Chapitre 1

Utilisation du rapport (²³¹Pa/²³⁰Th)_{xs,0} comme proxy de la productivité biologique dans les océans

Introduction

Au début des années 90, plusieurs auteurs ont proposé d'utiliser le rapport d'activité en excès entre l'isotope de masse 231 du protactinium et l'isotope de masse 230 du thorium, corrigé de la décroissance radioactive, comme proxy de productivité biologique exportée lors des derniers 150 à 200 000 ans (Kumar et al., 1993; François et al., 1993; Kumar et al., 1995). Ce rapport est exprimé mathématiquement par la formule (²³¹Pa/²³⁰Th)_{xs,0}, où les parenthèses indiquent qu'il s'agit d'un rapport d'activité, l'indice [«] xs [»] précise qu'il s'agit de la fraction en excès, et l'indice zéro signifie que les activités sont corrigées de la décroissance radioactive depuis le dépôt du sédiment. Après une introduction sur les actinides et les séries de désintégration de l'uranium, les comportements chimiques du thorium et du protactinium dans l'eau de mer seront exposés. Ensuite, les conditions d'utilisation du rapport (²³¹Pa/²³⁰Th)_{xs,0} comme proxy de productivité seront décrites. Enfin, la remobilisation de l'uranium, du thorium et du protactinium sera abordée, ainsi que les effets de la bioturbation.

1 - Fondements théoriques de l'utilisation du $(^{231}Pa/^{230}Th)_{xs,0}$ comme proxy de la productivité biologique dans les océans

1.1 - Généralités sur les actinides

Les actinides appartiennent à la série 5f de la classification périodique des éléments de Mendeleiev. Ils regroupent les quinze éléments de la septième période compris entre l'actinium et le laurentium. Ils sont tous radioactifs. Seuls le thorium, l'uranium, le protactinium et l'actinium sont naturels. Ces deux derniers éléments ne se trouvent qu'à des concentrations extrêmement faibles. Le neptunium et le plutonium peuvent être produits par capture neutronique dans des réacteurs naturels (De Laeter et al., 1980). L'uranium, le thorium et le protactinium ont été utilisés pour cette étude. Leurs comportements chimiques dans l'eau de mer sont détaillés ci-après.

1.2 - Comportement chimique de l'uranium dans les océans

Dans cette étude, τ_i désignera le temps de résidence de l'élément ou de l'isotope i. Le temps de résidence de l'uranium, $\tau_U = 400-450\ 000$ ans (Ku et al., 1977, Brewer, 1975; Chen et al., 1986), est élevé par rapport au temps de mélange des océans, $\tau_{mel} = 1000-$ 1600 ans (Broecker and Peng, 1982). En l'absence de processus biologiques biolimitants, l'uranium est donc distribué de manière homogène dans les océans. La concentration de l'uranium dans les océans est de 3,3 ppb (Ku et al., 1977) et la composition isotopique de l'uranium est la même dans tous les océans du monde (Chen et al., 1986). Une ppb signifie une partie par milliard, de l'anglais [«]part per billion[»], soit 1 ppb = 10^{-9} g/g. Dans l'eau de mer, le rapport d'activité entre l'²³⁴U et l'²³⁸U est de 1,14 ± 0,004 (Koide and Goldberg, 1965; Chen et al., 1986; Edwards et al., 1993). Cette valeur n'a pas subi de variations significatives lors des 200 derniers milliers d'années (Henderson et al., 1993; Gallup et al., 1994). La valeur de 1,14 a donc été prise comme référence dans notre étude pour les corrections des valeurs de ²³¹Pa et de ²³⁰Th mesurées. La méthode de correction est exposée au chapitre 2.

1.3 - Comportement chimique du protactinium et du thorium dans les océans: lien avec la productivité biologique

Le ²³⁰Th ($t_{1/2}$ = 75 380 ans) et le ²³¹Pa ($t_{1/2}$ = 32 760 ans) (Firestone, 1996) sont produits par désintégration radioactive de l'uranium 234 et de l'uranium 235, respectivement (figure 1). Cette désintégration est la seule source de formation du ²³⁰Th et du ²³¹Pa dans l'eau de mer, sauf lorsque des processus de type hydrothermaux entrent en jeu. Les effets hydrothermaux seront discutés plus loin. Les deux radionucléides sont produits à taux constant, avec un rapport d'activité initial de 0,093, qui sera désigné par la suite par le terme activité de production (Yu et al., 1996).



Figure 1 - Chaînes de désintégration naturelles de l'²³⁸U, du ²³²Th, et de l'²³⁵U. La réactivité de chaque élément vis-à-vis des particules marines est indiquée par un code de couleur. Rouge: forte réactivité, orange: réactivité intermédiaire, et bleu: réactivité très faible ou nulle. (http://www.awi-bremerhaven.de/GEO/Geochem/ decayseries.htm)

Contrairement à l'uranium, le ²³⁰Th et le ²³¹Pa ont une forte affinité pour les particules marines. Ils sont donc très rapidement adsorbés à la surface des particules qui sédimentent dans la colonne d'eau. Les concentrations en ²³⁰Th et en ²³¹Pa de la phase particulaire et de la phase dissoute augmentent avec la profondeur. Ce phénomène implique un échange réversible des deux radionucléides entre l'eau de mer et la surface des particules (Bacon and Anderson, 1982; Anderson et al., 1983a; Nozaki and Nakanishi, 1985) (figure 2). De ce fait, les temps de résidence du ²³¹Pa et du ²³⁰Th dans la colonne d'eau sont courts par rapport au temps de mélange des océans: $\tau_{230Th} = 10-40$

ans et τ_{231Pa} = 50-200 ans (Brewer et al., 1980; Nozaki et al., 1981; Anderson et al., 1983a,b; Nozaki and Nakanishi, 1985; Huh and Beasley, 1987; Rutgers van der Loeff and Berger, 1993; Yu et al., 1996). Ces échelles de temps sont petites par rapport aux temps de demi-vie du ²³¹Pa et du ²³⁰Th. En conséquence, leur décroissance radioactive dans la colonne d'eau peut être négligée.



