :10.5194/bg-2020-377.
- Hu, C., Montgomery, E., Schmitt, R., Mullerkarger, F., 2004. The dispersal of the Amazon and Orinoco River water in the tropical Atlantic and Caribbean Sea : Observation from space and S-PALACE floats. Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography 51, 1151–1171. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064504001055>, doi :10.1016/S0967-0645(04)00105-5.
- Humphris, S.E., Zierenberg, R.A., Mullineaux, L.S., Thomson, R.E. (Eds.), 1995. Seafloor Hydrothermal Systems : Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions : Humphris/Seafloor Hydrothermal Systems : Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions. Geophysical Monograph Series, American Geophysical Union, Washington, D. C. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/GM091>, doi :10.1029/GM091.
- [HYBAM], 2020. Contrôles géodynamique, hydrologique et biogéochimique de l'érosion/altération et des transferts de matière dans les bassins de l'Amazone, de l'Orénoque et du Congo (Available at <http://www.ore-hybam.org>).
- Ibáñez, J.S.P., Araujo, M., Lefèvre, N., 2016. The overlooked tropical oceanic CO₂ sink : Overlooked Tropical Oceanic CO₂ Sink. Geophysical Research Letters 43, 3804–3812. URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/2016GL068020>, doi :10.1002/2016GL068020.
- Inoue, M., Hanaki, S., Kameyama, H., Kumamoto, Y., Nagao, S., 2022. Unique current connecting Southern and Indian Oceans identified from radium distributions. Scientific Reports 12, 1781. URL : <https://www.nature.com/articles/s41598-022-05928-y>, doi :10.1038/s41598-022-05928-y.
- IPCC, 2022. The Ocean and Cryosphere in a Changing Climate : Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. 1 ed., Cambridge University Press. URL : <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/9781009157964/type/book>, doi :10.1017/9781009157964.
- Jacquet, S., Dehairs, F., Cardinal, D., Navez, J., Delille, B., 2005. Barium distribution across the Southern Ocean frontal system in the Crozet–Kerguelen Basin. Marine Chemistry 95, 149–162. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420304002464>, doi :10.1016/j.marchem.2004.09.002.
- Jacquet, S., Dehairs, F., Elskens, M., Savoye, N., Cardinal, D., 2007a. Barium cycling along WOCE SR3 line in the Southern Ocean. Marine Chemistry 106, 33–45. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420306001137>, doi :10.1016/j.marchem.2006.06.007.
- Jacquet, S., Dehairs, F., Savoye, N., Obernosterer, I., Christaki, U., Monnin, C., Cardinal, D., 2008. Mesopelagic organic carbon remineralization in the Kerguelen Plateau region tracked by biogenic particulate Ba. Deep Sea Research Part II : Topical Studies in

- Oceanography 55, 868–879. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096706450800026X>, doi :10.1016/j.dsr2.2007.12.038.
- Jacquet, S.H.M., 2004. A high resolution transect of dissolved barium in the Southern Ocean. *Geophysical Research Letters* 31, L14301. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/2004GL020016>, doi :10.1029/2004GL020016.
- Jacquet, S.H.M., Henjes, J., Dehairs, F., Worobiec, A., Savoye, N., Cardinal, D., 2007b. Particulate Ba-barite and acantharians in the Southern Ocean during the European Iron Fertilization Experiment (EIFEX) : Ba_{xs}, BARITE, AND ACANTHARIANS. *Journal of Geophysical Research : Biogeosciences* 112, n/a–n/a. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/2006JG000394>, doi :10.1029/2006JG000394.
- Jeandel, C., Dupré, B., Lebaron, G., Monnin, C., Minster, J.F., 1996. Longitudinal distributions of dissolved barium, silica and alkalinity in the western and southern Indian Ocean. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers* 43, 1–31. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0967063795000984>, doi :10.1016/0967-0637(95)00098-4.
- Jeandel, C., Planquette, H., 2021. SWINGS Cruise Report. MD229. N/O Marion-Dufresne. Jan 11th-March 8th 2021. CNRS. URL : <https://archimer.ifremer.fr/doc/00728/83989/>, doi :10.13155/83989. medium : pdf.
- Jenkins, W.J., Edmond, J.M., Corliss, J.B., 1978. Excess ³He and ⁴He in Galapagos submarine hydrothermal waters. *Nature* 272, 156–158. URL : <https://www.nature.com/articles/272156a0>, doi :10.1038/272156a0.
- Johns, W.E., Lee, T.N., Beardsley, R.C., Candela, J., Limeburner, R., Castro, B., 1998. Annual Cycle and Variability of the North Brazil Current , 26.
- Johns, W.E., Lee, T.N., Schott, F.A., Zantopp, R.J., Evans, R.H., 1990. The North Brazil Current retroflexion : Seasonal structure and eddy variability. *Journal of Geophysical Research* 95, 22103. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/JC095iC12p22103>, doi :10.1029/JC095iC12p22103.
- Jones, E.M., Bakker, D.C., Venables, H.J., Watson, A.J., 2012. Dynamic seasonal cycling of inorganic carbon downstream of South Georgia, Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography* 59-60, 25–35. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064511001913>, doi :10.1016/j.dsr2.2011.08.001.
- Kadko, D., 1996. Radioisotopic studies of submarine hydrothermal vents. *Reviews of Geophysics* 34, 349–366. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/96RG01762>, doi :10.1029/96RG01762.
- Kadko, D., Butterfield, D.A., 1998. The relationship of hydrothermal fluid composition and crustal residence time to maturity of vent fields on the Juan de Fuca Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1521–1533. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001670379800088X>, doi :10.1016/S0016-7037(98)00088-X.

