HAL open science

Contraindre les échanges côte-large et la pompe biologique de carbone par modélisation inverse de deux radio-isotopes (radium228 et thorium234)

Guillaume Le Gland

To cite this version:

Guillaume Le Gland. Contraindre les échanges côte-large et la pompe biologique de carbone par modélisation inverse de deux radio-isotopes (radium228 et thorium234). Sciences de la Terre. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2018. Français. NNT : 2018BRES0032 . tel-01875401

HAL Id: tel-01875401

https://theses.hal.science/tel-01875401

Submitted on 17 Sep 2018

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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE
DE BRETAGNE OCCIDENTALE
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 598
Sciences de la Mer et du littoral
Spécialité : Océanographie, Physique et Environnement

Par
Guillaume LE GLAND

Contraindre les échanges côte-large et la pompe biologique du carbone par modélisation inverse de deux radio-isotopes (radium 228 et thorium 234)

Thèse présentée et soutenue à Brest, le 12 février 2018
Unité de recherche : UMR 6539 LEMAR

Rapporteurs avant soutenance :

Olivier MARCHAL	Senior scientist, WHOI
Jean-Claude DUTAY	Ingénieur CEA, LSCE

Composition du Jury :

Catherine JEANDEL Président	Directrice de recherche CNRS, LEGOS
Jean-Claude DUTAY	Ingénieur CEA, LSCE
Olivier MARCHAL	Senior scientist, WHOI
Frédéric PLANCHON	Maître de conférences UBO, LEMAR
Laurent MÉMERY Directeur de thèse	Directeur de recherche CNRS, LEMAR
Olivier AUMONT Co-directeur de thèse	Chargé de recherche, LOCEAN

Remerciements

Faire une thèse, c'est travailler trois ans en autonomie. Mais ce n'est pas travailler seul. Nous avons tous besoin les uns des autres pour avancer. Mon travail s'est inscrit dans un domaine de recherche préexistant. J'ai utilisé des outils numériques développés par d'autres et j'ai rajouté quelques briques pour construire mes propres modèles. J'ai comparé les sorties de ces modèles à des observations réalisées pour la plupart par des gens que je n'ai jamais vu. Je me suis inspiré de travaux publiés dans des revues, parfois avant ma naissance. J'ai été encadré et j'ai pu poser des questions à des collègues quand j'en ai eu besoin. J'ai conscience de cela et pour cette raison je veux remercier tous ceux qui m'ont aidé pendant toute cette période et sans qui cette thèse n'aurait pas été possible.

Je remercie en premier lieu mon directeur de thèse Laurent Mémery, d'abord pour m'avoir permis de travailler sur ce sujet passionnant et insoupçonné qu'est la modélisation d'isotopes radioactifs, mais aussi pour m'avoir relu et corrigé quand c'était nécessaire. Merci, Laurent, pour ta patience, ta disponibilité et ton soutien.

Je remercie mon co-directeur, Olivier Aumont, pour son aide précieuse en modélisation, qui m'a permis de comprendre en détail le fonctionnement des modèles NEMO et PISCES, dont les applications dépassent de loin le cadre de ma thèse. Avec toi et Laurent, nous avons eu des discussions scientifiques profondes. Merci, Olivier, pour ta disponibilité et pour tes remarques.

Merci également aux membres de mon jury de thèse, Catherine Jeandel, Frédéric Planchon, et les deux rapporteurs, Jean-Claude Dutay et Olivier Marchal, que je remercie particulièrement pour le temps qu'ils ont accepté de prendre et pour leurs remarques constructives.

Quand je me suis posé des questions, notamment de programmation ou de traitement de données, j'ai souvent demandé de l'aide à Thomas Gorgues ou à Morgane Dessert. J'ai toujours pu recevoir une réponse et bien des petits problèmes ont pu être débloqués sans perdre de temps. Merci à vous deux pour votre disponibilité et votre perspicacité.

Je n'oublie pas que, pour localiser les sources de radium 228, je me suis largement inspiré d'un programme conçu à l'origine par Laure Resplandy, qui a bien voulu me le faire partager et m'expliquer son fonctionnement. Merci, Laure, pour ta générosité.

J'ai eu la chance de passer un mois, dans le cadre de ma thèse, à la Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI), aux États-Unis. Je remercie en particulier Matt Charette, qui m'a accueilli et avec qui j'ai discuté du radium. Je remercie aussi Olivier Marchal (une deuxième fois) et Paul Lerner, qui m'ont aidé à comprendre les enjeux du thorium et de sa modélisation. Je remercie Paul Henderson pour m'avoir montré des instruments de mesure et expliqué leur fonctionnement. J'ai compris que derrière chaque point de donnée que j'utilise en modélisation inverse se cachait un travail long, difficile et savamment mené, ainsi qu'une technologie de pointe. Je remercie enfin Ken Buesseler, Scott Doney, Bill Jenkins et David Nicholson pour m'avoir écouté puis montré leurs sujets de recherche, connexes au mien, et avoir ouvert mon esprit dans de nouvelles directions. Thank you very much for your kindness, for your availability and for your help.

Je remercie tous les scientifiques qui, depuis la fin des années 1960, ont mesuré les isotopes de radium et de thorium dans tous les océans du monde et produit des milliers de points de données. Ceux qui ont mis en œuvre les programmes GEOSECS, TTO et GEOTRACES, et tous les autres. Je garde toujours à l'esprit que la modélisation numérique ne peut pas fonctionner sans les données capables de la valider. J'ai conscience du travail que toutes ces campagnes océanographiques ont nécessité.

Un chercheur n'est rien sans son environnement. J'ai travaillé pendant trois ans à Brest, au LEMAR (Laboratoire des sciences de l'Environnement MARin), j'ai assisté à ses réunions et j'ai enrichi mon esprit de ce qui s'y est dit. Merci à tous les chercheurs pour tout ce qu'ils m'ont appris. Merci aussi à l'équipe du secrétariat, Anne-Sophie, Gene, Yves. Merci à tous ceux qui ont rendu mon travail possible. Merci aussi à mes divers camarades de bureau, qui ont bien tourné en trois ans : Awal, Ghassen, Aurélie, Romain, Coraline, Nolwenn, Julia, Valentin, Fanny, Leslie et Sarah. Merci pour votre bonne humeur en toutes circonstances.

Je remercie aussi ma famille, et surtout mes parents, de m'avoir soutenu, de m'avoir posé plein de questions, et de s'être intéressée à mes travaux, au point d'attendre avec impatience la publication de mes deux articles et ma soutenance de thèse.

Merci enfin à tous ceux que j'ai oublié de remercier, parce que j'imagine qu'il y en a !

Table des matières

1. Introduction générale **1**

1.1 Avant-propos 1

1.2 Objectif de la thèse 2

1.3 Plan du manuscrit 4

2. Les radio-isotopes et l'océan **7**

2.1 Composition chimique de l'eau de mer 9

2.1.1 Qu'est-ce qu'un élément chimique ? 9

2.1.2 Composants majeurs 9

2.1.3 Éléments et isotopes traces 11

2.2 Les radio-isotopes 13

2.2.1 Généralités 13

2.2.1.1 Types de radioactivité 13

2.2.1.2 Loi de décroissance 14

2.2.2 Radio-isotopes naturels 16

2.2.3 Sources et puits des radio-isotopes naturels lourds 17

2.2.3.1 Activité et équilibre séculaire 17

2.2.3.2 Perturbation de l'équilibre séculaire 18

2.2.4 Distribution de quelques radio-isotopes dans l'océan 20

2.2.4.1 Trois isotopes de l'uranium : ^{238}U, ^{235}U et ^{234}U 20

2.2.4.2 Quatre isotopes du thorium : ^{234}Th, ^{232}Th, ^{230}Th et ^{228}Th 20

2.2.4.3 Quatre isotopes du radium : ^{228}Ra, ^{226}Ra, ^{224}Ra et ^{223}Ra . 23

2.3 Programmes de mesure des radio-isotopes 25

2.3.1 Deux programmes pionniers : GEOSECS et TTO 25

2.3.2 Un programme en cours : GEOTRACES 26

3. Modélisation numérique directe et inverse **31**

3.1 Modélisation directe de l'océan 33

3.1.1 Circulation océanique 33

3.1.1.1 Équations 33

3.1.1.2 Un modèle de circulation générale de l'océan : NEMO-OPA 39

3.1.2 Biogéochimie 45

3.1.2.1 Principes 45

3.1.2.2 Un modèle de biogéochimie : PISCES 47

3.1.3 Ajout de radio-isotopes dans un modèle préexistant 49

3.1.3.1 Méthode générale 49

3.1.3.2 Modéliser le radium 228 avec NEMO 51

3.1.3.3 Modéliser le thorium 234 avec NEMO et PISCES 53
3.2 Modélisation inverse 56
3.2.1 Généralités 56
3.2.2 Méthode des moindres carrés 58
3.2.2.1 Moindres carrés linéaires 58
3.2.2.2 Moindres carrés non-linéaires 60
3.2.2.3 Moindres carrés pondérés 62
3.2.2.4 Estimation des incertitudes 63
3.3 Outils informatiques 66