Figure 2 - Production du ²³⁰Th et du ²³¹Pa dans la colonne d'eau par désintégration de l'uranium dissous, et adsorption du ²³⁰Th et du ²³¹Pa sur les particules qui sédimentent dans la colonne d'eau. K_{d,i} est le coefficient de partage de l'élément i entre la phase dissoute (indice diss) et la phase particulaire (indice part): $K_{d,i} = C_{i,part} / C_{i,diss}$.

Les larges variations du rapport (231 Pa/ 230 Th)_{xs,0} dans les sédiments de surface des différents océans (Yang et al., 1986; Yu et al., 1996; bases de données Pangaea, Allemagne et G. Henderson, Oxford university, U.K.) (figure 3) montrent que ces deux radionucléides ne sont pas soustraits de la colonne d'eau à la même vitesse, et que les mécanismes de soustraction diffèrent. En conséquence, il se produit un fractionnement entre les deux nucléides. Ce fractionnement est à l'origine de l'utilisation du rapport (231 Pa/ 230 Th)_{xs,0} comme proxy de paléoproductivité.



Figure 3 - Variabilité géographique des valeurs du rapport $(^{231}Pa/^{230}Th)_{xs,0}$ dans les sédiments marins de surface. Les signes ouverts représentent les valeurs du rapport $(^{231}Pa/^{230}Th)_{xs,0}$ inférieures à l'activité de production: (\diamond) inférieur à 0,045, (\triangle) compris entre 0,045 et 0,092. Les signes pleins représentent les valeurs du rapport $(^{231}Pa/^{230}Th)_{xs,0}$ supérieures à l'activité de production: (\blacktriangle) compris entre 0,045 et 0,092. Les signes pleins représentent les valeurs du rapport $(^{231}Pa/^{230}Th)_{xs,0}$ supérieures à l'activité de production: (\bigstar) compris entre 0,093 et 0,134, (\blacklozenge) supérieur à 0,134. D'après les bases de données pangaea et de G. Henderson (Oxford university, U.K.).

1.3.1 - Comportement du thorium 230 dans l'eau de mer

Le temps de résidence du ²³⁰Th dans la colonne d'eau est court à cause de sa très forte affinité pour les particules. En conséquence, le ²³⁰Th ne subit presque pas de transport horizontal dans la plupart des océans. Le flux de ²³⁰Th qui atteint les fonds marins est donc approximativement identique à son taux de production, par désintégration de l'²³⁴U, dans la colonne d'eau surplombante, avec des variations de plus ou moins 20 - 30 % (Anderson et al., 1983a,b; Bacon, 1984, Frank et al., 1999,

Henderson et al., 1999, Yu et al., manuscrit soumis). Il existe deux exceptions à cette correspondance entre le flux particulaire vertical et le flux de ²³⁰Th_{xs}. Dans les zones de très faible flux particulaire (Henderson et al., 1999; Yu et al., manuscrit soumis), comme la mer de Weddell (Rutgers van der Loeff and Berger, 1993), le flux de ²³⁰Th_{xs} peut ne représenter que 0,4 fois le flux de ²³⁰Th_{xs} qui pourrait réellement être entraîné *in situ*. A l'opposé, dans les zones de flux particulaire extrêmement intense (François et al., 1990; Henderson et al., 1999, Yu et al., manuscrit soumis), le flux de ²³⁰Th_{xs} peut représenter de 1,6 à 2 fois le flux de ²³⁰Th_{xs} qui peut réellement être entraîné *in situ*, indiquant un apport latéral de ²³⁰Th. Ces conditions particulières ne sont pas observées dans la zone où les sédiments que nous avons étudiés ont été prélevés.

1.3.2 - Comportement du protactinium 231 dans l'eau de mer

Le ²³¹Pa a moins d'affinité vis-à-vis des particules que le ²³⁰Th. Ce fait se traduit par un coefficient d'adsorption, noté K_d, du ²³⁰Th sur les particules environ dix fois supérieur à celui du ²³¹Pa (Anderson et al., 1983a). De ce fait, le temps de résidence du ²³¹Pa dans la colonne d'eau est suffisamment long pour permettre le transport latéral, par diffusion visqueuse, de ce nucléide sur des distances caractéristiques du même ordre de grandeur que la taille caractéristique horizontale d'un basin océanique ($L_{\rm H} = 1000$ km). Ce transport est visible sur les profils verticaux de concentration du ²³¹Pa dans l'eau de mer (Bacon et al., 1989; Choi et al., soumis à Rapid Com. Mass Spec., figure 4). La concentration du ²³¹Pa devient constante à partir de 1000 mètres de profondeur. Ce comportement est attribuable à un temps de résidence du ²³¹Pa plus long que celui du ²³⁰Th. En conséquence le ²³¹Pa est exporté latéralement vers les zones de forts flux particulaires verticaux, où il est préférentiellement soustrait (Anderson et al., 1983a,b; Yang et al., 1986, Bacon, 1988). Historiquement, les plus forts flux verticaux de ²³¹Pa ont été enregistrés au niveau des marges des océans. Le phénomène de soustraction préférentielle du ²³¹Pa a donc été appelé soustraction de bordure ([«]boundary scavenging»). Le transport du ²³¹Pa se fait selon le gradient chimique, des zones de forte

concentration vers les zones de faible concentration. Plus le flux particulaire est intense, plus le ²³¹Pa est efficacement soustrait de la colonne d'eau.