- Kadko, D., Gronvold, K., Butterfield, D., 2007. Application of radium isotopes to determine crustal residence times of hydrothermal fluids from two sites on the Reykjanes Peninsula, Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 6019–6029. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703707005315>, doi :10.1016/j.gca.2007.09.018.
- Kadko, D., Moore, W., 1988. Radiochemical constraints on the crustal residence time of submarine hydrothermal fluids : Endeavour Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 659–668. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016703788903286>, doi :10.1016/0016-7037(88)90328-6.
- Kaufman, A., Trier, R.M., Broecker, W.S., Feely, H.W., 1973. Distribution of ^{228}Ra in the world ocean. *Journal of Geophysical Research* 78, 8827–8848. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/JC078i036p08827>, doi :10.1029/JC078i036p08827.
- Key, R., Brewer, R., Stockwell, J., Guinasso, N., Schink, D., 1979a. Some improved techniques for measuring radon and radium in marine sediments and in seawater. *Marine Chemistry* 7, 251–264. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304420379900422>, doi :10.1016/0304-4203(79)90042-2.
- Key, R., Guinasso, N., Schink, D., 1979b. Emanation of radon-222 from marine sediments. *Marine Chemistry* 7, 221–250. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304420379900410>, doi :10.1016/0304-4203(79)90041-0.
- Key, R.M., Stallard, R.F., Moore, W.S., Sarmiento, J.L., 1985. Distribution and flux of ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Amazon River estuary. *Journal of Geophysical Research* 90, 6995. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/JC090iC04p06995>, doi :10.1029/JC090iC04p06995.
- Kim, G., Ryu, J.W., Yang, H.S., Yun, S.T., 2005. Submarine groundwater discharge (SGD) into the Yellow Sea revealed by ^{228}Ra and ^{226}Ra isotopes : Implications for global silicate fluxes. *Earth and Planetary Science Letters* 237, 156–166. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X05003754>, doi :10.1016/j.epsl.2005.06.011.
- Kineke, G., Sternberg, R., Trowbridge, J., Geyer, W., 1996. Fluid-mud processes on the Amazon continental shelf. *Continental Shelf Research* 16, 667–696. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/027843439500050X>, doi :10.1016/0278-4343(95)00050-X.
- Kipp, L.E., Charette, M.A., Hammond, D.E., Moore, W.S., 2015. Hydrothermal vents : A previously unrecognized source of actinium-227 to the deep ocean. *Marine Chemistry* 177, 583–590. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420315300402>, doi :10.1016/j.marchem.2015.09.002.
- Kipp, L.E., Charette, M.A., Moore, W.S., Henderson, P.B., Rigor, I.G., 2018a. Increased fluxes of shelf-derived materials to the central Arctic Ocean. *Science Advances* 4, eaao1302. URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.aao1302>, doi :10.1126/sciadv.aao1302.
- Kipp, L.E., Sanial, V., Henderson, P.B., van Beek, P., Reyss, J.L., Hammond, D.E., Moore, W.S., Charette, M.A., 2018b. Radium isotopes as tracers of hydrothermal inputs and

- neutrally buoyant plume dynamics in the deep ocean. *Marine Chemistry* 201, 51–65. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420316302419>, doi :10.1016/j.marchem.2017.06.011.
- Knauss, K.G., Ku, T.L., Moore, W.S., 1978. Radium and thorium isotopes in the surface waters of the East Pacific and coastal Southern California. *Earth and Planetary Science Letters* 39, 235–249. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X78901991>, doi :10.1016/0012-821X(78)90199-1.
- Koch-Larrouy, A., Atmadipoera, A., van Beek, P., Madec, G., Aucan, J., Lyard, F., Grellet, J., Souhaut, M., 2015. Estimates of tidal mixing in the Indonesian archipelago from multidisciplinary INDOMIX in-situ data. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers* 106, 136–153. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063715001648>, doi :10.1016/j.dsr.2015.09.007.
- Ku, T., Huh, C., Chen, P., 1980. Meridional distribution of ^{226}Ra in the eastern Pacific along GEOSECS cruise tracks. *Earth and Planetary Science Letters* 49, 293–308. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X80900734>, doi :10.1016/0012-821X(80)90073-4.
- Ku, T.L., Li, Y.H., Mathieu, G.G., Wong, H.K., 1970. Radium in the Indian-Antarctic Ocean south of Australia. *Journal of Geophysical Research* 75, 5286–5292. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/JC075i027p05286>, doi :10.1029/JC075i027p05286.
- Ku, T.L., Lin, M.C., 1976. ^{226}Ra distribution in the Antarctic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 32, 236–248. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X76900649>, doi :10.1016/0012-821X(76)90064-9.
- Ku, T.L., Mathieu, G.G., Knauss, K.G., 1977. Uranium in open ocean : concentration and isotopic composition. *Deep Sea Research* 24, 1005–1017. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0146629177905719>, doi :10.1016/0146-6291(77)90571-9.
- Kuehl, S.A., DeMaster, D.J., Nittrouer, C.A., 1986. Nature of sediment accumulation on the Amazon continental shelf. *Continental Shelf Research* 6, 209–225. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0278434386900610>, doi :10.1016/0278-4343(86)90061-0.
- Lamont, T., Toolsee, T., 2022. Spatial and Seasonal Variations of the Island Mass Effect at the Sub-Antarctic Prince Edward Islands Archipelago. *Remote Sensing* 14, 2140. URL : <https://www.mdpi.com/2072-4292/14/9/2140>, doi :10.3390/rs14092140.
- Le Roy, E., van Beek, P., Lacan, F., Souhaut, M., Sanial, V., Charette, M.A., Henderson, P.B., Deng, F., 2023. The distribution of ^{227}Ac along the GA01 section in the North Atlantic. *Marine Chemistry* 248, 104207. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420323000038>, doi :10.1016/j.marchem.2023.104207.
- Le Roy, E., Sanial, V., Charette, M.A., van Beek, P., Lacan, F., Jacquet, S.H.M., Henderson, P.B., Souhaut, M., García-Ibáñez, M.I., Jeandel, C., Pérez, F.F., Sarthou, G., 2018. The

- 226Ra–Ba relationship in the North Atlantic during GEOTRACES-GA01. *Biogeosciences* 15, 3027–3048. URL : <https://bg.copernicus.org/articles/15/3027/2018/>, doi :10.5194/bg-15-3027-2018.
- Le Roy, E., Sanial, V., Lacan, F., van Beek, P., Souhaut, M., Charette, M.A., Henderson, P.B., 2019. Insight into the measurement of dissolved ^{227}Ac in seawater using radium delayed coincidence counter. *Marine Chemistry* 212, 64–73. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420318302536>, doi :10.1016/j.marchem.2019.04.002.
- Lea, D., Boyle, E., 1989. Barium content of benthic foraminifera controlled by bottom-water composition. *Nature* 338, 751–753. URL : <https://www.nature.com/articles/338751a0>, doi :10.1038/338751a0.
- Lea, D.W., Boyle, E.A., 1990. Foraminiferal reconstruction of barium distributions in water masses of the glacial oceans. *Paleoceanography* 5, 719–742. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/PA005i005p00719>, doi :10.1029/PA005i005p00719.
- Lefèvre, N., Diverrés, D., Gallois, F., 2010. Origin of CO_2 undersaturation in the western tropical Atlantic. *Tellus B : Chemical and Physical Meteorology* 62, 595–607. URL : <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1111/j.1600-0889.2010.00475.x>, doi :10.1111/j.1600-0889.2010.00475.x.
- Lemaitre, N., de Souza, G.F., Archer, C., Wang, R.M., Planquette, H., Sarthou, G., Vance, D., 2020. Pervasive sources of isotopically light zinc in the North Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 539, 116216. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X2030159X>, doi :10.1016/j.epsl.2020.116216.
- Lentz, S.J., 1995. The Amazon River Plume during AMASSEDs : Subtidal current variability and the importance of wind forcing. *Journal of Geophysical Research* 100, 2377–2390. doi :10.1029/94JC00343.
- Levier, M., Roy-Barman, M., Colin, C., Dapoigny, A., 2021. Determination of low level of actinium 227 in seawater and freshwater by isotope dilution and mass spectrometry. *Marine Chemistry* 233, 103986. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420321000712>, doi :10.1016/j.marchem.2021.103986.
- Li, Y., Ku, T., Mathieu, G., Wolgemuth, K., 1973. Barium in the Antarctic Ocean and implications regarding the marine geochemistry of Ba and ^{226}Ra . *Earth and Planetary Science Letters* 19, 352–358. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X7390085X>, doi :10.1016/0012-821X(73)90085-X.
- Li, Y.H., Chan, L.H., 1979. Desorption of Ba and ^{226}Ra from river-borne sediments in the Hudson estuary. *Earth and Planetary Science Letters* 43, 343–350. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X7990089X>, doi :10.1016/0012-821X(79)90089-X.
- Li, Y.H., Feely, H.W., Toggweiler, J., 1980. ^{228}Ra and ^{228}Th concentrations in GEOSECS Atlantic surface waters. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 27,