4. Échanges côte-large et radium 228 69
4.1 Les flux d'eau souterraine (SGD) 71
4.1.1 Définition et origine 71
4.1.2 Mesures directes 73
4.1.3 Estimations par traceurs 75
4.2 Méthodes fondées sur le radium 76
4.2.1 Mélange en zone côtière 77
4.2.1.1 Diffusion turbulente 77
4.2.1.2 Temps de résidence 79
4.2.2 Flux continent-océan 81
4.2.3 Modélisation inverse 3D 85
4.2.4 Pourquoi un nouveau modèle inverse ? 86

5. Modélisation inverse du radium 228 89
5.1 Résumé 91
5.2 Improving the inverse modeling of a trace isotope : how precisely can radium-228 fluxes toward the ocean and submarine groundwater discharge be estimated ? 92
5.2.1 Introduction 92
5.2.2 Methods 95
5.2.2.1 ^{228}Ra dataset 95
5.2.2.2 Forward tracer model 96
5.2.2.3 Inverse method 99
5.2.3 Results 100
5.2.3.1 ^{228}Ra fluxes 100
5.2.3.2 Model concentrations and residuals 102
5.2.3.3 Sensitivity to the number of regions 107
5.2.3.4 Submarine groundwater discharge estimates 108
5.2.4 Discussion 111
5.2.4.1 Comparisons with previous studies 111

5.2.4.2 Model biases 113
5.2.4.3 What new data would be most useful ? 115
5.2.5 Conclusions 116

6. Pompe biologique du carbone et thorium 234 125
6.1 La pompe biologique du carbone (PBC) 127
6.1.1 Définition 127
6.1.2 Quelques méthodes d'estimation 131
6.2 Méthodes fondées sur le thorium 135
6.2.1 Estimations des flux de carbone 135
6.2.1.1 Modèle à un réservoir et export 135
6.2.1.2 Modèles à plusieurs réservoirs et dynamique particulaire . 139
6.2.2 Estimations des coefficients de partage 143
6.2.2.1 Définition 143
6.2.2.2 Mesures en laboratoire 146
6.2.2.3 Mesures in-situ 147
6.2.3 La modélisation inverse 3D du ^{234}Th à l'échelle mondiale : pour quoi faire ? 149

7. Modélisation inverse du thorium 234 153
7.1 Résumé 155
7.2 An estimate of thorium 234 partition coefficient through global inverse modeling 156
7.2.1 Introduction 156
7.2.2 Methods 160
7.2.2.1 Thorium 234 dataset 160
7.2.2.2 Forward ^{234}Th model 162
7.2.2.3 Inverse method 165
7.2.2.4 List of inversions 168
7.2.3 Results 169
7.2.3.1 Model sensitivity and correlation: which partition coefficients can be constrained ? 169
7.2.3.2 Partition coefficients and residuals after inversion 172
7.2.3.3 Inversions with depth-dependent partition coefficients . . 176
7.2.4 Discussion 178
7.2.4.1 Comparisons with other partition coefficient estimates . . 178
7.2.4.2 Evaluation of 1D ^{234}Th-based carbon export models . . . 181
7.2.5 Particle export and ^{234}Th inverse modeling 184
7.2.6 Conclusions 187

8. Conclusions et perspectives **197**

Table des figures

Les radio-isotopes et l'océan

2.1 Tableau périodique des éléments et profils verticaux de leurs concentrations dans le Pacifique Nord. Figure extraite du GEOTRACES science plan (http://www.geotraces.org/libraries/documents/Science_plan.pdf). . . 10

2.2 (A) Cycle de l'azote et cofacteurs métalliques à chaque étape catalysée par une enzyme. Tous les métaux indiqués sont épuisés en surface. (B) Besoin en métaux pour l'acquisition et l'assimilation de carbone, d'azote et de phosphore par le phytoplancton marin (Morel and Price, 2003). 12

2.3 Carte de la stabilité des isotopes et des modes de désintégration des isotopes instables (Mackintosh et al., 2011) 15

2.4 Décroissance d'un élément radioactif. La désintégration de chaque atome est aléatoire mais le nombre d'atomes en fonction du temps suit une exponentielle décroissante. Figure extraite de la présentation de Frédéric Planchon à la GEOTRACES Summer School 2017. 16

2.5 Chaînes de désintégration de l'^{238}U, de l'^{235}U et du ^{232}Th, demi-vies et affinités pour les particules des différents isotopes. Figure extraite de Broecker and Peng (1982) et modifiée par Walter Geibert. 19

2.6 Concentration en ^{232}Th dissout le long de la section atlantique néerlandaise de GEOTRACES (GA02). Figure extraite du GEOTRACES electronic Atlas (http://www.egeotraces.org). 21

2.7 Activité en ^{234}Th total le long de la section atlantique américaine de GEOTRACES (GA03w). Figure extraite du GEOTRACES electronic Atlas (http://www.egeotraces.org). 22

2.8 Activité en ^{230}Th dissout le long de la section atlantique américaine de GEOTRACES (GA03w). Figure extraite du GEOTRACES electronic Atlas (http://www.egeotraces.org). 22

2.9 Activité en ^{228}Th dissout le long de la section atlantique américaine de GEOTRACES (GA03w). Figure extraite du GEOTRACES electronic Atlas (http://www.egeotraces.org). 23

2.10 Activité en ^{224}Ra dissout le long de la section atlantique américaine de GEOTRACES (GA03w). Figure extraite du GEOTRACES electronic Atlas (http://www.egeotraces.org). 24

2.11 Activité en ^{228}Ra dissout le long de la section atlantique américaine de GEOTRACES (GA03w). Figure extraite du GEOTRACES electronic Atlas (http://www.egeotraces.org). 24

2.12 Activité en ^{226}Ra dissout le long de la section atlantique américaine de GEOTRACES (GA03w). Figure extraite du GEOTRACES electronic Atlas (http://www.egeotraces.org). 25

2.13 Positions des stations échantillonnées pendant les programmes GEOSECS (1972-1978) et TTO (1981-1983) (Sanial, 2015). 26

2.14 Schéma illustrant les influences majeures sur la distribution des éléments et isotopes traces dans l'océan. Leur distribution est contrôlée par quatre interfaces et quatre processus internes. Figure extraite du « GEOTRACES science plan » (http://www.geotraces.org/libraries/documents/Science_plan.pdf). 27

2.15 Carte des sections planifiées dans le cadre du programme GEOTRACES. En rouge, les sections qui restent à accomplir ; en jaune, les sections déjà réalisées ; en noir, les sections réalisées en avance dans le cadre de l'année polaire internationale (IPY). Figure extraite de http://www.geotraces.org. 28

Modélisation numérique directe et inverse

3.1 Bilan de masse d'une particule d'eau 36

3.2 Grille C d'Arakawa. Les traceurs sont calculés sur les points T de la grille, les flux zonaux, méridionaux et verticaux sur les points U, V et W respectivement, et la vorticité sur les points f (Madec, 2015). 41

3.3 Conception du maillage d'ORCA. Les deux « pôles Nord » sont les deux foyers d'une série d'ellipses (lignes bleues). Ces ellipses sont les lignes de coordonnée j (pseudo-latitude) constante, tandis que leurs normales (lignes rouges) sont les lignes de coordonnée i (pseudo-longitude) constante (Madec, 2015). 42

3.4 Le fond de l'océan dans le modèle : (a) coordonnée z avec pas complet, (b) coordonnée z avec pas partiel, (c) coordonnée s, (d) coordonnée hydride s-z et (e) coordonnée hybride s-z avec pas partiel. (f) est comme (e) mais avec un volume variable associé à une surface libre non-linéaire (Madec, 2015). Les simulations de cette thèse utilisent le cas (b). 43

3.5 Architecture de PISCES. Ce schéma ne montre que le modèle d'écosystème et omet l'oxygène et les carbonates. Les éléments modélisés explicitement dans chaque catégorie de plancton ou de détritus sont indiqués en haut à gauche de la boîte (Aumont et al., 2015). 48

3.6 Moyenne saisonnière de surface de la concentration en chlorophylle (mg chl a m^{-3}) en Avril-Mai-Juin (a et c) et Novembre-Décembre-Janvier (b et d). (a) et (b) représentent les observations satellitaires de GLOBCOLOUR, tandis que (c) et (d) sont des résultats de PISCES (Aumont et al., 2015) 49

3.7 Concentration en carbone particulaire (μM) dans différentes régions de l'océan : ouest (a), zone oligotrophique (b) et est (c) de l'océan Atlantique Nord ; Hawaï (d) ; nord-ouest (e), nord-est (f), centre (g) et sud (h) de l'océan Pacifique. Les points noirs sont des observations tirées de Druffel et al. (1992), Lam et al. (2011) et Lam et al. (2015). Les lignes sont le modèle PISCES avec (noir) ou sans (rouge) continuum de labilité. Figure extraite de Aumont et al. (2017). 50