1.3.3 - Relation entre le rapport (²³¹Pa/²³⁰Th)_{xs,0} et la productivité biologique

Yu (1994) a mis en évidence une relation positive entre le rapport (231 Pa/ 230 Th)_{xs,0} et le flux massique de particules mesuré dans des pièges à sédiments, déployés pendant au moins un an, en divers points du globe (figure 4). Cette durée d'un an permet d'éviter que les signaux soient biaisés par des phénomènes saisonniers. Dans les zones de forts flux particulaires verticaux, comme les marges océaniques et les zones d'upwelling, le rapport (231 Pa/ 230 Th)_{xs,0} atteint des valeurs jusqu'à 2,5 fois supérieures à l'activité de production de 0,093. En revanche, dans les zones de faibles flux particulaires verticaux, comme les circulations giratoires d'océans ouverts (« gyres »), les valeurs du rapport (231 Pa/ 230 Th)_{xs,0} peuvent représenter seulement 30 % de l'activité de production. Cette observation montre un transport latéral de 231 Pa des zones de faible aux zones de fort flux particulaire vertical.



Figure 4 - $(^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th})_{xs,0}$ normalisé à l'activité de production (0,093) en fonction du flux massique particulaire, corrigé de l'efficacité des pièges à sédiments. Les valeurs supérieures à 1 montrent une importation de ²³¹Pa dans la zone où le piège à sédiments était déployé. Figure d'après Yu (1994).

Il existe une relation positive entre le flux particulaire vertical et la productivité primaire (Deuser et al., 1981) ou la productivité exportée (figure 5). Ainsi, la valeur du rapport (231 Pa/ 230 Th)_{xs,0} dans le sédiment nouvellement formé est caractéristique de l'intensité du flux particulaire vertical et donc, corrélativement, de l'intensité de la production biologique exportée. Théoriquement, dans une zone de forte productivité biologique, la valeur du rapport (231 Pa/ 230 Th)_{xs,0} sera donc supérieure à l'activité de production de 0,093, ce qui reflète une importation de 231 Pa dans la zone considérée. Inversement, dans une zone de faible productivité biologique, la valeur du rapport (231 Pa/ 230 Th)_{xs,0} sera donc inférieure à 0,093, ce qui reflète une exportation de 231 Pa de la zone considérée vers les zones de plus forte productivité (figure 6). Compte tenu du temps de demi-vie du 231 Pa et de son taux de production dans la colonne d'eau (2,33x10⁻⁶ dpm l⁻¹ an⁻¹, avec 1 dpm = 1 désintégration par minute), le rapport peut être utilisé comme proxy de productivité biologique sur les derniers 150 à 200 000 ans.



Figure 5 - Relation entre la productivité primaire, exprimée en gramme de carbone par unité de surface et de temps, et le flux massique particulaire, exprimé en gramme par unité de surface et de temps. Les données de flux viennent de pièges à sédiments déployés à 900 m de profondeur, dans le Pacific Equatorial, à 153° ouest, en 1982 (données de Betzer et al., 1984). La linéarité de la relation proposée par Betzer et al. (1984) est l'objet de controverses (Eppley and Peterson, 1979; Suess, 1980; Pace et al., 1987). Cependant, toutes les études mettent en évidence une relation positive entre la productivité primaire et le flux particulaire vertical.



Figure 6 - Schéma du principe de l'exportation latérale du ²³¹Pa d'une zone de faible productivité biologique, vers une zone de forte productivité biologique, caractérisée par des flux particulaires plus forts. Ce principe est compliqué par d'autres phénomènes (*cf.* section 2).

2 - Limites à l'utilisation du rapport $(^{231}Pa/^{230}Th)_{xs,0}$ comme proxy de productivité biologique

2.1 - Conditions nécessaires à la création d'une soustraction de bordure (« boundary scavenging »)

La théorie présentée dans la section 1.3 peut être limitée par différents facteurs. De manière générale, la soustraction localisée d'un élément à forte affinité particulaire, dans un bassin océanique, répond à trois conditions. Premièrement, un gradient de concentration de l'élément dissous doit exister, c'est-à-dire qu'il doit y avoir un lieu où le taux de soustraction de l'élément est plus élevé que dans le reste du bassin océanique. Les valeurs du rapport (231 Pa/ 230 Th)_{xs,0} dans les sédiments marins de surface montre que cette

condition est actuellement remplie pour le ²³¹Pa dans la plupart des bassins océaniques (figure 3). Deuxièmement, le temps de résidence de l'élément dans la colonne d'eau doit être plus long que le temps caractéristique de mélange du bassin océanique. Ainsi, une quantité significative de l'élément pourra être transportée vers le lieu de soustraction préférentielle avant l'homogénéisation du bassin. Cette condition est remplie pour le ²³¹Pa dans les grands bassins océaniques comme l'Atlantique ou le Pacifique. En revanche, ce n'est pas le cas pour certains bassins fermés ou semi fermés. Troisièmement, les temps de résidence des masses d'eau dans le bassin océanique doivent être supérieurs au temps de résidence de l'élément considéré dans la colonne d'eau. Dans ce cas, le transport latéral par diffusion visqueuse est plus intense que l'advection latérale par les masses d'eau. Cette condition est actuellement remplie dans le Pacifique où le temps de résidence de l'eau est de 575 ans (Stuiver et al., 1983). En revanche, les eaux profondes d'Atlantique nord (NADW, North Atlantic Deep Water) ont un temps de résidence compris entre 100 et 275 ans (Broecker, 1979; Stuiver et al., 1983) qui est équivalent au temps de résidence du ²³¹Pa dans la colonne d'eau, compris entre 50 et 200 ans. Ainsi, la moitié du ²³¹Pa produit dans l'Atlantique nord est exporté vers l'océan austral, par les eaux profondes de l'Atlantique nord (Yu et al., 1996). Le rapport $(^{231}Pa/^{230}Th)_{xs,0}$ dans les sédiments de l'Atlantique est donc un indicateur de l'intensité de la circulation thermohaline (Bacon and Rosholt, 1982; Yu et al., 1996).