- 545–555. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0198014980900394>, doi :10.1016/0198-0149(80)90039-4.
- Liao, S., Tao, C., Li, H., Zhang, G., Liang, J., Yang, W., Wang, Y., 2018. Surface sediment geochemistry and hydrothermal activity indicators in the Dragon Horn area on the Southwest Indian Ridge. *Marine Geology* 398, 22–34. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025322717300683>, doi :10.1016/j.margeo.2017.12.005.
- Livingston, H.D., Cochran, J.K., 1987. Determination of transuranic and thorium isotopes in ocean water : In solution and in filterable particles. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles* 115, 299–308. URL : <http://link.springer.com/10.1007/BF02037445>, doi :10.1007/BF02037445.
- Livingstone, D.A., 1963. Chemical composition of rivers and lakes. U.S Geological Survey Professional paper , 1–63.
- Lough, A.J.M., Tagliabue, A., Demasy, C., Resing, J.A., Mellett, T., Wyatt, N.J., Lohan, M.C., 2023. Tracing differences in iron supply to the Mid-Atlantic Ridge valley between hydrothermal vent sites : implications for the addition of iron to the deep ocean. *Biogeosciences* 20, 405–420. URL : <https://bg.copernicus.org/articles/20/405/2023/>, doi :10.5194/bg-20-405-2023.
- Lucas, H.F., 1957. Improved Low-Level Alpha-Scintillation Counter for Radon. *Review of Scientific Instruments* 28, 680–683. URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1715975>, doi :10.1063/1.1715975.
- Lutjeharms, J., Valentine, H., 1984. Southern ocean thermal fronts south of Africa. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 31, 1461–1475. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0198014984900827>, doi :10.1016/0198-0149(84)90082-7.
- Lutjeharms, J.R.E., 2007. Three decades of research on the greater Agulhas Current. *Ocean Science* 3, 129–147. URL : <https://os.copernicus.org/articles/3/129/2007/>, doi :10.5194/os-3-129-2007.
- Léon, M., Beek, P., Scholten, J., Moore, W.S., Souhaut, M., De Oliveira, J., Jeandel, C., Seyler, P., Jouanno, J., 2022. Use of ^{223}Ra and ^{224}Ra as chronometers to estimate the residence time of Amazon waters on the Brazilian continental shelf. *Limnology and Oceanography* 67, 753–767. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/lno.12010>, doi :10.1002/lno.12010.
- Léon, M., Van Beek, P., Sanial, V., Baudet, C., Charette, M.A., Souhaut, M., Frédéric, V., Elodie, K., Jeandel, C., Planquette, H., 2023. Investigation of hydrothermal activity in the South West Indian Ridge region using Ra isotopes and ^{227}Ac as tracers. *Progress in Oceanography* , 103191 URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079661123002343>, doi :10.1016/j.pocean.2023.103191.
- Léon, M., Van Beek, P., Sanial, V., Souhaut, M., Henderson, P., Charette, M.A., 2024. Comparison of methods to determine extraction efficiencies of Ra isotopes and

- 227Ac from large volume seawater samples. *Marine Chemistry* 258, 104328. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030442032300124X>, doi :10.1016/j.marchem.2023.104328.
- Macdonald, A., Mecking, S., Robbins, P., Toole, J., Johnson, G., Talley, L., Cook, M., Wijffels, S., 2009. The WOCE-era 3-D Pacific Ocean circulation and heat budget. *Progress in Oceanography* 82, 281–325. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079661109001335>, doi :10.1016/j.pocean.2009.08.002.
- MacKinnon, J.A., Johnston, T.M.S., Pinkel, R., 2008. Strong transport and mixing of deep water through the Southwest Indian Ridge. *Nature Geoscience* 1, 755–758. URL : <https://www.nature.com/articles/ngeo340>, doi :10.1038/ngeo340.
- Mahadevan, A., D’Asaro, E., Lee, C., Perry, M.J., 2012. Eddy-Driven Stratification Initiates North Atlantic Spring Phytoplankton Blooms. *Science* 337, 54–58. URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1218740>, doi :10.1126/science.1218740.
- Mann, D.R., Casso, S.A., 1984. In situ chemisorption of radiocesium from seawater. *Marine Chemistry* 14, 307–318. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304420384900276>, doi :10.1016/0304-4203(84)90027-6.
- Martin, J.H., Fitzwater, S.E., Gordon, R.M., 1990. Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters. *Global Biogeochemical Cycles* 4, 5–12. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/GB004i001p00005>, doi :10.1029/GB004i001p00005.
- Martin, J.M., Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry* 7, 173–206. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304420379900392>, doi :10.1016/0304-4203(79)90039-2.
- Martin, W., Baross, J., Kelley, D., Russell, M.J., 2008. Hydrothermal vents and the origin of life. *Nature Reviews Microbiology* 6, 805–814. URL : <https://www.nature.com/articles/nrmicro1991>, doi :10.1038/nrmicro1991.
- Meade, R.H., Dunne, T., Richey, J.E., De M. Santos, U., Salati, E., 1985. Storage and Remobilization of Suspended Sediment in the Lower Amazon River of Brazil. *Science* 228, 488–490. URL : <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.228.4698.488>, doi :10.1126/science.228.4698.488.
- Mete, , Subhas, A., Kim, H., Dunlea, A., Whitmore, L., Shiller, A., Gilbert, M., Leavitt, W., Horner, T., 2023. Barium in seawater : Dissolved distribution, relationship to silicon, and barite saturation state determined using machine learning. preprint. ESSD – Ocean/Chemical oceanography. URL : <https://essd.copernicus.org/preprints/essd-2023-67/>, doi :10.5194/essd-2023-67.
- Michaels, A.F., 1988. Vertical distribution and abundance of Acantharia and their symbionts. *Marine Biology* 97, 559–569. URL : <http://link.springer.com/10.1007/BF00391052>, doi :10.1007/BF00391052.