3.8 Schéma d'un modèle inverse linéaire 60

3.9 Schéma d'un modèle inverse non-linéaire 61

Échanges côte-large et radium 228

4.1 SGD en zone côtière et forces capables de les créer (Moore, 2010a) 72

4.2 Carte mondiale des sites où les SGD ont été estimées ou mesurées, d'après Knee and Paytan (2011). En noir, les sites étudiés avant 2002. Leurs numéros (de 1 à 45) se réfèrent à la Table 1 de Taniguchi et al. (2002). En rouge les sites d'étude depuis 2002, cités dans la Table 1 de Knee and Paytan (2011). 73

4.3 Les quatre types principaux de capteurs de SGDs, d'après Knee and Paytan (2011) : (a) capteur manuel (Lee, 1977), (b) capteur ultrasonique (Paulsen et al., 2001), (c) capteur à impulsion thermique (Taniguchi and Fukuo, 1993), (d) capteur à diffusion de colorant (Sholkovitz et al., 2003). 74

4.4 Flux de radium de la côte vers le large 77

4.5 Exemples de profils horizontaux de radium en fonction de la distance à la côte (Moore, 2000a) 79

4.6 Exemples d'âges calculés à partir du radium 223 et du radium 228 en fonction de la distance à la côte (Moore, 2000b) 80

4.7 Points de mesure de ^{228}Ra par le programme TTO et activité moyenne des 1000 premiers mètres dans des régions de 15 °× 15 ° (Moore et al., 2008) . 83

4.8 Concentrations en ^{228}Ra dans de nombreux aquifères en mer Méditerranée. Les lignes horizontales représentent la médiane, le premier quartile et le troisième quartile (Rodellas et al., 2015) 84

Modélisation inverse du radium 228

5.1 Observed concentrations of ^{228}Ra in the global ocean, averaged when available on the ORCA2 cells used for inversion. Data plotted on subfigures **(b, c, d)** are also vertically averaged in order to take all layers into account. . 95

5.2 Model ^{228}Ra source regions. 98

5.3 ^{228}Ra annual flux from each source within one standard deviation, after minimization of three cost functions. Prior estimates, proportional to shelf surfaces, are shown for comparison. 101

5.4 Model surface ^{228}Ra concentration after minimization of three cost functions. Prior estimate is shown for comparison. 102

5.5 Surface ^{228}Ra logarithmic residuals after minimization of three cost functions. Prior estimate is shown for comparison. 104

5.6 **(a)** Residuals, **(b)** logarithmic residuals, **(c)** proportional residuals, and **(d)** model ^{228}Ra concentration as a function of observed ^{228}Ra concentration. Lines of zero residuals are drawn in black. 105

5.7 Probability density functions (PDFs) of ^{228}Ra **(a)** ordinary residuals, **(b)** logarithmic residuals and **(c)** proportional residuals after inversion, compared with a Gaussian PDF (black full line) based on their standard deviations. 106

5.8 ^{228}Ra sources by basin, divided into riverine input, diffusion from sediment and SGD. Only logarithmic least-squares results are shown. Fluxes are divided the following way: Regions 1 and 38: Southern; 2–4: South Atl; 5–16: North Atl; 17–18 and 26–27: South Pac; 19–25: North Pac; 28–34: Indian; 35–37: Arctic. 109

5.9 Map of GEOTRACES cruises (from http://www.geotraces.org/cruises/cruise-summary). Planned sections are in red, completed sections in yellow, International Polar Year sections in black. Names in rectangles correspond to cruises potentially bringing the largest extra information on ^{228}Ra fluxes because they are performed in places lacking measurements. 116

Pompe biologique du carbone et thorium 234

6.1 Schéma du cycle du carbone (Stocker et al., 2013). Les perturbations de flux dues aux activités humaines sont en rouge. 128

6.2 Schéma de la pompe biologique du carbone (Lam and Marchal, 2015) . . . 129

6.3 (a) Efficacité d'export d'après le modèle de Henson et al. (2011). Les cercles représentent les mesures de ^{234}Th utilisées. (b) Moyenne annuelle d'export de carbone d'après le même modèle (en $\mathrm{gC\,m^{-2}\,a^{-1}}$). 132

6.4 Schéma du cycle de l'azote dans l'océan de surface (Eppley and Peterson, 1979) 134

6.5 Deux profils d'^{238}U et de ^{234}Th pris à proximité d'une même bouée dérivante dans l'Atlantique Nord en mai 2008 lors d'une efflorescence de diatomées (Martin et al., 2011) 137

6.6 Comparaison des termes du flux vertical de ^{234}Th d'un modèle régional 3D du Pacifique équatorial (Buesseler et al., 1995). 138

6.7 Carte des exports de carbone ($\mathrm{mgC\,m^{-2}\,j^{-1}}$) vers 100 m de profondeur déduits de profils verticaux de ^{234}Th (Le Moigne et al., 2013a) 140

6.8 Schéma du cycle du thorium (a) et des particules (b) en-dessous de la couche euphotique dans un modèle avec un seul type de particules. P et A représentent respectivement la concentration en particules et l'activité du Th dans les phases dissoute (d) et particulaire (p). k_1 et k_{-1} sont les taux d'adsorption et de désorption, β_1 est le taux de dégradation des particules et w est leur vitesse de chute. λ est la constante de désintégration radioactive (Lerner et al., 2016). 141

6.9 Paramètres des cycles du thorium et des particules à la station GT11-22 (Atlantique Nord) estimés par modélisation inverse (Lerner et al., 2016). Les cercles sont les estimations a priori, les barres grises les estimations après inversion. 143

6.10 Même figure que (6.8) mais avec deux types de particules. Deux nouveaux paramètres apparaissent : les taux d'agrégation des petites particules (β_2) et de désagrégation des grosses particules (β_{-2}). Figure extraite de Marchal and Lam (2012). 144

6.11 (A) K^d du ^{230}Th et du ^{231}Pa dans l'Atlantique Nord rangés par ordre croissant des K^d_{Th}s (Hayes et al., 2015). (B) Composition des particules correspondantes (Lam et al., 2015). (C) Concentration en particules suspendues (Lam et al., 2015). 148

Modélisation inverse du thorium 234

7.1 Location and month of the year of ^{234}Th activity observations 161

7.2 Total ^{234}Th activity observations 161

7.3 Particulate ^{234}Th activity observations 162

7.4 Particle concentrations simulated by PISCES, averaged from the surface to 100 m deep and over a year 165

7.5 Particle concentrations simulated by PISCES, averaged zonally and over a year 166

7.6 Sensitivity of total and particulate ^{234}Th activities to changes in the value of each partition coefficient. Boxes represent quartiles and dashed lines the whole range of values. 170

7.7 Correlation matrices of the sensitivity of total and particulate ^{234}Th activities to partition coefficients 171

7.8 Total ^{234}Th residuals (mod - obs) after inversion. The cost function is C_{tp}. Partition coefficients do not vary with depth (inversion TP). 173

7.9 Particulate ^{234}Th residuals (mod - obs) after inversion. The cost function is C_{tp}. Partition coefficients do not vary with depth (inversion TP). 174

7.10 Total and particulate ^{234}Th residuals (mod - obs) deeper than 100 m after inversion. The cost function is C_{tp}. Partition coefficients increase with depth and particle profiles deeper than 100 m are corrected (inversion TPZM).179

7.11 Contribution of each particle class to ^{234}Th export at equilibrium depth, averaged over one year (inversion TPZM). 180

7.12 Map of the model ^{234}Th sinking flux, error made by 1D deficit-based estimates when neglecting transport by the oceanic circulation and contributions of four transport components to this error, averaged over a year (inversion TPZM). 182

7.13 Model ^{234}Th sinking flux at the equilibrium depth at the solstice of June. Comparisons are made with AD deficit-based estimates. The difference is related to transport and unsteadiness (inversion TPZM). 183

7.14 Model ^{234}Th sinking flux at the equilibrium depth at the solstice of December. Comparisons are made with AD deficit-based estimates. The difference is related to transport and unsteadiness (inversion TPZM). . . . 184

7.15 Equatorial Pacific concentrations of small POC, large POC, calcite and biogenic silica. Black lines represent average PISCES concentrations at each depth, red lines represent corrected concentrations and crosses are observations. 193

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 Avant-propos

Notre Univers est rempli d'atomes. Les nébuleuses, les étoiles, les planètes et même la vie en sont constitués. On classe les atomes en éléments chimiques, définis par leur nombre de charge Z, et on les subdivise en isotopes, en fonction de leur nombre de masse A. Une règle générale est que les éléments les plus légers sont aussi les plus courants. L'hydrogène (H) est à la fois l'élément le plus léger, avec un seul proton, et le plus abondant dans l'Univers. Puis vient l'hélium (He), avec deux protons. Ensemble, ils représentent plus de 99% des atomes, et forment les nébuleuses, les étoiles et les planètes géantes gazeuses. Puis viennent des éléments un peu plus lourds, encore assez courants, produits par les étoiles en fin de vie : l'oxygène (O), le carbone (C), l'azote (N), le néon (Ne), le fer (Fe), le magnésium (Mg), le silicium (Si), le soufre (S), l'argon (Ar), le calcium (Ca), le sodium (Na), l'aluminium (Al), le phosphore (P) ou le chlore (Cl). Ce sont ces éléments qui composent les nuages de poussières et les astres solides, qu'ils soient rocheux, métalliques ou glacés. On y trouve les constituants principaux de la Terre (O,Na,Mg,Al,Si,Ca,Fe), de son atmosphère (H,C,N,O,Ar), de son océan (H,O,Na,Cl) et de la vie sur Terre (H,C,N,O,P,S). Les éléments plus lourds que le nickel (Z=28) sont bien plus rares, car leur production dans les étoiles ne libère pas d'énergie, elle en consomme. Au-delà du plomb (Z=82), il n'y a plus que des éléments instables, radioactifs, qui se désintègrent avec le temps et dont la quantité sur Terre ne cesse en conséquence de diminuer. La plupart des atomes radioactifs lourds présents lors de la formation de la Terre se sont désintégrés, sauf certains représentants de l'uranium 238, de l'uranium 235 et du thorium 232, qui ont pu persister grâce à leur demi-vie de l'ordre du milliard d'années. Ces trois isotopes sont chacun à l'origine d'une chaîne de désintégrations qui mène jusqu'à un isotope stable de plomb à travers une série d'intermédiaires, de concentrations encore plus faibles.