2.2 - Influence de la composition chimique des particules sur le fractionnement entre le protactinium et le thorium

La composition chimique des particules marines joue également un rôle important dans le fractionnement entre le protactinium et la thorium. Cet aspect n'avait pas été pris en compte préalablement dans l'exposé de la théorie de l'utilisation du rapport $(^{231}Pa/^{230}Th)_{xs,0}$ comme proxy de productivité biologique. La composition chimique des particules marines a une influence directe sur le coefficient d'adsorption des deux radionucléides. Dans la plupart des cas, la valeur du facteur de fractionnement, noté F, défini comme le rapport entre les coefficients de partage entre la phase particulaire et la phase dissoute du ²³⁰Th et du ²³¹Pa (F = $K_{d,230Th} / K_{d,231Pa}$) varie entre 8,9 et 12,5. Cet intervalle de valeurs s'appuie sur une étude expérimentale réalisée en utilisant uniquement des particules de sédiments naturels (F = 8,9) ou des particules d'Al₂O₃ (F = 12,5) (Anderson et al., 1992) et sur des mesures *in situ*, dans un océan ouvert (F = 10) (Anderson et al., 1983a). Cependant, des variations importantes des valeurs de F ont été mises en évidence lors d'une étude expérimentale au cours de laquelle la composition chimique des particules étaient contrôlée. Ainsi, l'hématite (F = 2,1) ne fractionne le protactinium et le thorium qu'avec une faible efficacité, la silice (F = 1,1) et le dioxyde de manganèse (F = 0,8) ne les fractionnent pas (Anderson et al., 1992). Ces données expérimentales corroborent les données obtenues *in situ* dans certaines régions océaniques particulières détaillées dans les sections 2.2.1 à 2.2.3.

2.2.1 - La ride est Pacifique et les zones d'activité hydrothermale

Les valeurs du rapport $({}^{231}Pa/{}^{230}Th)_{xs,0}$ dans les sédiments situés à vingt kilomètres de la ride est Pacifique sont très inférieures à l'activité de production. En particulier, les encroûtements d'oxyde de manganèse, d'origine hydrothermale, montrent des rapports $({}^{231}Pa/{}^{230}Th)_{xs,0}$ cinq fois plus petits que l'activité de production. Ce phénomène démontre une soustraction accrue du protactinium par MnO₂ (Kadko, 1980). Ainsi, le fractionnement entre le protactinium et le thorium diminue progressivement avec la proximité de la ride est Pacifique (Shimmield and Price, 1988). Shimmield and Price (1988) ainsi que Frank et al. (1994) ont également mis en évidence une intensification de la soustraction du 230 Th et du 231 Pa lors des pics d'activité hydrothermale. En conséquence, le rapport $({}^{231}Pa/{}^{230}Th)_{xs,0}$ ne peut être utilisé comme proxy de productivité biologique à proximité des rides océaniques et des zones d'activité hydrothermale.

2.2.2 - Les bassins suboxiques

Anderson et al. (1983b) ont montré l'existence de deux phases particulaires dans les bassins du Panama et du Guatemala. La première est caractérisée par un facteur de fractionnement de 10, proche de celui observé dans les océans ouverts. La seconde phase particulaire est caractérisée par un facteur de fractionnement inférieur à 1. La forte corrélation entre la concentration de MnO₂ et le rapport (231 Pa/ 230 Th)_{xs,0} (figure 7) indique que les particules à encroûtement d'oxyde de manganèse produisent une soustraction accrue du protactinium de la colonne d'eau. Ces particules proviennent du recyclage du manganèse à partir du sédiment suboxique des marges des bassins du Panama et du Guatemala. Dans ces bassins, F varie entre 0,49 et 6,1. Une observation similaire a été faite sur la côte de Baja Californie dont les sédiments sont caractérisés par des conditions suboxiques (Shimmield et al., 1986).



Figure 7 - Relation entre le rapport $(^{231}Pa/^{230}Th)_{xs,0}$ et la teneur en dioxyde de manganèse dans des pièges à sédiments déployés dans le bassin du Panama. Les valeurs les plus faibles du rapport $(^{231}Pa/^{230}Th)_{xs,0}$ sont liées à des fortes teneurs en MnO₂ des particules recueillies dans les pièges à sédiments. Ce phénomène indique une soustraction accrue du protactinium de la colonne d'eau par les particules à encroûtement de dioxyde de manganèse. Données de Anderson et al. (1983b).

2.2.3 - Les flux de silice biogénique

Dans les zones où les flux particulaires verticaux sont caractérisés par de fortes teneurs en silice biogénique, les valeurs de F varient entre 1,12 et 3,3 (Walter et al., 1997; Walter et al., 2001). En particulier, les valeurs de F diminuent de 1,8 à 1,12, du nord au sud, en corrélation avec une augmentation de 40 à 70 % de la teneur en silice biogénique, dans le flux particulaire (Walter et al., 1997). Cette observation a été faite dans l'océan austral où la productivité biologique est dominée par les diatomées qui sont des organismes marins à squelette siliceux.

Les zones où la productivité biologique est dominée par les diatomées représentent un lieu de soustraction accrue du protactinium. Il semble toutefois qu'en présence de silice biogénique, la valeur du facteur F soit toujours supérieure à 1. En conséquence, l'application du rapport $(^{231}Pa/^{230}Th)_{xs,0}$ en tant que proxy de la productivité biologique reste possible à l'intérieur des zones où les flux particulaires de silice biogénique sont importants. En revanche, il est impossible de comparer des zones où la productivité biologique varie entre une dominance des organismes à tests siliceux et une dominance des organismes à tests carbonatés.