- Michaels, A.F., Caron, D.A., Swanberg, N.R., Howse, F.A., Michaels, C.M., 1995. Planktonic sarcodines (Acantharia, Radiolaria, Foraminifera) in surface waters near Bermuda : abundance, biomass and vertical flux. *Journal of Plankton Research* 17, 131–163. URL : <https://academic.oup.com/plankt/article-lookup/doi/10.1093/plankt/17.1.131>, doi :10.1093/plankt/17.1.131.
- 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., Ulloa, O., 2013. Processes and patterns of oceanic nutrient limitation. *Nature Geoscience* 6, 701–710. URL : <https://www.nature.com/articles/ngeo1765>, doi :10.1038/ngeo1765.
- Moore, J.K., Abbott, M.R., 2000. Phytoplankton chlorophyll distributions and primary production in the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research : Oceans* 105, 28709–28722. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/1999JC000043>, doi :10.1029/1999JC000043.
- Moore, J.K., Abbott, M.R., Richman, J.G., Smith, W.O., Cowles, T.J., Coale, K.H., Gardner, W.D., Barber, R.T., 1999. SeaWiFS satellite ocean color data from the Southern Ocean. *Geophysical Research Letters* 26, 1465–1468. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/1999GL900242>, doi :10.1029/1999GL900242.
- Moore, W., 1972. Radium-228 : Application to thermocline mixing studies. *Earth and Planetary Science Letters* 16, 421–422. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X72901616>, doi :10.1016/0012-821X(72)90161-6.
- Moore, W.S., 1969. Oceanic concentrations of ²²⁸Radium. *Earth and Planetary Science Letters* 6, 437–446. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X69901137>, doi :10.1016/0012-821X(69)90113-7.
- Moore, W.S., 1976. Sampling ²²⁸Ra in the deep ocean. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* 23, 647–651. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0011747176900073>, doi :10.1016/0011-7471(76)90007-3.
- Moore, W.S., 1987. Radium 228 in the South Atlantic Bight. *Journal of Geophysical Research* 92, 5177. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/JC092iC05p05177>, doi :10.1029/JC092iC05p05177.
- Moore, W.S., 2000a. Ages of continental shelf waters determined from ²²³Ra and ²²⁴Ra. *Journal of Geophysical Research : Oceans* 105, 22117–22122. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/1999JC000289>, doi :10.1029/1999JC000289.
- Moore, W.S., 2000b. Determining coastal mixing rates using radium isotopes. *Continental Shelf Research* 20, 1993–2007. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0278434300000546>, doi :10.1016/S0278-4343(00)00054-6.
- Moore, W.S., 2006. The role of submarine groundwater discharge in coastal biogeochemistry. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 389–393. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0375674205001779>, doi :10.1016/j.gexplo.2005.08.082.

- Moore, W.S., 2008. Fifteen years experience in measuring ^{224}Ra and ^{223}Ra by delayed-coincidence counting. *Marine Chemistry* 109, 188–197. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420307001624>, doi :10.1016/j.marchem.2007.06.015.
- Moore, W.S., Arnold, R., 1996. Measurement of ^{223}Ra and ^{224}Ra in coastal waters using a delayed coincidence counter. *Journal of Geophysical Research : Oceans* 101, 1321–1329. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/95JC03139>, doi :10.1029/95JC03139.
- Moore, W.S., Astwood, H., Lindstrom, C., 1995. Radium isotopes in coastal waters on the Amazon shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 4285–4298. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001670379500242R>, doi :10.1016/0016-7037(95)00242-R.
- Moore, W.S., Cai, P., 2013. Calibration of RaDeCC systems for ^{223}Ra measurements. *Marine Chemistry* 156, 130–137. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420313000509>, doi :10.1016/j.marchem.2013.03.002.
- Moore, W.S., DeMaster, D.J., Smoak, J.M., McKee, B.A., Swarzenski, P.W., 1996. Radionuclide tracers of sediment-water interactions on the Amazon shelf. *Continental Shelf Research* 16, 645–665. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0278434395000496>, doi :10.1016/0278-4343(95)00049-6.
- Moore, W.S., Frankle, J.D., Benitez-Nelson, C.R., Früh-Green, G.L., Lang, S.Q., 2021. Activities of ^{223}Ra and ^{226}Ra in Fluids From the Lost City Hydrothermal Field Require Short Fluid Residence Times. *Journal of Geophysical Research : Oceans* 126. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2021JC017886>, doi :10.1029/2021JC017886.
- Moore, W.S., Krest, J., 2004. Distribution of ^{223}Ra and ^{224}Ra in the plumes of the Mississippi and Atchafalaya Rivers and the Gulf of Mexico. *Marine Chemistry* 86, 105–119. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420303001609>, doi :10.1016/j.marchem.2003.10.001.
- Moore, W.S., de Oliveira, J., 2008. Determination of residence time and mixing processes of the Ubatuba, Brazil, inner shelf waters using natural Ra isotopes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 76, 512–521. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272771407003046>, doi :10.1016/j.ecss.2007.07.042.
- Moore, W.S., Reid, D.F., 1973. Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers. *Journal of Geophysical Research* 78, 8880–8886. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/JC078i036p08880>, doi :10.1029/JC078i036p08880.
- Moore, W.S., Sarmiento, J.L., Key, R.M., 1986. Tracing the Amazon component of surface Atlantic water using ^{228}Ra , salinity and silica. *Journal of Geophysical Research* 91, 2574. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/JC091iC02p02574>, doi :10.1029/JC091iC02p02574.

- Moore, W.S., Todd, J.F., 1993. Radium isotopes in the Orinoco estuary and eastern Caribbean Sea. *Journal of Geophysical Research : Oceans* 98, 2233–2244. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/92JC02760>, doi :10.1029/92JC02760.
- Moore, W.S., Ussler, W., Paull, C.K., 2008. Short-lived radium isotopes in the Hawaiian margin : Evidence for large fluid fluxes through the Puna Ridge. *Marine Chemistry* 109, 421–430. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420307002228>, doi :10.1016/j.marchem.2007.09.010.
- Muller-Karger, F.E., McClain, C.R., Richardson, P.L., 1988. The dispersal of the Amazon's water. *Nature* 333, 56–59. URL : <http://www.nature.com/articles/333056a0>, doi :10.1038/333056a0.
- Munk, W.H., Palmén, E., 1951. Note on the Dynamics of the Antarctic Circumpolar Current. *Tellus* 3, 53–55. URL : <http://tellusa.net/index.php/tellusa/article/view/8609>, doi :10.1111/j.2153-3490.1951.tb00776.x.
- Neff, J.M., 2002. Radium Isotopes in the Ocean, in : *Bioaccumulation in Marine Organisms*. Elsevier, pp. 191–201. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080437163500129>, doi :10.1016/B978-008043716-3/50012-9.
- Neuholz, R., Kleint, C., Schnetger, B., Koschinsky, A., Laan, P., Middag, R., Sander, S., Thal, J., Türke, A., Walter, M., Zitoun, R., Brumsack, H.J., 2020a. Submarine Hydrothermal Discharge and Fluxes of Dissolved Fe and Mn, and He Isotopes at Brothers Volcano Based on Radium Isotopes. *Minerals* 10, 969. URL : <https://www.mdpi.com/2075-163X/10/11/969>, doi :10.3390/min10110969.
- Neuholz, R., Schnetger, B., Kleint, C., Koschinsky, A., Lettmann, K., Sander, S., Türke, A., Walter, M., Zitoun, R., Brumsack, H.J., 2020b. Near-field hydrothermal plume dynamics at Brothers Volcano (Kermadec Arc) : A short-lived radium isotope study. *Chemical Geology* 533, 119379. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000925411930508X>, doi :10.1016/j.chemgeo.2019.119379.
- Nittrouer, C., Curtin, T., DeMaster, D., 1986. Concentration and flux of suspended sediment on the Amazon continental shelf. *Continental Shelf Research* 6, 151–174. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0278434386900580>, doi :10.1016/0278-4343(86)90058-0.
- Nittrouer, C.A., Kuehl, S.A., Sternberg, R.W., Figueiredo, A.G., Faria, L.E., 1995. An introduction to the geological significance of sediment transport and accumulation on the Amazon continental shelf. *Marine Geology* 125, 177–192. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002532279500075A>, doi :10.1016/0025-3227(95)00075-A.
- Nowlin, W.D., Klinck, J.M., 1986. The physics of the Antarctic Circumpolar Current. *Reviews of Geophysics* 24, 469–491. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/RG024i003p00469>, doi :10.1029/RG024i003p00469.