Pourquoi deux de ces éléments intermédiaires extrêmement rares, le radium (Z=88) et le thorium (Z=90), sont-ils l'objet de cette thèse ? C'est ce que nous allons essayer d'expliquer. Les isotopes étudiés, le radium 228 et le thorium 234, ne sont même pas les isotopes les plus courants de ces éléments, et ils ne sont même pas étudiés dans leur lieu habituel, les roches, mais dans l'océan, où ils existent sous forme dissoute ou attachés à des particules, à des concentrations inférieures à 2×10^{-12} g.m^{-3}. Ces deux isotopes n'ont, à ces concentrations, aucun effet sur la circulation de l'océan, ni sur sa chimie, ni sur la santé humaine ni sur la vie pour laquelle ils ne jouent aucun rôle. Ils ne façonnent en aucune manière leur environnement. Ils comptent parmi les constituants de l'océan les plus improbables et les plus insignifiants.

Pour comprendre leur intérêt, il faut comprendre la notion de « proxy ». Ces isotopes n'ont pas besoin d'être concentrés : ils ne sont pas étudiés pour eux-mêmes mais parce qu'ils enregistrent des processus océaniques importants. On ne cherche pas à déterminer leur effet mais leur cause. Leur radioactivité permet de les détecter, même lorsqu'ils sont rares, et la science a su faire de leurs propriétés chimiques simples un avantage. Alors que le carbone et les nutriments sont affectés par de nombreux processus physiques (agrégation, sédimentation...), chimiques (dissolution, précipitation, adsorption...) ou biologiques (photosynthèse, respiration...) dont il est très difficile d'isoler la contribution spécifique, les isotopes du radium et du thorium ont un nombre restreint de sources et de puits, qu'ils permettent de ce fait de contraindre. Ils sont donc des traceurs essentiels pour résoudre des problèmes insolubles par d'autres méthodes, pour voir ce qui ne se voit pas.

1.2 Objectif de la thèse

Tout au long de cette thèse, deux problèmes différents ont été étudiés au moyen de radioisotopes.

Le premier problème concerne les bords de l'océan et sa circulation horizontale. Les flux d'eau et d'éléments minéraux des continents et des plateaux continentaux vers le milieu des océans sont mal connus. Le radium permet de tracer ces flux car toutes ses sources sont continentales. Depuis des décennies, quatre isotopes du radium (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra) sont utilisés pour estimer les flux d'eaux souterraines vers l'océan (Burnett et al., 1990; Moore, 1996; Rama and Moore, 1996; Moore and Shaw, 1998; Krest et al., 1999; Charette et al., 2001; Crotwell and Moore, 2003; Hwang et al., 2005; Kim et al., 2005; Burnett et al., 2006; Loveless et al., 2008; Moore et al., 2008; Kwon et al., 2014; Rodellas et al., 2015), les flux d'autres éléments traces ou de nutriments (Rodellas et al., 2015; Charette et al., 2016) et la diffusion turbulente en zone côtière (Moore, 2000a; Hancock et al., 2006; Charette et al., 2007; Annett et al., 2013; Moore, 2015).

Le deuxième problème concerne la dynamique verticale des particules contenues dans l'océan. Le phytoplancton produit du carbone organique par photosynthèse, et certains organismes marins produisent des carbonates. Une partie de cette matière carbonée d'origine biologique est exportée vers les profondeurs, sous forme dissoute ou particulaire, et est séquestrée pour une durée pouvant aller jusqu'à quelques millénaires (DeVries and Primeau, 2011; Siberlin and Wunsch, 2011) : c'est la pompe biologique du carbone (PBC). Comme le ^{234}Th est adsorbé par les particules, il peut être utilisé pour quantifier la PBC (Murray et al., 1989; Shimmield et al., 1995; Buesseler et al., 1995; Coppola et al., 2002; Rutgers van der Loeff et al., 2011; Planchon et al., 2013; Le Moigne et al., 2013a; Roca-Martí et al., 2017) mais aussi pour décrire plus en détail la dynamique des particules dans l'océan (Clegg and Whitfield, 1991; Lerner et al., 2016).

La plupart des études utilisant le radium et le ^{234}Th sont locales, et s'intéressent à une région côtière ou à un bassin dans le cas du radium, à un profil vertical dans le cas du ^{234}Th. La présente thèse se situe dans la continuité de ces études mais avec un point de vue mondial. Elle a pour méthode la modélisation numérique. **L'objectif de cette thèse a été d'introduire le radium 228 et le thorium 234 dans un modèle couplé de circulation océanique (NEMO) et de biogéochimie (PISCES), puis de mettre en place une modélisation inverse de ces isotopes, c'est-à-dire d'estimer leurs sources et leurs puits à partir de ce modèle et d'observations issues de campagnes océanographiques.** Ceci doit permettre de regrouper des connaissances acquises lors de dizaines de campagnes dans un modèle unique, de mieux appréhender le comportement de ces éléments, d'expliquer les facteurs qui contrôlent leur distribution dans l'océan et de mieux contraindre leurs flux.

Par ailleurs, les modèles de circulation océanique sont eux-mêmes biaisés, car les processus sous maille (par exemple les viscosité et diffusivité turbulentes) doivent être paramétrisés et les forçages atmosphériques (vent, chaleur...) souffrent d'incertitudes. Les modèles de biogéochimie utilisent la circulation océanique et rajoutent leurs propres biais. L'information contenue dans les radio-isotopes peut mettre certains biais des modèles en évidence.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du programme international GEOTRACES, et a bénéficié des mesures réalisées dans le cadre des programmes GEOSECS, TTO et GEOTRACES, qui seront présentés plus en détail dans le chapitre suivant, ainsi que de dizaines de campagnes océanographiques remontant jusqu'à la fin des années 1960 (Bhat et al., 1969; Moore, 1969).

1.3 Plan du manuscrit

Les isotopes étudiés au cours de cette thèse sont le radium 228 et le thorium 234. Dans le **chapitre 2**, nous allons montrer la place qu'ils occupent dans l'océan et les situer dans la famille des isotopes traces radioactifs lourds. Nous allons détailler les propriétés physiques et chimiques de ces isotopes, discuter des phénomènes océaniques qui les affectent et expliquer de quelle manière ils peuvent être utilisés comme proxies des deux phénomènes d'intérêt que sont les flux côte-large et la pompe biologique du carbone. Ce chapitre sera l'occasion de présenter les programmes qui ont le plus contribué à notre connaissance des isotopes traces radioactifs : GEOSECS, TTO et GEOTRACES.

La méthode de cette thèse est la modélisation inverse, qui est une branche de la modélisation numérique. Dans le **chapitre 3**, nous allons poser les bases de la modélisation numérique et de son histoire. Ensuite, nous allons explorer le modèle de circulation océanique NEMO et le modèle de biogéochimie PISCES, utilisés dans le cadre de cette thèse. Nous évoquerons la manière de rajouter des traceurs dans ces modèles pour représenter le radium et le thorium. Enfin, le concept de modélisation inverse et les algorithmes utilisés dans ce cadre seront exposés.

Les échanges côte-large sont les flux d'eau ou d'éléments traces allant des continents ou des plateaux continentaux vers les océans ou l'inverse. Les isotopes du radium sont des traceurs de choix pour étudier les flux d'eau souterraine ou SGD (Submarine Groundwater Discharge), mais ils peuvent en fait être reliés à tous les flux côte-large. Dans le **chapitre 4**, nous passerons en revue les connaissances actuelles sur ces flux, et nous verrons ce que la modélisation inverse par le radium 228 peut leur ajouter.