2.2.4 - Variation de la composition chimique des particules au cours du temps

La variation de la composition chimique des particules au cours du temps peut induire une variation du facteur de fractionnement entre le protactinium et le thorium. Par exemple, à une augmentation de la teneur en hydroxyde de manganèse, à un instant t, va correspondre une diminution de F. Cette variation implique une soustraction accrue du protactinium de la colonne d'eau et, corrélativement, une augmentation de la valeur du rapport (231 Pa/ 230 Th)_{xs,0} dans le sédiment qui se dépose, par rapport à la valeur enregistrée dans le sédiment déposé avant le changement de composition chimique. L'utilisation du rapport (231 Pa/ 230 Th)_{xs,0} comme proxy de productivité biologique nécessite donc la stabilité du facteur de fractionnement entre le protactinium et le thorium, en un lieu donné.

2.3 - Conclusion

Les rapports entre les échelles de temps caractéristiques des processus mis en jeu dans la soustraction du ²³⁰Th et du ²³¹Pa de la colonne d'eau sont extrêmement importants pour l'utilisation du rapport (²³¹Pa/²³⁰Th)_{xs,0} comme proxy de la productivité biologique. Lorsque le temps de résidence des masses d'eau est inférieur ou équivalent au temps de résidence du ²³¹Pa, le rapport (²³¹Pa/²³⁰Th)_{xs,0} devient un indicateur de l'intensité de la circulation océanique. C'est le cas dans l'océan Atlantique.

Le deuxième paramètre à étudier avant d'utiliser le rapport (²³¹Pa/²³⁰Th)_{xs,0} comme proxy de productivité biologique est la composition chimique des particules qui composent le sédiment, et sa variation au cours du temps. L'utilisation du rapport (²³¹Pa/²³⁰Th)_{xs,0} comme proxy de productivité biologique requiert un facteur de fractionnement constant entre le protactinium et le thorium, au cours du temps. Ainsi, le rapport (²³¹Pa/²³⁰Th)_{xs,0} ne peut être utilisé comme proxy de productivité biologique dans les zones situées à proximité des rides océaniques ou dans les zones d'activité hydrothermale. Les environnements suboxiques favorisent la remobilisation d'hydroxides de manganèse qui soustraient le protactinium et le thorium avec des intensités identiques. Les variations des conditions d'oxydoréduction du milieu empêchent l'utilisation du rapport (²³¹Pa/²³⁰Th)_{xs,0} comme proxy de productivité biologique. Enfin, les rapports (²³¹Pa/²³⁰Th)_{xs,0} mesurés dans des sédiments à forte teneur en silice biogénique ne pourront pas être comparés avec d'autres types de sédiments dans le but d'établir des variations de productivité biologique.

Le Pacifique paraît être le bassin océanique le plus approprié pour faire des reconstructions de productivité biologique au moyen de l'étude du rapport $(^{231}Pa/^{230}Th)_{xs,0}$ comme le montre la très bonne corrélation entre les valeurs du rapport $(^{231}Pa/^{230}Th)_{xs,0}$ dans les sédiments superficiels et la productivité biologique actuelle (figure 8).



Figure 8 - Relation entre la productivité biologique dans l'océan Pacifique et le rapport $(^{231}Pa/^{230}Th)_{xs,0}$. Les symboles ouverts représentent les valeurs du rapport $(^{231}Pa/^{230}Th)_{xs,0}$ inférieures au taux de production de 0,093 et les symboles pleins celles qui lui sont supérieures (Walter et al., 1999). Les lignes d'iso-productivité sont représentées par des lignes vertes (50 gC m⁻² an⁻¹), jaunes (100 gC m⁻² an⁻¹) et rouges (150 gC m⁻² an⁻¹). D'après Berger et al. (1987).

3 - Remobilisation de l'uranium, du thorium, et du protactinium dans les sédiments

3.1 - Remobilisation chimique

L'advection de l'uranium, du thorium et du protactinium est négligeable dans la colonne sédimentaire. Le ²³⁰Th et son nucléide parent, le ²³⁴U, ont des coefficients de diffusion très faibles, inférieurs à 5 x 10^{-13} cm²s⁻¹ (Colley and Thomson, 1990). Cependant, la fraction de l'²³⁴U produite par désintégration radioactive du ²³⁸U dans le

sédiment peut diffuser à plus grande vitesse. Le rapport d'activité (234 U/ 238 U) décroît dans les deux premiers mètres de sédiment. En dessous de ce niveau, il augmente pour atteindre l'équilibre séculaire (Ku, 1965). Ce comportement s'explique par une migration préférentielle du 234 U vers l'interface eau/sédiment. Lors de la décroissance alpha du 238 U ($t_{\nu_2} = 4,468 \times 10^9$ ans) en 234 Th ($t_{\nu_2} = 24,1$ jours), une partie des atomes de 234 Th sortent du réseau cristallin et se retrouvent dans l'eau interstitielle du sédiment où il se désintègre en 234 U (figure 1). Ce mécanisme explique l'excès de 14 % du 234 U, par rapport à l'équilibre séculaire avec le 238 U, dans l'eau de mer (Ku et al., 1977). Bien que ce phénomène soit peu important pour notre étude, il est apparu judicieux de mesurer la contribution de la fraction authigène à la mesure du 230 Th et du 231 Pa d'après les concentrations en 238 U, qui est très faiblement mobile dans les sédiments (Colley and Thomson, 1990; Huh and Kadko, 1992), plutôt que d'après les concentrations en 234 U. Cette correction est détaillée dans le chapitre 2. Le rapport d'activité 234 U/ 238 U utilisé pour effectuer la correction est celui qui existe au moment du dépôt des sédiments, c'est-à-dire celui de l'eau de mer de 1,14 (Koide and Goldberg, 1965; Chen et al., 1986; Edwards et al., 1993).