- Nowlin, W.D., Whitworth, T., Pillsbury, R.D., 1977. Structure and Transport of the Antarctic Circumpolar Current at Drake Passage from Short-Term Measurements. *Journal of Physical Oceanography* 7, 788–802. URL : [http://journals.ametsoc.org/doi/10.1175/1520-0485\(1977\)007<0788:SATOTA>2.0.CO;2](http://journals.ametsoc.org/doi/10.1175/1520-0485(1977)007<0788:SATOTA>2.0.CO;2), doi :10.1175/1520-0485(1977)007<0788:SATOTA>2.0.CO;2.
- Nozaki, Y., 1984. Excess ^{227}Ac in deep ocean water. *Nature* 310, 486–488. URL : <http://www.nature.com/articles/310486a0>, doi :10.1038/310486a0.
- Nozaki, Y., 1993. Actinium-227 : A Steady State Tracer for the Deep-sea Basin-wide Circulation and Mixing Studies, in : Elsevier Oceanography Series. Elsevier. volume 59, pp. 139–156. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0422989408713230>, doi :10.1016/S0422-9894(08)71323-0.
- Olbers, D., Gouretski, V.V., Seiß, G., Schröter, J., 2010. Hydrographic Atlas of the Southern Ocean in original file formats (24 MB, zipped). URL : <https://doi.pangaea.de/10.1594/PANGAEA.750658>, doi :10.1594/PANGAEA.750658. artwork Size : 30 data points Pages : 30 data points.
- Orsi, A.H., Whitworth, T., Nowlin, W.D., 1995. On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers* 42, 641–673. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/096706379500021W>, doi :10.1016/0967-0637(95)00021-W.
- Ostlund, H.G., 1987. GEOSECS Atlantic, Pacific, and Indian Ocean Expeditions. Vol. 7. URL : 10013/epic.43023.d001.
- Pakhomov, E.A., Ansorge, I.J., Froneman, P.W., 2000. Variability in the inter-island environment of the Prince Edward Islands (Southern Ocean). *Polar Biology* 23, 593–603. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s003000000125>, doi :10.1007/s003000000125.
- Pakhomov, E.A., Chown, S.L., 2003. The Prince Edward Islands : Southern Ocean Oasis†. *Ocean Yearbook Online* 17, 348–379. URL : https://brill.com/view/journals/ocyo/17/1/article-p348_.xml, doi :10.1163/221160003X00140.
- Park, Y., Durand, I., Kestenare, E., Rougier, G., Zhou, M., d'Ovidio, F., Cotté, C., Lee, J., 2014. Polar F ront around the K erguelen I lands : An up-to-date determination and associated circulation of surface/subsurface waters. *Journal of Geophysical Research : Oceans* 119, 6575–6592. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2014JC010061>, doi :10.1002/2014JC010061.
- Park, Y., Park, T., Kim, T., Lee, S., Hong, C., Lee, J., Rio, M., Pujol, M., Ballarotta, M., Durand, I., Provost, C., 2019. Observations of the Antarctic Circumpolar Current Over the Udintsev Fracture Zone, the Narrowest Choke Point in the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research : Oceans* 124, 4511–4528. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2019JC015024>, doi :10.1029/2019JC015024.

- Park, Y.H., Gamberoni, L., 1997. Cross-frontal exchange of Antarctic Intermediate Water and Antarctic Bottom Water in the Crozet Basin. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography* 44, 963–986. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064597000040>, doi :10.1016/S0967-0645(97)00004-0.
- Park, Y.H., Gamberoni, L., Charriaud, E., 1993. Frontal structure, water masses, and circulation in the Crozet Basin. *Journal of Geophysical Research* 98, 12361. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/93JC00938>, doi :10.1029/93JC00938.
- Park, Y.H., Roquet, F., Durand, I., Fuda, J.L., 2008. Large-scale circulation over and around the Northern Kerguelen Plateau. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography* 55, 566–581. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064508000106>, doi :10.1016/j.dsr2.2007.12.030.
- Park, Y.H., Vivier, F., Roquet, F., Kestenare, E., 2009. Direct observations of the ACC transport across the Kerguelen Plateau. *Geophysical Research Letters* 36, L18603. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/2009GL039617>, doi :10.1029/2009GL039617.
- Patriat, P., Sauter, D., Munsch, M., Parson, L., 1997. A Survey of the Southwest Indian Ridge Axis Between Atlantis II Fracture Zone and the Indian Ocean Triple Junction : Regional Setting and Large Scale Segmentation. *Marine Geophysical Researches* 19, 457–480. URL : <http://link.springer.com/10.1023/A:1004312623534>, doi :10.1023/A:1004312623534.
- Perissinotto, R., Duncombe Rae, C., 1990. Occurrence of anticyclonic eddies on the Prince Edward Plateau (Southern Ocean) : effects on phytoplankton biomass and production. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 37, 777–793. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/019801499090006H>, doi :10.1016/0198-0149(90)90006-H.
- Peterson, R.N., Burnett, W.C., Dimova, N., Santos, I.R., 2009. Comparison of measurement methods for radium-226 on manganese-fiber : Methods for ^{226}Ra analysis on Mn-fiber. *Limnology and Oceanography : Methods* 7, 196–205. URL : <http://doi.wiley.com/10.4319/lom.2009.7.196>, doi :10.4319/lom.2009.7.196.
- Peterson, R.N., Burnett, W.C., Taniguchi, M., Chen, J., Santos, I.R., Misra, S., 2008. Determination of transport rates in the Yellow River–Bohai Sea mixing zone via natural geochemical tracers. *Continental Shelf Research* 28, 2700–2707. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0278434308003075>, doi :10.1016/j.csr.2008.09.002.
- Pham, A.L.D., Ito, T., 2018. Formation and Maintenance of the GEOTRACES Subsurface-Dissolved Iron Maxima in an Ocean Biogeochemistry Model. *Global Biogeochemical Cycles* 32, 932–953. URL : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2017GB005852>, doi :10.1029/2017GB005852.
- Phillips, H.E., Tandon, A., Furue, R., Hood, R., Ummenhofer, C.C., Benthuyssen, J.A., Menezes, V., Hu, S., Webber, B., Sanchez-Franks, A., Cherian, D., Shroyer, E., Feng, M., Wijesekera, H., Chatterjee, A., Yu, L., Hermes, J., Murtugudde, R., Tozuka, T., Su, D., Singh,