Dans le **chapitre 5**, nous ferons une étude détaillée par modélisation inverse des flux de radium 228 des continents vers les océans. Il s'agit de découper le plateau continental en régions et d'estimer le flux émis par chaque région à partir de mesures de radium 228 prises lors de campagnes océanographiques. Une étude statistique sera menée pour déterminer les paramètres mathématiques d'inversion (nombre de régions et fonction de coût) les plus judicieux. La question de l'évaluation des SGD à partir du radium 228 sera abordée. Cette étude est décrite par le premier article écrit dans le cadre de cette thèse, publié dans le journal Biogeosciences et intitulé "Improving the inverse modeling of a trace isotope : how precisely can radium-228 fluxes toward the ocean and submarine groundwater discharge be estimated ?".

La pompe biologique du carbone est le flux de carbone organique et de particules carbonatées de la surface vers les profondeurs de l'océan. Dans le **chapitre 6**, nous passerons en revue les connaissances actuelles à son sujet, et les différentes méthodes pour l'estimer, utilisant ou non le thorium 234. Nous verrons que la dynamique des particules de l'océan

et leurs flux sont encore mal connus. Nous ferons le point sur les réactions du thorium 234 avec les particules et expliquerons l'intérêt de la modélisation inverse de cet isotope.

Dans le **chapitre 7**, nous déterminerons par modélisation inverse les coefficients de partage du thorium 234 sur plusieurs types de particules de taille et de composition chimique différentes. Bien que cette méthode ne permette pas de contraindre directement la pompe biologique du carbone, elle ouvre des pistes pour améliorer les modèles numériques de dynamique particulaire et réviser plusieurs hypothèses des études locales de pompe biologique du carbone. Cette étude est décrite par le deuxième article écrit dans le cadre de cette thèse, intitulé "An estimate of thorium-234 partition coefficients through inverse modeling".

Le **conclusion** sera l'occasion de faire un bilan sur l'utilité de la modélisation inverse d'éléments traces, sur les améliorations qui pourront lui être apportées dans un futur proche, mais aussi sur les limites de cette méthode.

Chapitre 2

Les radio-isotopes et l'océan

2.1 Composition chimique de l'eau de mer 9
2.1.1 Qu'est-ce qu'un élément chimique ? 9
2.1.2 Composants majeurs 9
2.1.3 Éléments et isotopes traces 11
2.2 Les radio-isotopes 13
2.2.1 Généralités 13
2.2.1.1 Types de radioactivité 13
2.2.1.2 Loi de décroissance 14
2.2.2 Radio-isotopes naturels 16
2.2.3 Sources et puits des radio-isotopes naturels lourds 17
2.2.3.1 Activité et équilibre séculaire 17
2.2.3.2 Perturbation de l'équilibre séculaire 18
2.2.4 Distribution de quelques radio-isotopes dans l'océan 20
2.2.4.1 Trois isotopes de l'uranium : ^{238}U, ^{235}U et ^{234}U 20
2.2.4.2 Quatre isotopes du thorium : ^{234}Th, ^{232}Th, ^{230}Th et ^{228}Th 20
2.2.4.3 Quatre isotopes du radium : ^{228}Ra, ^{226}Ra, ^{224}Ra et ^{223}Ra . 23
2.3 Programmes de mesure des radio-isotopes 25
2.3.1 Deux programmes pionniers : GEOSECS et TTO 25
2.3.2 Un programme en cours : GEOTRACES 26

2.1 Composition chimique de l'eau de mer

2.1.1 Qu'est-ce qu'un élément chimique ?

Chaque atome se compose d'un noyau, de charge électrique positive, et d'un nuage d'électrons, de charge électrique négative. L'ensemble est électriquement neutre. Le noyau, qui représente l'essentiel de la masse, est constitué de nucléons, c'est-à-dire de protons, chargés positivement, en nombre égal aux électrons, et de neutrons, sans charge électrique. Un atome se caractérise d'abord par son nombre de protons, appelé nombre de charge ou numéro atomique, qui détermine son nombre d'électrons. Le numéro atomique définit un élément chimique. Deux atomes du même élément peuvent avoir un nombre total de nucléons, ou nombre de masse, différent. On dit qu'ils sont des isotopes du même élément. On les note $^{A}_{Z}$X où Z est le numéro atomique, A le nombre total de nucléons et X le symbole de l'élément chimique.

Les électrons contrôlent les propriétés chimiques d'un atome. Ils leurs permettent de se lier pour former de nouvelles espèces chimiques plus stables. Pour cette raison, les différents isotopes d'un même élément, qui ont le même nombre d'électrons, ont des propriétés chimiques presque identiques, bien que leurs propriétés nucléaires soient parfois très différentes.

Tous les éléments chimiques et isotopes naturels sont présents dans les océans (Fig 2.1), soit sous forme dissoute, soit sous forme particulaire, c'est-à-dire attachés à des particules solides en suspension. Mais leurs concentrations sont très diverses. Les éléments sont d'autant plus concentrés qu'ils sont abondants sur Terre et capables de former des composés solubles dans l'eau de mer. Leur concentration peut également être influencée par les organismes vivants. Il convient pour préciser l'objet de notre étude de faire la distinction entre les composants majeurs de l'océan et les éléments traces, dont font partie le radium et le thorium.

2.1.2 Composants majeurs

L'océan se compose très majoritairement d'eau et d'ions minéraux dissouts. La proportion massique d'ions est appelée « salinité ». Sa valeur dépend des masses d'eau mais elle est souvent proche de 35 $\mathrm{g\,kg^{-1}}$ dans l'océan ouvert. Certaines mers intérieures ont des salinités différentes. Si une mer reçoit plus d'eau douce par les précipitations, les fleuves et les eaux souterraines qu'elle n'en perd par évaporation, sa salinité sera plus basse que celle de l'océan environnant. C'est le cas par exemple de la mer Baltique et de la mer Noire, dont la salinité de surface est plutôt comprise entre 10 et 20 $\mathrm{g\,kg^{-1}}$. Au contraire, si elle perd plus d'eau douce par évaporation qu'elle n'en reçoit, sa salinité sera plus élevée que celle de l'océan. C'est le cas de la mer Méditerranée et de la mer Rouge, où la salinité

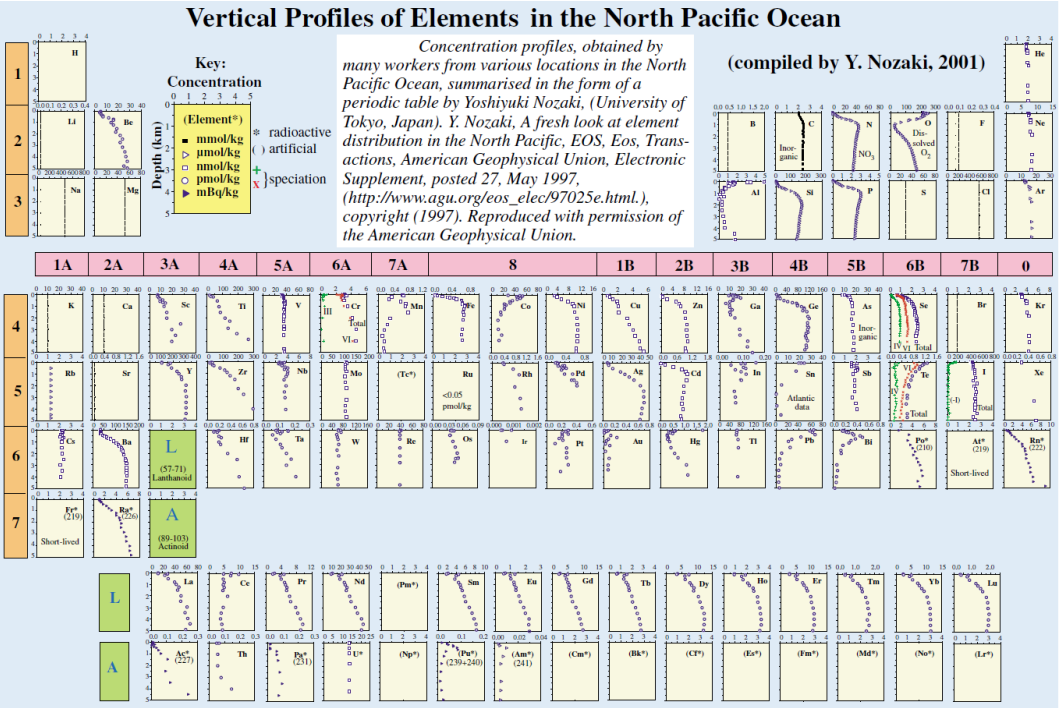

Figure 2.1: Tableau périodique des éléments et profils verticaux de leurs concentrations dans le Pacifique Nord. Figure extraite du GEOTRACES science plan (http://www.geotraces.org/libraries/documents/Science_plan.pdf).

peut approcher 40 g kg^{-1}. Il s'agit dans tous les cas d'une salinité assez élevée pour avoir un effet significatif sur la masse volumique et pour altérer les propriétés de l'eau. Le point de congélation de l'eau de mer en est modifié, passant de 0°C à environ -2°C. De plus, la salinité change la stratification en température, car l'eau salée est d'autant plus dense qu'elle est froide, alors que l'eau douce atteint son maximum de densité à 4°C. Ce sont donc les masses d'eau les plus froides qui occupent les profondeurs des océans. Enfin, la salinité a un effet direct sur la densité et contrôle la stratification dans les régions polaires, où les gradients verticaux de température sont faibles. Dans ces régions se forment l'Eau Profonde de l'Alantique Nord et l'eau Antarctique de Fond, qui plongent en-dessous des autres eaux froides grâce à leur plus forte salinité. Pour toutes ces raisons, la salinité est une grandeur hydrologique essentielle.