Le ²³⁰Th et le ²³¹Pa ne sont pas remobilisables par des processus chimiques après leur dépôt dans le sédiment. En revanche, ils sont affectés par les processus de remobilisation mécanique de l'ensemble du sédiment, comme la bioturbation ou l'érosion (Kadko, 1983).

3.2 - Effets de la bioturbation sur le rapport $(^{231}Pa/^{230}Th)_{xs,0}$

L'épaisseur L affectée par la bioturbation dépend du taux de sédimentation (S) et de l'activité des organismes fouisseurs dans les sédiments, modélisée par un coefficient de mélange (D). A l'état stationnaire, la variation de concentration (C) d'un isotope dans le niveau affecté par la bioturbation peut être décrit par (Goldberg and Koide, 1962; Kadko, 1980; Huh and Kadko 1992; Albarède, 1995):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - S \frac{\partial C}{\partial z} - \lambda C = 0$$

Le rapport entre l'apport de nouveaux sédiments par les flux particulaires verticaux, et le mélange de la couche superficielle lié à la bioturbation peut être écrit sous la forme d'un nombre sans dimension: D/LS. L a une valeur caractéristique de 10 cm (Wheatcroft, 1992; Boudreau 1998; Bard, 2001). Une valeur de 30 cm² kan⁻¹ est généralement admise pour D (Guinasso and Schink, 1975). Pour des taux de sédimentation de 0,1 à 1 cm kan⁻¹, D/LS varie donc entre 3 et 30. L'effet du mélange est donc dominant par rapport aux apports sédimentaires. Corrélativement, la concentration de l'isotope considéré dans le sédiment superficiel est quasiment homogène. En revanche, l'intensité de la bioturbation a un effet direct sur les rapports d'activité entre isotopes radioactifs, car la bioturbation entraîne un mélange entre des sédiments qui viennent de se déposer et des sédiments anciens. La décroissance radioactive modifie le rapport d'activité initial des sédiments. Le mélange de sédiments anciens et de sédiments qui viennent de se déposer modifie donc le rapport d'activité de ces derniers (figure 9). Pour des taux de sédimentation supérieurs à 2 cm kan⁻¹, D/LS devient inférieur à 1,5 et l'effet de la bioturbation sur le rapport d'activité devient négligeable (figure 9). Dans les carottes sédimentaires choisies pour notre étude (annexe A), les taux de sédimentation enregistrés étant supérieurs à 2 cm kan⁻¹, le plus souvent même supérieurs à 5 cm kan⁻¹, les effets de la bioturbation peuvent donc être négligés.

3.3 - Remobilisation des sédiments par les courants de fond

Comme il a été vu dans la section 1.3.1, le flux de ²³⁰Th_{xs} qui atteint le fond des océans est équivalent à son taux de production dans la colonne d'eau surplombante à quelques exceptions près (Frank et al., 1999; Henderson et al., 1999; Yu et al., submitted). La remobilisation des sédiments par les courants de fond peut donc être suivie grâce à la comparaison entre le flux de ²³⁰Th_{xs} mesurés dans le sédiment et son taux de production théorique dans la colonne d'eau. Cet aspect est étudié dans le chapitre 3.



Figure 9 -Effets sur le rapport (²³⁰Th/²³¹Pa) du mélange des sédiments par la bioturbation et du taux de sédimentation. Pour ce cas théorique, le rapport d'activité est de 10,8 lors du dépôt. Plus la bioturbation est efficace, c'est-à-dire D élevé, plus le rapport (²³⁰Th/²³¹Pa) augmente, à cause du mélange avec des sédiments profonds pour lesquels ce rapport est plus élevé à cause de la décroissance radioactive. En revanche, pour des taux de sédimentation supérieurs à 2 cm kan⁻¹, les courbes de rapport d'activité convergent vers la valeur correspondant à celle du dépôt. L'effet de la bioturbation devient donc négligeable. Huh and Kadko, 1992.

Bibliographie

- Albarède, F., *Introduction to geochemical modeling*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 543 pp., 1995.
- Anderson, H. L., R. François, and S. B. Moran, Experimental evidence for differential adsorbtion of Th and Pa on different solid phases in seawater, *EOS, Trans. Amer. Geophys. Union* 73, 270, 1992.
- Anderson, R. F., M. P. Bacon, and P. G. Brewer, Removal of ²³⁰Th and ²³¹Pa from the open ocean, *Earth Planet. Sci. Lett.* **62**, 7-23, 1983a.
- Anderson, R. F., M. P. Bacon, and P. G. Brewer, Removal of ²³⁰Th and ²³¹Pa from the ocean margins, *Earth Planet. Sci. Lett.* **66**, 73-90, 1983b.
- Bacon, M. P., C.-A. Huh, and R. M. Moore, Vertical profiles of some radionuclides over the Alpha Ridge, Arctic Ocean, *Earth. Planet. Sci. Lett.* **95**, 15-22, 1989.
- Bacon, M. P., Tracers of chemical scavenging in the ocean: boundary effects and largescale chemical fractionation, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 325, 147–160, 1988.
- Bacon, M. P., Glacial to interglacial changes in carbonate and clay sedimentation in the Atlantic Ocean estimated from ²³⁰Th measurements, *Isot. Geosci.* **2**, 97-111, 1984.
- Bacon, M. P., and R. F. Anderson, Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea, *J. Geophys. Res.* 87 (C3), 2045-2056, 1983.
- Bacon, M.P., and J. N. Rosholt, Accumulation rates of ²³⁰Th, ²³¹Pa, and some transition metals on the Bermuda Rise, *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 651-666, 1982.
- Bard, E, Paleoceanographic implications of the difference in deep-sea sediment mixing between large and fine particles, *Paleoceanography* **16**, 235-239, 2001.
- Betzer, P. R., W. J. Showers, E. A. Laws, C. D. Winn, G. R. DiTullio, and P. M. Kroopnick, Primary production and particle fluxes on a transect of the equator at 153° W in the Pacific Ocean, *Deep Sea Res.* 31, 1-11, 1984.