- A., Centurioni, L., Prakash, S., Wiggert, J., 2021. Progress in understanding of Indian Ocean circulation, variability, air–sea exchange, and impacts on biogeochemistry. *Ocean Science* 17, 1677–1751. URL : <https://os.copernicus.org/articles/17/1677/2021/>, doi :10.5194/os-17-1677-2021.
- Planquette, H., Statham, P.J., Fones, G.R., Charette, M.A., Moore, C.M., Salter, I., Nédélec, F.H., Taylor, S.L., French, M., Baker, A., Mahowald, N., Jickells, T., 2007. Dissolved iron in the vicinity of the Crozet Islands, Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography* 54, 1999–2019. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064507001543>, doi :10.1016/j.dsr2.2007.06.019.
- Pollard, R., Lucas, M., Read, J., 2002. Physical controls on biogeochemical zonation in the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography* 49, 3289–3305. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096706450200084X>, doi :10.1016/S0967-0645(02)00084-X.
- Pollard, R., Read, J., 2017. Circulation, stratification and seamounts in the Southwest Indian Ocean. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography* 136, 36–43. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064515000478>, doi :10.1016/j.dsr2.2015.02.018.
- Pollard, R., Sanders, R., Lucas, M., Statham, P., 2007a. The Crozet Natural Iron Bloom and Export Experiment (CROZEX). *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography* 54, 1905–1914. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064507001452>, doi :10.1016/j.dsr2.2007.07.023.
- Pollard, R., Venables, H., Read, J., Allen, J., 2007b. Large-scale circulation around the Crozet Plateau controls an annual phytoplankton bloom in the Crozet Basin. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography* 54, 1915–1929. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096706450700149X>, doi :10.1016/j.dsr2.2007.06.012.
- Quérroué, F., Sarthou, G., Planquette, H.F., Bucciarelli, E., Chever, F., Van Der Merwe, P., Lannuzel, D., Townsend, A.T., Cheize, M., Blain, S., d'Ovidio, F., Bowie, A.R., 2015. High variability of dissolved iron concentrations in the vicinity of Kerguelen Island (Southern Ocean). preprint. *Biogeochemistry : Open Ocean*. URL : <https://bg.copernicus.org/preprints/12/231/2015/bgd-12-231-2015.pdf>, doi :10.5194/bgd-12-231-2015.
- Ramirez-Llodra, E., Brandt, A., Danovaro, R., De Mol, B., Escobar, E., German, C.R., Levin, L.A., Martinez Arbizu, P., Menot, L., Buhl-Mortensen, P., Narayanaswamy, B.E., Smith, C.R., Tittensor, D.P., Tyler, P.A., Vanreusel, A., Vecchione, M., 2010. Deep, diverse and definitely different : unique attributes of the world's largest ecosystem. *Biogeosciences* 7, 2851–2899. URL : <https://bg.copernicus.org/articles/7/2851/2010/>, doi :10.5194/bg-7-2851-2010.
- Read, J., Lucas, M., Holley, S., Pollard, R., 2000. Phytoplankton, nutrients and hydrography in the frontal zone between the Southwest Indian Subtropical gyre and the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers* 47, 2341–

2367. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063700000212>, doi :10.1016/S0967-0637(00)00021-2.
- Read, J.F., Pollard, R.T., 1993. Structure and transport of the Antarctic Circumpolar Current and Agulhas Return Current at 40°E. *Journal of Geophysical Research* 98, 12281. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/93JC00436>, doi :10.1029/93JC00436.
- Ren, J., Zhang, J., Li, J., Yu, X., Liu, S., Zhang, E., 2006. Dissolved aluminum in the Yellow Sea and East China Sea – Al as a tracer of Changjiang (Yangtze River) discharge and Kuroshio incursion. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 68, 165–174. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272771406000539>, doi :10.1016/j.ecss.2006.02.004.
- Resing, J.A., Sedwick, P.N., German, C.R., Jenkins, W.J., Moffett, J.W., Sohst, B.M., Taglia-bue, A., 2015. Basin-scale transport of hydrothermal dissolved metals across the South Pacific Ocean. *Nature* 523, 200–203. URL : <http://www.nature.com/articles/nature14577>, doi :10.1038/nature14577.
- Reul, N., Quilfen, Y., Chapron, B., Fournier, S., Kudryavtsev, V., Sabia, R., 2014. Multisensor observations of the Amazon-Orinoco river plume interactions with hurricanes. *Journal of Geophysical Research* 119, 8271–8295. doi :10.1002/2014JC010107.
- Rhein, M., Schlitzer, R., 1988. Radium-266 and barium sources in the deep east atlantic. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 35, 1499–1510. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0198014988900994>, doi :10.1016/0198-0149(88)90099-4.
- Rintoul, S., 2010. Antarctic Circumpolar Current, in : *Ocean Currents. Elements of Physical Oceanography*, pp. 196–208.
- Rintoul, S.R., 2018. The global influence of localized dynamics in the Southern Ocean. *Nature* 558, 209–218. URL : <https://www.nature.com/articles/s41586-018-0182-3>, doi :10.1038/s41586-018-0182-3.
- Rintoul, S.R., W. Hughes, C., Olbers, D., 2001. Chapter 4.6 The antarctic circumpolar current system, in : *International Geophysics*. Elsevier. volume 77, pp. 271–XXXVI. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0074614201801248>, doi :10.1016/S0074-6142(01)80124-8.
- Rodellas, V., Garcia-Orellana, J., Trezzi, G., Masqué, P., Stieglitz, T.C., Bokuniewicz, H., Cochran, J.K., Berdalet, E., 2017. Using the radium quartet to quantify submarine groundwater discharge and porewater exchange. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 196, 58–73. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703716305312>, doi :10.1016/j.gca.2016.09.016.
- Roquet, F., Park, Y.H., Guinet, C., Bailleul, F., Charrassin, J.B., 2009. Observations of the Fawn Trough Current over the Kerguelen Plateau from instrumented elephant seals. *Journal of Marine Systems* 78, 377–393. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924796309000736>, doi :10.1016/j.jmarsys.2008.11.017.