Il a été observé expérimentalement que la concentration de chaque ion majeur dans l'océan pouvait varier mais que sa proportion parmi l'ensemble des ions ne variait pas. La salinité est donc une grandeur suffisante pour connaître la concentration de tous les ions majeurs. Cette relation est appelée « principe de Marcet » ou « loi de Dittmar ». Elle signifie que les processus physiques, chimiques ou biologiques ne modifient les quantités d'ions majeurs dans l'océan que sur des périodes de temps bien plus longues que celles de la circulation océanique. Les ions dont la concentration dépasse 0,1 g kg^{-1} sont les ions chlorure (Cl^-), sulfate (SO_4^{2-}), hydrogénocarbonate (HCO_3^-), sodium (Na^+), potassium (K^+), magnésium (Mg^{2+}) et calcium (Ca^{2+}). Mais d'autres éléments plus rares comme le

bore (B), le fluor (F), le brome (Br), le strontium (Sr) ou l'uranium (U) sont suffisamment peu réactifs pour que leur concentration reste approximativement proportionnelle à celle des ions majeurs.

L'eau de mer contient les principaux éléments constitutifs de la vie. L'hydrogène (H), le carbone (C), l'oxygène (O), l'azote (N), le phosphore (P) et le soufre (S) se trouvent dans tous les organismes vivants mais aussi dans des espèces chimiques minérales d'où les organismes vivants les extraient : l'eau (H_2O), le dioxygène dissout (O_2), le dioxyde de carbone (CO_2) et les ions carbonate (CO_3^{2-}), hydrogénocarbonate (HCO_3^-), ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), phosphate (PO_4^{3-}) et sulfate (SO_4^{2-}). Le silicium (Si) est pour sa part un élément indispensable pour certains groupes de microorganismes comme les diatomées. Il est présent dans l'eau de mer, notamment sous forme d'ions silicate (SiO_4^{4-}). L'ammonium, les nitrates, les phosphates et les silicates ne sont pas des ions majeurs : leur concentration dans l'océan est un peu plus faible et beaucoup plus variable. On les appelle « macronutriments ». C'est souvent l'un de ces nutriments qui, par sa trop faible concentration, limite la croissance du phytoplancton. Pour autant, l'azote, le phosphore et le silicium ne sont généralement pas classés parmi les éléments traces.

2.1.3 Éléments et isotopes traces

Certains éléments chimiques sont présents dans l'océan en très faible concentration et ne peuvent pas affecter sa dynamique à travers la masse volumique : ce sont les éléments traces. Malgré les faibles quantités, certains éléments traces sont très liés à des processus océaniques importants, ce qui justifie leur étude.

Certains sont des nutriments essentiels pour les microorganismes marins. Ainsi le fer (Fe), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le molybdène (Mo) et le cadmium (Cd) entrent dans la composition de metalloenzymes nécessaires à l'absorption du carbone, de l'azote ou du phosphore par les cellules (Morel and Price, 2003) (Fig 2.2). Ces éléments peuvent limiter la croissance du phytoplancton dans certaines parties de l'océan. Le fer est par exemple considéré comme le nutriment limitant dans l'océan austral, le Pacifique équatorial et le Pacifique Nord, régions dites HNLC (High Nutrient Low Chlorophyll) où la concentration en macronutriments est élevée mais la concentration en chlorophylle faible (Martin and Fitzwater, 1988). D'autres éléments traces sont toxiques. C'est le cas du mercure (Hg) et du plomb (Pb), rejetés par l'activité humaine, mais certains micronutriments, comme le Cu et le Cd, sont eux-aussi toxiques au-dessus d'une certaine concentration.

Enfin, d'autres éléments traces sont utilisés comme « proxies » : ils ne sont pas étudiés pour eux-mêmes car ils n'ont d'impact ni sur la circulation océanique ni sur la vie. En revanche, ils contiennent une information sur des processus océaniques difficiles à observer directement. Pour utiliser ces proxies, il est souvent nécessaire de distinguer les

différents isotopes. Les éléments stables, comme l'azote (N) ou l'oxygène (O), peuvent être fractionnés : cela signifie que certains processus physiques, chimiques ou biologiques affectent un peu plus certains isotopes que d'autres. Par exemple, les organismes vivants absorbent un peu plus facilement les isotopes légers d'un élément que les isotopes lourds, et l'eau contenant de l'oxygène 18 s'évapore un peu moins et précipite un peu plus vite que celle contenant de l'oxygène 16. La proportion d'isotope lourd sera donc plus faible dans les organismes vivants que dans l'océan, tandis que les glaciers et l'eau contenue dans l'atmosphère seront appauvris en oxygène 18 : on parle de « fractionnement ». Pour les éléments radioactifs ou radiogéniques (produits par la radioactivité), la différence est encore plus fondamentale, et leurs différents isotopes peuvent présenter des distributions dans l'espace et dans le temps radicalement différentes, comme nous le verrons pour les isotopes du thorium et du radium. En effet, non seulement les différents isotopes n'ont pas la même demi-vie, donc pas le même temps de résidence dans l'océan, mais leurs sources peuvent aussi être différentes. Les proxies permettent de tracer des processus physiques, chimiques ou biologiques de l'océan actuel mais servent aussi en paléocéanographie. Par exemple, le thorium 230 et le protactinium 231 des sédiments sont utilisés pour reconstruire la circulation et la productivité de l'océan jusqu'à plusieurs dizaines de milliers d'années dans le passé (Marchal et al., 2000; Henderson and Anderson, 2003).

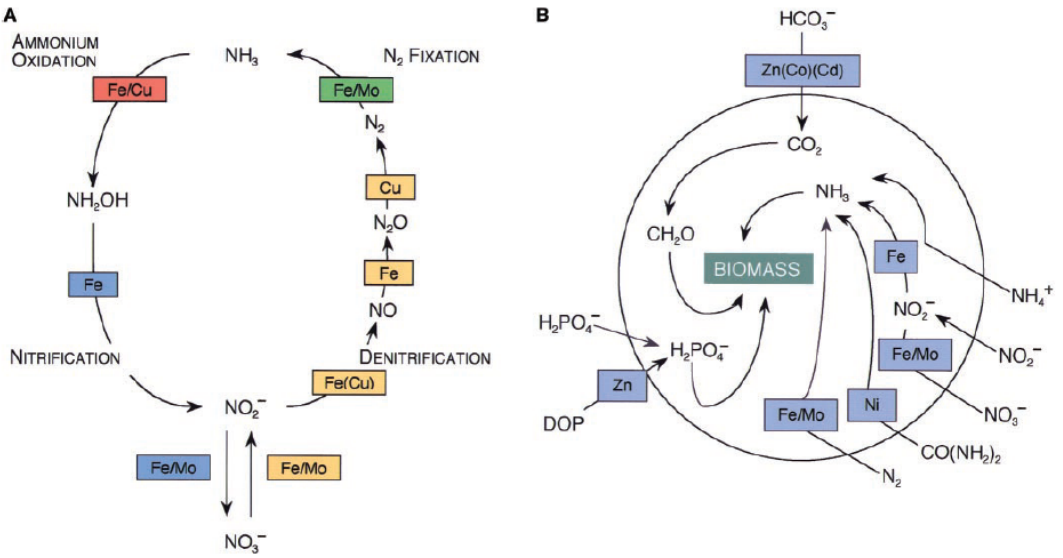

Figure 2.2: (A) Cycle de l'azote et cofacteurs métalliques à chaque étape catalysée par une enzyme. Tous les métaux indiqués sont épuisés en surface. (B) Besoin en métaux pour l'acquisition et l'assimilation de carbone, d'azote et de phosphore par le phytoplancton marin (Morel and Price, 2003).