- Berger, W.H., K. Fisher, C. Lai, and G. Wu, Ocean Carbon Flux: global maps of primary production and export production. In *Biogeochemical Cycling and Fluxes Between the Deep Euphotic Zone and Other Oceanic Realms*, Agegian, C. R. (Ed) NOAA National Undersea Research Program, Res. Rpt. 88-1, 1988.
- Boudreau, B. P., Mean mixed level depth of sediments : The wherfore and the why, *Limnol. Oceanogr.* **43**, 524-526, 1998.
- Brewer, P. G., Y. Nozaki, D. W. Spencer, and A. P. Fleer, Sediment trap experiments in the deep North Atlantic: isotopic and elemental fluxes, *J. Marine Res.* **38**, 703-728, 1980.
- Brewer, P. G., Minor elements in seawater. In *Chemical Oceanography*, Vol. 1, 2nd Edition, Riley, J. P., and G. Skirrow (Eds) Academic Press, New York. pp. 415-496. 1975.
- Broecker, W. S., and T.-H. Peng, *Tracers in the Sea*, Eldigio Press, Lamont-Doherty Geological Observatory of Columbia University, Palisades, New York, 690 pp., 1982.
- Broecker, W. S., A revised estimate for the radiocarbon age of North Atlantic, Deep Water, *J. Geophys. Res.* 84, 3218-3226, 1979.
- Chen, J. H., R. L. Edwards, and G.J. Wasserburg, ²³⁸U-²³⁴U-²³²Th in seawater, *Earth Planet. Sci. Lett.* **80**, 241-251, 1986.
- Colley, S., and J. Thomson, Limited diffusion of U-series radionuclides at depth in deepsea sediments, Nature **346**, 260-263, 1990.
- De Laeter, J. R., K. J. R. Rosman, and C. L. Smith, The Oklo natural reactor: cumulative fission yields and retentivity of the symmetric mass region fission products, *Earth Planet. Sci. Lett.* **50**, 238-246, 1980.
- Deuser, W. G., E. H. Ross, and R. F. Anderson, Seasonality in the supply of sediment to the deep Sargasso Sea and implications for the rapid transfer of matter to the deep ocean, *Deep-Sea Res.* **28A**, 495-505, 1981.
- Edwards, R. L., J. W. Beck, G. S. Burr, D. L. Donahue, J. M. A. Chappel, A. L. Bloom, E. R. M. Druffel, and F. W. Taylor, A large drop in atmospheric ¹⁴C /¹²C and reduced

melting in Younger Dryas, documented with ²³⁰Th ages of corals, *Science* **260**, 962-967, 1993.

- Eppley, R. W., and B. J. Peterson, Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean, *Nature* **282**, 677-680, 1979.
- Firestone, R. B., *Table of isotopes*, 8th Edition, Shirley, V.S. (Ed) John Wiley & Sons, New York. 1996.
- François, R., M. P. Bacon, M. A. Altabet, and L. D. Labeyrie, Glacial/interglacial changes in sediment rain rate in the Indian sector of Subantarctic water as recorded by ²³⁰Th, ²³¹Pa, U, and ¹⁵N, *Paleoceanography* 8, 611-629, 1993.
- François, R., M. P. Bacon, and D. O. Suman, ²³⁰Th profiling in deep-sea sediments: high resolution records of flux and dissolution of carbonate in the equatorial Atlantic during the last 24,000 years, *Paleoceanography* 5, 761-787, 1990.
- Frank, M., R. Gersonde, and A. Mangini, Sediment redistribution, ²³⁰Th_{ex} normalization and implications for the reconstruction of particle flux and export paleoproductivity. In *Use of proxies in paleoceanography: examples from the South Atlantic*, Fischer, G., and G. Wefer (Eds) Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 409-426, 1999.
- Frank, M., J.-D. Eckhardt, A. Eisenhauer, P. W. Kubik, B. Dittrich-Hannen, M. Segl, and A. Mangini, Beryllium 10, Thorium 230, and Protactinium 231 in Galapagos microplate sediments: implications of hydrothermal activity and paleoproductivity changes during the last 100,000 years, *Paleoceanography* 9, 559-578, 1994.
- Gallup, C. R., G. L. Edwards, and R. G. Johnson, The timing of high sea-levels over the past 200,000 years, *Science* **263**, 796-800, 1994.
- Guinasso, N. L., and D. R. Schink, Quantitative estimates of biological mixing rates in abyssal sediments, *J. Geophys. Res.* **80**, 3032-3043, 1975.
- Goldberg, E. D., and M. Koide, Geochronological studies of deep sea sediments by the ionium/thorium method, *Geochem. Cosmochim. Acta* **26**, 417-450, 1962.
- Henderson, G. M., C. Heinze, R. F. Anderson and A. M. E. Winguth, Global distribution of the ²³⁰Th flux to ocean sediments constrained by GCM modeling, *Deep-Sea Res.* 46, 1861-1893, 1999.