- Rousseau, T.C.C., Sonke, J.E., Chmieleff, J., van Beek, P., Souhaut, M., Boaventura, G., Seyler, P., Jeandel, C., 2015. Rapid neodymium release to marine waters from lithogenic sediments in the Amazon estuary. *Nature Communications* 6, 7592. URL : <http://www.nature.com/articles/ncomms8592>, doi :10.1038/ncomms8592.
- Ruault, V., Jouanno, J., Durand, F., Chanut, J., Benshila, R., 2020. Role of the Tide on the Structure of the Amazon Plume : A Numerical Modeling Approach. *Journal of Geophysical Research : Oceans* 125. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2019JC015495>, doi :10.1029/2019JC015495.
- Saito, M.A., Noble, A.E., Tagliabue, A., Goepfert, T.J., Lamborg, C.H., Jenkins, W.J., 2013. Slow-spreading submarine ridges in the South Atlantic as a significant oceanic iron source. *Nature Geoscience* 6, 775–779. URL : <http://www.nature.com/articles/ngeo1893>, doi :10.1038/ngeo1893.
- Sanial, V., van Beek, P., Lansard, B., d'Ovidio, F., Kestenare, E., Souhaut, M., Zhou, M., Blain, S., 2014. Study of the phytoplankton plume dynamics off the Crozet Islands (Southern Ocean) : A geochemical-physical coupled approach. *Journal of Geophysical Research : Oceans* 119, 2227–2237. URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/2013JC009305>, doi :10.1002/2013JC009305.
- Sanial, V., van Beek, P., Lansard, B., Souhaut, M., Kestenare, E., d'Ovidio, F., Zhou, M., Blain, S., 2015. Use of Ra isotopes to deduce rapid transfer of sediment-derived inputs off Kerguelen. *Biogeosciences* 12, 1415–1430. URL : <https://bg.copernicus.org/articles/12/1415/2015/>, doi :10.5194/bg-12-1415-2015.
- Sanial, V., Kipp, L., Henderson, P., van Beek, P., Reyss, J.L., Hammond, D., Hawco, N., Saito, M., Resing, J., Sedwick, P., Moore, W., Charette, M., 2018. Radium-228 as a tracer of dissolved trace element inputs from the Peruvian continental margin. *Marine Chemistry* 201, 20–34. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420316302511>, doi :10.1016/j.marchem.2017.05.008.
- Sarmiento, J.L., Sundquist, E., 1992. Revised budget for the oceanic uptake of anthropogenic carbon dioxide. *Nature* , 356, 589–593.
- Sato, T., Okino, K., Sato, H., Mizuno, M., Hanyu, T., Seama, N., 2013. Magmatic activities on the Southwest Indian Ridge between 35°E and 40°E, the closest segment to the Marion hotspot : Magmatic Activities of The Swir 35-40°E. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14, 5286–5307. URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/2013GC004814>, doi :10.1002/2013GC004814.
- Schine, C.M.S., Alderkamp, A.C., van Dijken, G., Gerringa, L.J.A., Sergi, S., Laan, P., van Haren, H., van de Poll, W.H., Arrigo, K.R., 2021. Massive Southern Ocean phytoplankton bloom fed by iron of possible hydrothermal origin. *Nature Communications* 12, 1211. URL : <https://www.nature.com/articles/s41467-021-21339-5>, doi :10.1038/s41467-021-21339-5.

- Scholten, J.C., Pham, M.K., Blinova, O., Charette, M.A., Dulaiova, H., Eriksson, M., 2010. Preparation of Mn-fiber standards for the efficiency calibration of the delayed coincidence counting system (RaDeCC). *Marine Chemistry* 121, 206–214. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420310000654>, doi :10.1016/j.marchem.2010.04.009.
- Schott, F.A., Böning, C.W., 1991. The WOCE model in the western equatorial Atlantic : Upper layer circulation. *Journal of Geophysical Research : Oceans* 96, 6993–7004. URL : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/90JC02683>, doi :10.1029/90JC02683.
- Shaw, T.J., Moore, W.S., 2002. Analysis of ^{227}Ac in seawater by delayed coincidence counting. *Marine Chemistry* 78, 197–203. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420302000221>, doi :10.1016/S0304-4203(02)00022-1.
- Shaw, T.J., Moore, W.S., Kloepfer, J., Sochaski, M.A., 1998. The flux of barium to the coastal waters of the southeastern USA : the importance of submarine groundwater discharge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 3047–3054. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001670379800218X>, doi :10.1016/S0016-7037(98)00218-X.
- Silker, W.B., Robertson, D.E., Rieck, H.G., Perkins, R.W., Prospero, J.M., 1968. Beryllium-7 in Ocean Water. *Science* 161, 879–880. URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/science.161.3844.879>, doi :10.1126/science.161.3844.879.
- Smith, W.O., Demaster, D.J., 1996. Phytoplankton biomass and productivity in the Amazon River plume : correlation with seasonal river discharge. *Continental Shelf Research* 16, 291–319. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/027843439500007N>, doi :10.1016/0278-4343(95)00007-N.
- Sokolov, S., Rintoul, S.R., 2007a. Multiple Jets of the Antarctic Circumpolar Current South of Australia*. *Journal of Physical Oceanography* 37, 1394–1412. URL : <http://journals.ametsoc.org/doi/10.1175/JP03111.1>, doi :10.1175/JP03111.1.
- Sokolov, S., Rintoul, S.R., 2007b. On the relationship between fronts of the Antarctic Circumpolar Current and surface chlorophyll concentrations in the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research* 112, C07030. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/2006JC004072>, doi :10.1029/2006JC004072.
- Sokolov, S., Rintoul, S.R., 2009. Circumpolar structure and distribution of the Antarctic Circumpolar Current fronts : 1. Mean circumpolar paths. *Journal of Geophysical Research* 114, C11018. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/2008JC005108>, doi :10.1029/2008JC005108.
- Sparrow, M.D., Heywood, K.J., Brown, J., Stevens, D.P., 1996. Current structure of the south Indian Ocean. *Journal of Geophysical Research : Oceans* 101, 6377–6391. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/95JC03750>, doi :10.1029/95JC03750.
- Sternberg, E., Tang, D., Ho, T.Y., Jeandel, C., Morel, F.M., 2005. Barium uptake and adsorption in diatoms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 2745–2752. URL : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.05.018>.