2.2 Les radio-isotopes

2.2.1 Généralités

2.2.1.1 Types de radioactivité

Les noyaux atomiques peuvent être instables et se désintégrer en libérant de l'énergie et des particules. Un atome est alors transformé en un autre, mais la charge et le nombre de nucléons doivent être conservés. En fonction du type d'instabilité, les désintégrations seront de types différents. Les éléments plus lourds que le plomb (Z=82) n'ont aucun isotope stable car leurs noyaux sont déstabilisés par la force de répulsion électromagnétique entre leurs nombreux protons. Ils se désintègrent alors en émettant une particule composée de deux protons et de deux neutrons, la particule « alpha » (α), qui peut être vue comme un noyau d'hélium 4. On appelle cette réaction la désintégration α. Son bilan s'écrit de la manière suivante :

$$ {}^{A}_{Z}X \rightarrow^{A-2}_{Z-2} Y +^{4}_{2} He \tag{2.1} $$

Un exemple de cette réaction est la désintégration de l'uranium 238 en thorium 234 :

$$ {}^{238}_{92}U \rightarrow^{234}_{90} Th +^{4}_{2} He \tag{2.2} $$

Les autres éléments chimiques possèdent des isotopes stables. Mais la grande majorité de leurs isotopes connus sont instables, car le nombre de neutrons et de protons doivent suivre certaines proportions pour qu'un noyau soit stable. De l'hydrogène (Z=1) jusqu'au calcium (Z=20), les noyaux stables ont à peu près autant de protons que de neutrons, puis le nombre de neutrons nécessaire pour assurer la stabilité augmente et il faut jusqu'à 3 neutrons pour 2 protons pour les éléments les plus lourds. Par exemple un isotope stable du mercure est le mercure 200 (${}^{200}_{80}$Hg), doté de 80 protons et de 120 neutrons. Les nombreux isotopes qui dévient de cette « vallée de la stabilité » (Fig. 2.3) se désintègrent par une réaction dite « beta » (β), qui change la nature d'un de leurs nucléons, pour se rapprocher des conditions de stabilité. Il existe deux sortes de désintégrations β. Celles qui transforment un neutron en proton sont appelées β^-. La conservation de la charge et de l'énergie imposent l'émission de deux autres particules, un électron (e^-), aussi appelé dans ce cas « particule β^- », et un antineutrino ($\overline{\nu_e}$). Son bilan s'écrit donc :

$$ {}^{A}_{Z}X \rightarrow^{A}_{Z+1} Y + e^- + \overline{\nu_e} \tag{2.3} $$

C'est par exemple cette réaction qui transforme le carbone 14 en azote 14 (stable), selon

l'équation :

$$ {}^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + e^- + \overline{\nu_e} \tag{2.4} $$

Les réactions β^+, pour leur part, transforment un proton en neutron, avec émission d'un positron, ou « particule β^+ », qui est l'antiparticule chargée positivement de l'électron, et d'un neutrino ν_e :

$$ {}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A}_{Z-1}Y + e^+ + \nu_e \tag{2.5} $$

Ce type de désintégration est beaucoup plus rare sur Terre. C'est par exemple le cas du magnésium 23 qui se transforme en sodium 23.

$$ {}^{23}_{12}Mg \rightarrow {}^{23}_{11}Na + e^+ + \nu_e \tag{2.6} $$

Les désintégrations β^+ sont en revanche supposées très courantes dans les étoiles, où elles sont nécessaires pour transformer l'hydrogène 1, qui est à la base des réactions de fusion nucléaire mais ne contient pas de neutron, en atomes plus lourds qui contiennent tous des neutrons. Il existe aussi une autre manière que la réaction β^+ de transformer un proton en neutron : la capture électronique. Dans cette variante, un proton capture un électron et produit un neutron et un neutrino :

$$ {}^{A}_{Z}X + e^- \rightarrow {}^{A}_{Z-1}Y + \nu_e \tag{2.7} $$

Après une désintégration α ou β, le noyau est laissé dans un état excité. Il peut alors se désexciter en émettant un rayonnement électromagnétique de très haute fréquence et donc très énergétique, le rayonnement « gamma » (γ). Il existe enfin des modes de désintégration plus rares, comme l'émission de protons, l'émission de neutrons ou la fission spontanée (éclatement d'un noyau lourd en deux noyaux plus légers), mais ils n'ont lieu que pour des isotopes extrêmement instables.

2.2.1.2 Loi de décroissance

Les désintégrations nucléaires α et β et la désexcitation γ ne dépendent pas des conditions extérieures (température, pression, pH, substances chimiques présentes ...). Elles ne dépendent pas non plus de l'âge de l'atome. La désintégration est un processus aléatoire : pendant une petite durée dt, chaque atome radioactif de l'isotope X a une probabilité $\lambda_X dt$ de se désintégrer. On appelle λ_X la constante de désintégration radioactive de l'isotope X. Cette constante peut être calculée à partir d'expériences en laboratoire et est généralement connue avec une grande précision. En pratique, quand le nombre d'atomes et de désintégrations en jeu sont très grands, on peut considérer $\lambda_X dt$ d'un point de vue

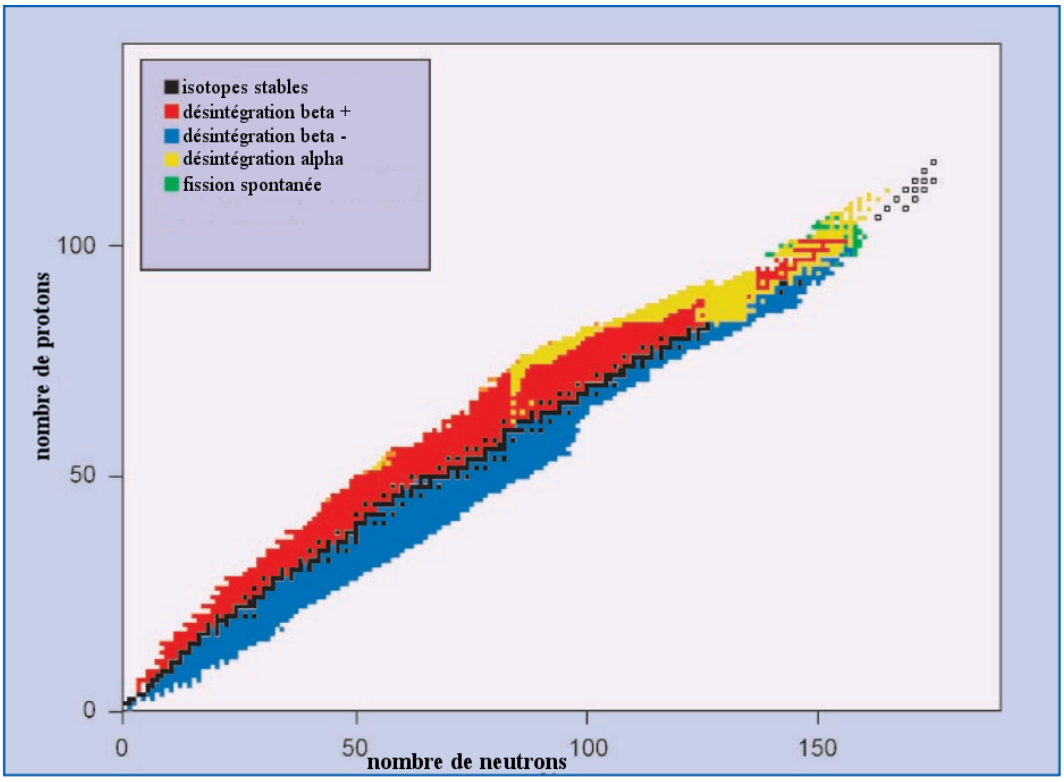

Figure 2.3: Carte de la stabilité des isotopes et des modes de désintégration des isotopes instables (Mackintosh et al., 2011)

statistique, comme la proportion d'atomes de l'isotope X à se désintégrer pendant la durée dt. En l'absence de source et de transport, la concentration C_X d'un élément radioactif suit donc l'équation suivante :

$$\frac{\partial C_X}{\partial t} = -\lambda_X C_X \tag{2.8}$$

La concentration en fonction du temps est donc une simple exponentielle décroissante (Fig 2.4).

$$C_X(t) = C_X^0 e^{-\lambda_X t} \tag{2.9}$$

C'est le paradoxe de la désintégration radioactive : bien qu'aléatoire, elle suit une loi plus simple, plus prévisible et mieux connue que la plupart des processus physiques, chimiques ou biologiques.

Un radio-isotope peut aussi être caractérisé par sa demi-vie $t_{1/2}$, qui est le temps au bout duquel chaque atome a une chance sur deux de s'être désintégré. Tout comme λ, $t_{1/2}$ peut être interprété de manière statistique, comme le temps au bout duquel la moitié d'un échantillon se sera désintégrée. Cette constante est entièrement déterminée par la précédente. En effet, d'après l'équation de la décroissance radioactive, $e^{-\lambda t_{1/2}} = \frac{1}{2}$, d'où $t_{1/2} = \frac{ln2}{\lambda}$.