- Henderson, G. M., A. S. Cohen, and R. K. O'Nions, ²³⁴U/²³⁸U ratios and ²³⁰Th ages for Hateruma Atoll corals: implications for coral diagenesis and seawater ²³⁴U/²³⁸U ratios, *Earth Planet. Sci. Lett.* **115**, 65-73, 1993.
- Henderson, G. M., base de données, http://www.earth.ox.ac.uk/~gideonh/modelling/data /Pa-Th-Hol.data
- Huh, C. A., and D. C. Kadko, Marine sediments and sedimentation processes. In Uranium-series disequilibrium. Application to Earth, Marine, and Environmental Sciences, 2nd Edition, Ivanovich, M., and Harmon R. S. (Eds) Oxford University Press, Oxford, U. K., 460-512, 1992.
- Huh, C.-A., and T. M. Beasley, Profiles of dissolved and particulate thorium isotopes in the water column of coastal Southern California, *Earth Planet. Sci. Lett.* 85, 1-10, 1987.
- Kadko, D. C., A multitracer approach to the study of erosion in the northeast Pacific, *Earth Planet. Sci. Lett.* **63**, 13-33, 1983.
- Kadko, D., a detailed study of some uranium series nuclides at an abyssal hill area near the East Pacific Rise at 8°45'N, *Earth Planet. Sci. Lett.* **51**, 115-131, 1980.
- Koide, M., and E. D. Goldberg, Uranium-234/uranium-238 ratios in sea water, *Prog. Oceanogr.* **3**, 173-185, 1965.
- Ku, T.-L., K. G. Knauss, and G. G. Matthieu, Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition, *Deep-Sea Res.* **24**, 1002-1017, 1977.
- Ku, T. L., An evaluation of the ²³⁴U/²³⁸U method as a tool for dating pelagic sediments, *J. Geophys. Res.* **70**, 3457-3474, 1965.
- Kumar, N., G. Gwiazda, R. F. Anderson, and P. N. Froelich, ²³¹Pa/²³⁰Th ratios in sediments as a proxy for past changes in the Southern Ocean productivity, *Nature* 362, 45-48, 1993.
- Kumar, N., R. F. Anderson, R. A. Mortlock, P. N. Froelich, P. Kubik, B. Dittrich-Hannen, and M. Suter, Increased biological productivity and export production in the glacial Southern Ocean, *Nature* 378, 675-680, 1995.

- Nozaki, Y., and T. Nakanishi, ²³¹Pa and ²³⁰Th profiles in the open ocean water column, *Deep-Sea Res.* **32**, 1209-1220, 1985.
- Nozaki, Y., Y. Horibe, and H. Tsubota, The water column distributions of thorium isotopes in the western North Pacific, *Earth Planet. Sci. Lett.* **54**, 203-216, 1981.
- Pace, M. L., G. A. Knauer, D. M. Karl, and J. H. Martin, Primary production, new production and vertical flux in the eastern Pacific Ocean, *Nature* **325**, 803-804, 1987.
- Pangaea, Allemagne, www.pangaea.de, base de données.
- Rutgers van der Loeff, M. M., and G. W. Berger, Scavenging of ²³⁰Th and ²³¹Pa near the Antarctic Polar Front in the South Atlantic, *Deep-Sea Res.* (I) **40**, 339-357, 1993.
- Shimmield, G. B., J. W. Murray, J. Thomson, M. B. Bacon, R. F. Anderson, and N. B. Price, The distribution and behaviour of ²³⁰Th and ²³¹Pa at ocean margin, Baja California, Mexico, *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 2499-2507, 1986.
- Shimmield G. B., and N. B. Price, The scavenging of U, ²³⁰Th, and ²³¹Pa during pulsed hydrothermal activity at 20°S, East Pacific Rise, *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 669-677, 1988.
- Stuiver, M., P. D. Quay, and H. G. Ostlund, Abyssal water carbon-14 distribution and the age of the world oceans, *Science* **219**, 849-851, 1983.
- Suess, E., Particulate organic carbon flux in the ocean-surface productivity and oxygen utilization, *Nature* **288**, 260-263, 1980.
- Walter, H.-J., W. Geibert, M. M. Rutgers van der Loeff, G. Fischer, and U. Bathmann, Shallow vs. deep-water scavenging of ²³¹Pa and ²³⁰Th in radionuclide enriched waters of the Atlantic sector of the Southern Ocean, *Deep-Sea Res. A* **48**, 471-493, 2001.
- Walter, H.-J., M. M. Rutgers van der Loeff and R. François, Reliability of the ²³¹Pa/²³⁰Th activity ratio as a tracer for bioproductivity of the ocean. In *Use of proxies in paleoceanography: Examples from the South Atlantic*, Fischer, G., and G. Wefer (Eds), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 393-408, 1999.
- Walter, H.-J., M. M. Rutgers van der Loeff and H. Hoeltzen, Enhanced scavenging of ²³¹Pa relative to ²³⁰Th in the South Atlantic south of the Polar front: Implications for

the use of the ²³¹Pa/²³⁰Th ratio as a paleoproductivity proxy, *Earth Planet. Sci. Lett.* **149**, 85-100, 1997.

- Wheatcroft, R. A., Experimental tests for size-dependent bioturbation in the deep ocean, *Limnol. Oceanogr.* **37**, 90-104, 1992.
- Yang, H.-S., Y. Nozaki, and H. Sakai, The distribution of ²³⁰Th and ²³¹Pa in the deep-sea surface sediments of the Pacific Ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 81-89, 1986.
- Yu, E. F., R. François, M. P. Bacon, and A. P. Fleer, Fluxes of ²³⁰Th and ²³¹Pa to the deep sea: Implications for the interpretation of excess ²³⁰Th and ²³¹Pa/²³⁰Th profiles in sediments, submitted to *Earth Planet. Sci. Lett.*
- Yu, E. F., R. François, and M. P. Bacon, Similar rates of modern and last-glacial ocean thermohaline circulation inferred from radiochemical data, *Nature* 379, 689-694, 1996.
- Yu, E. F., Variations in the particulate flux of ²³⁰Th and ²³¹Pa and paleoceanographic applications of the ²³¹Pa/²³⁰Th ratio, Ph.D. thesis, MIT-WHOI, U.S.A., 269 pp., 1994.