- [//linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703705000086](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703705000086), doi :10.1016/j.gca.2004.11.026.
- Stramma, L., Lutjeharms, J.R.E., 1997. The flow field of the subtropical gyre of the South Indian Ocean. *Journal of Geophysical Research : Oceans* 102, 5513–5530. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/96JC03455>, doi :10.1029/96JC03455.
- Stroobants, N., Dehairs, F., Goeyens, L., Vanderheijden, N., Van Grieken, R., 1991. Barite formation in the Southern Ocean water column. *Marine Chemistry* 35, 411–421. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420309900330>, doi :10.1016/S0304-4203(09)90033-0.
- Sun, Y., Torgersen, T., 1998. The effects of water content and Mn-fiber surface conditions on measurement by emanation. *Marine Chemistry* 62, 299–306. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030442039800019X>, doi :10.1016/S0304-4203(98)00019-X.
- Swart, S., Thomalla, S., Monteiro, P., 2015. The seasonal cycle of mixed layer dynamics and phytoplankton biomass in the Sub-Antarctic Zone : A high-resolution glider experiment. *Journal of Marine Systems* 147, 103–115. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924796314001535>, doi :10.1016/j.jmarsys.2014.06.002.
- Tagliabue, A., Aumont, O., DeAth, R., Dunne, J.P., Dutkiewicz, S., Galbraith, E., Misumi, K., Moore, J.K., Ridgwell, A., Sherman, E., Stock, C., Vichi, M., Völker, C., Yool, A., 2016. How well do global ocean biogeochemistry models simulate dissolved iron distributions? *Global Biogeochemical Cycles* 30, 149–174. URL : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2015GB005289>, doi :10.1002/2015GB005289.
- Tagliabue, A., Bopp, L., Dutay, J.C., Bowie, A.R., Chever, F., Jean-Baptiste, P., Bucciarelli, E., Lannuzel, D., Remenyi, T., Sarthou, G., Aumont, O., Gehlen, M., Jeandel, C., 2010. Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory. *Nature Geoscience* 3, 252–256. URL : <http://www.nature.com/articles/ngeo818>, doi :10.1038/ngeo818.
- Tagliabue, A., Bowie, A.R., Boyd, P.W., Buck, K.N., Johnson, K.S., Saito, M.A., 2017. The integral role of iron in ocean biogeochemistry. *Nature* 543, 51–59. URL : <https://www.nature.com/articles/nature21058>, doi :10.1038/nature21058.
- Tagliabue, A., Lough, A.J.M., Vic, C., Roussenov, V., Gula, J., Lohan, M.C., Resing, J.A., Williams, R.G., 2022. Mechanisms Driving the Dispersal of Hydrothermal Iron From the Northern Mid Atlantic Ridge. *Geophysical Research Letters* 49. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2022GL100615>, doi :10.1029/2022GL100615.
- Takahashi, T., Sutherland, S.C., Wanninkhof, R., Sweeney, C., Feely, R.A., Chipman, D.W., Hales, B., Friederich, G., Chavez, F., Sabine, C., Watson, A., Bakker, D.C., Schuster, U., Metzl, N., Yoshikawa-Inoue, H., Ishii, M., Midorikawa, T., Nojiri, Y., Körtzinger, A., Steinhoff, T., Hoppema, M., Olafsson, J., Arnarson, T.S., Tilbrook, B., Johannessen, T., Olsen, A., Bellerby, R., Wong, C., Delille, B., Bates, N., De Baar, H.J., 2009. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea–air CO₂ flux over the

- global oceans. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography* 56, 554–577. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064508004311>, doi :10.1016/j.dsr2.2008.12.009.
- Tamborski, J.J., Cochran, J.K., Bokuniewicz, H.J., 2017. Application of ^{224}Ra and ^{222}Rn for evaluating seawater residence times in a tidal subterranean estuary. *Marine Chemistry* 189, 32–45. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420316301177>, doi :10.1016/j.marchem.2016.12.006.
- Tao, C., Li, H., Jin, X., Zhou, J., Wu, T., He, Y., Deng, X., Gu, C., Zhang, G., Liu, W., 2014. Seafloor hydrothermal activity and polymetallic sulfide exploration on the southwest Indian ridge. *Chinese Science Bulletin* 59, 2266–2276. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s11434-014-0182-0>, doi :10.1007/s11434-014-0182-0.
- Tao, C., Lin, J., Guo, S., Chen, Y.J., Wu, G., Han, X., German, C.R., Yoerger, D.R., Zhou, N., Li, H., Su, X., Zhu, J., and the DY115-19 (Legs 1–2) and DY115-20 (Legs 4–7) Science Parties, 2012. First active hydrothermal vents on an ultraslow-spreading center : Southwest Indian Ridge. *Geology* 40, 47–50. URL : <https://pubs.geoscienceworld.org/gsa/geology/article/40/1/47/130698/First-active-hydrothermal-vents-on-an>, doi :10.1130/G32389.1.
- Taylor, H.W., Gordon, A.L., Molinelli, E., 1978. Climatic characteristics of the Antarctic Polar Front zone. *Journal of Geophysical Research* 83, 4572. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/JC083iC09p04572>, doi :10.1029/JC083iC09p04572.
- Van Beek, P., François, R., Conte, M., Reyss, J.L., Souhaut, M., Charette, M., 2007. $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios to track barite formation and transport in the water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 71–86. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703706020953>, doi :10.1016/j.gca.2006.07.041.
- Van Beek, P., Sternberg, E., Reyss, J.L., Souhaut, M., Robin, E., Jeandel, C., 2009. $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios in the Western Mediterranean Sea : Barite formation and transport in the water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4720–4737. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703709003767>, doi :10.1016/j.gca.2009.05.063.
- Van Der Merwe, P., Bowie, A.R., Quérroué, F., Armand, L., Blain, S., Chever, F., Davies, D., Dehairs, F., Planchon, F., Sarthou, G., Townsend, A.T., Trull, T.W., 2015. Sourcing the iron in the naturally fertilised bloom around the Kerguelen Plateau : particulate trace metal dynamics. *Biogeosciences* 12, 739–755. URL : <https://bg.copernicus.org/articles/12/739/2015/>, doi :10.5194/bg-12-739-2015.
- Vieira, L.H., Achterberg, E.P., Scholten, J., Beck, A.J., Liebetrau, V., Mills, M.M., Arrigo, K.R., 2019. Benthic fluxes of trace metals in the Chukchi Sea and their transport into the Arctic Ocean. *Marine Chemistry* 208, 43–55. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420318301282>, doi :10.1016/j.marchem.2018.11.001.

- Vieira, L.H., Krisch, S., Hopwood, M.J., Beck, A.J., Scholten, J., Liebetrau, V., Achterberg, E.P., 2020. Unprecedented Fe delivery from the Congo River margin to the South Atlantic Gyre. *Nature Communications* 11, 556. URL : <http://www.nature.com/articles/s41467-019-14255-2>, doi :10.1038/s41467-019-14255-2.
- Von Damm, K., Edmond, J., Grant, B., Measures, C., Walden, B., Weiss, R., 1985. Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21 °N, East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 2197–2220. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703785902224>, doi :10.1016/0016-7037(85)90222-4.
- Weyer, S., Anbar, A., Gerdes, A., Gordon, G., Algeo, T., Boyle, E., 2008. Natural fractionation of ²³⁸U/²³⁵U. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 345–359. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703707006692>, doi :10.1016/j.gca.2007.11.012.
- Wolery, T.J., Sleep, N.H., 1976. Hydrothermal Circulation and Geochemical Flux at Mid-Ocean Ridges. *The Journal of Geology* 84, 249–275. URL : <https://www.journals.uchicago.edu/doi/10.1086/628195>, doi :10.1086/628195.
- Wolgemuth, K., Broecker, W., 1970. Barium in sea water. *Earth and Planetary Science Letters* 8, 372–378. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X7090110X>, doi :10.1016/0012-821X(70)90110-X.
- Xu, B., Li, S., Burnett, W.C., Zhao, S., Santos, I.R., Lian, E., Chen, X., Yu, Z., 2022. Radium-226 in the global ocean as a tracer of thermohaline circulation : Synthesizing half a century of observations. *Earth-Science Reviews* 226, 103956. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001282522200040X>, doi :10.1016/j.earscirev.2022.103956.
- Yamada, M., Nozaki, Y., 1986. Radium isotopes in coastal and open ocean surface waters of the Western North Pacific. *Marine Chemistry* 19, 379–389. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304420386900575>, doi :10.1016/0304-4203(86)90057-5.
- Zhang, Y., Lacan, F., 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. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064508000167>, doi :10.1016/j.dsr2.2007.12.029.