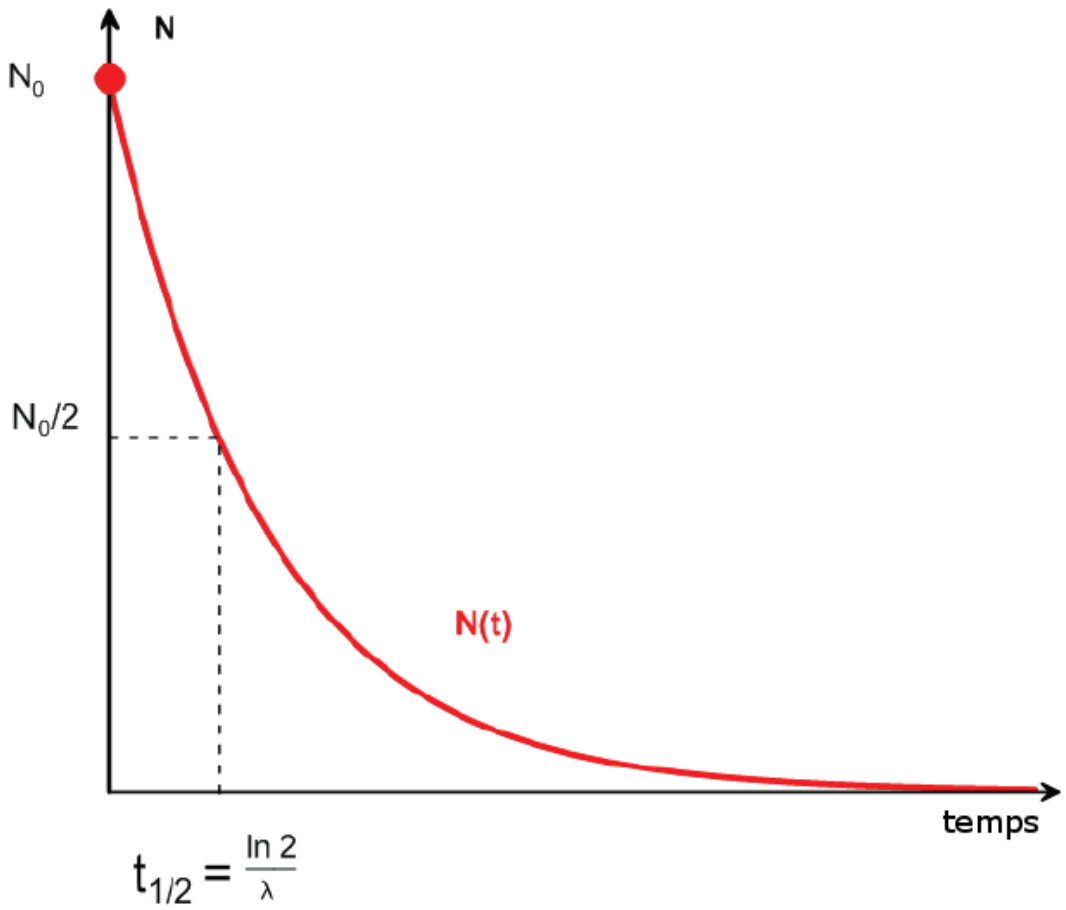

Figure 2.4: Décroissance d'un élément radioactif. La désintégration de chaque atome est aléatoire mais le nombre d'atomes en fonction du temps suit une exponentielle décroissante. Figure extraite de la présentation de Frédéric Planchon à la GEOTRACES Summer School 2017.

2.2.2 Radio-isotopes naturels

Plusieurs dizaines de radio-isotopes naturels existent sur Terre. Ils ont deux origines possibles : certains étaient présents lors de la formation de la Terre, d'autres sont produits et désintégrés en permanence.

La plupart des radio-isotopes légers ont une demi-vie inférieure de plusieurs ordres de grandeur à l'âge de la Terre : tous leurs représentants présents il y a 4,5 milliards d'années se sont donc déjà désintégrés. Pourtant, plusieurs de ces radio-isotopes sont encore actifs, car ils sont recréés en permanence par les rayons cosmiques. Le plus connu d'entre eux est le carbone 14 ($t_{1/2} = 5730 \pm 40$ a). L'homme peut aussi créer des radio-isotopes artificiels dans les centrales nucléaires ou par des essais nucléaires : par exemple de l'hydrogène 3, aussi appelé tritium ($t_{1/2} = 12,32$ a), et des produits de fission, comme l'iode 131 ($t_{1/2} = 8,02$ j) qui constitue un problème de santé publique lors des accidents nucléaires. Certains isotopes légers sont utilisés en océanographie, comme le $^{14}_{6}$C, qui permet d'estimer l'âge des masses d'eau (Broecker et al., 1960; Key et al., 2014), et le tritium artificiel, qui permet de contraindre la circulation océanique (Mémery and Wunsch, 1990). Tous

les isotopes mentionnés ci-dessus se désintègrent par radioactivité β^-.

Quatre isotopes présents lors de la formation de la Terre ont une demi-vie très longue qui a permis à certains de leurs représentants de persister jusqu'à nos jours : ce sont l'uranium 238 ($t_{1/2} = 4,47 \times 10^9$ a), l'uranium 235 ($t_{1/2} = 0,704 \times 10^9$ a), le thorium 232 ($t_{1/2} = 14,05 \times 10^9$ a) et le potassium 40 ($t_{1/2} = 1,25 \times 10^9$ a). À l'exception du potassium 40 ; qui se désintègre en calcium 40, un isotope stable, par radioactivité β^- ; ils appartiennent à la famille des isotopes radioactifs lourds et se désintègrent par radioactivité α. Les produits de leur désintégration sont eux-mêmes radioactifs, et se désintègrent à leur tour en d'autres isotopes radioactifs, et ainsi de suite, jusqu'à atteindre l'un des isotopes stables du plomb. C'est ainsi que des isotopes moins stables d'uranium et de thorium ou des éléments rares comme le radium ($_{88}Ra$), le radon ($_{86}Rn$) ou le polonium ($_{84}Po$) sont produits en permanence par la désintégration d'isotopes plus lourds. Chacune des trois chaînes de désintégration est composée de 10 à 14 désintégrations α ou β^-. Les isotopes intermédiaires forment trois familles radioactives complètement distinctes, puisque le nombre de nucléons ne peut varier que de 0 ou de 4 à chaque désintégration, et reste ainsi de la forme 4n+2 pour la famille du $^{238}_{92}U$, 4n+3 pour la famille du $^{235}_{92}U$ et 4n pour celle du $^{232}_{90}Th$. Une quatrième famille, avec des nombres de nucléons de la forme 4n+1, est théoriquement possible, mais n'existe pas dans la nature faute d'isotope réservoir de demi-vie assez longue. Les isotopes intermédiaires entre les trois réservoirs et les isotopes stables de plomb ont des demi-vies beaucoup plus courtes, ne dépassant pas les 245000 a de l'uranium 234. Pour cette raison, leurs représentants présents à la formation de la Terre se sont désintégrés et ils ne subsistent aujourd'hui que sous forme de produits de désintégration d'isotopes plus lourds. Les éléments plus lourds que l'uranium ont eux-aussi des demi-vies plus courtes : ils existaient peut-être il y a 4,5 milliards d'années, mais ont disparu depuis et n'ont pas pu être recréés naturellement.

2.2.3 Sources et puits des radio-isotopes naturels lourds

2.2.3.1 Activité et équilibre séculaire

Continuons pour l'instant de négliger les réactions chimiques et le transport des radio-isotopes. Les concentrations des trois isotopes réservoirs suivent alors la loi de décroissance exponentielle. Leurs produits, en revanche, ont un comportement différent, car ils sont à la fois créés et détruits par la radioactivité. Soit un isotope fils Y, produit par la désintégration de son isotope père X. Chaque atome de l'élément père qui se désintègre produit un atome de l'élément fils.

$$\frac{\partial C_Y}{\partial t} = -\lambda_Y C_Y + \lambda_X C_X \tag{2.10}$$

Si X a une demi-vie beaucoup plus longue que Y, sa concentration peut être supposée

constante à l'échelle de temps de Y. La solution de l'équation précédente peut alors s'écrire :

$$C_Y(t) = \frac{\lambda_X}{\lambda_Y} C_X + \left(C_Y^0 - \frac{\lambda_X}{\lambda_Y} C_X \right) e^{-\lambda_Y t} \tag{2.11}$$

La concentration de l'isotope fils converge donc vers $\frac{\lambda_X}{\lambda_Y} C_X$, après plusieurs fois sa propre demi-vie. On remarque que la vitesse de convergence dépend seulement de l'isotope fils, pas de l'isotope père, tant que ce dernier a une concentration constante. Un équilibre permanent s'installe donc entre X et Y en l'absence de perturbations : on parle d' « équilibre séculaire ». Il est toutefois peu pratique de juger de l'équilibre ou du déséquilibre de deux radio-isotopes en se fondant sur leurs concentrations, car il faut en permanence multiplier ou diviser par le facteur de conversion $\frac{\lambda_X}{\lambda_Y}$. Cette difficulté peut être contournée par un changement de variable. Les concentrations d'isotopes radioactifs peuvent être remplacées sans perte d'information par leur activité A, c'est-à-dire par leur nombre de désintégrations par unité de temps. En moyenne sur une durée suffisante pour lisser les perturbations aléatoires, cette grandeur vaut :

$$A_X = \lambda_X C_X \tag{2.12}$$

L'activité se mesure en désintégrations par minute (dpm) ou en désintégrations par seconde, aussi appelées becquerel (Bq). Au cours de cette thèse, l'activité (par unité de volume) des divers radio-isotopes dans l'eau de mer sera le plus souvent mesurée en désintégrations par minute et par mètre cube ($\mathrm{dpm\,m^{-3}}$). L'activité évolue de la manière suivante :

$$\frac{\partial A_Y}{\partial t} = -\lambda_Y (A_Y - A_X) \tag{2.13}$$

$$A_Y(t) = A_X + (A_Y^0 - A_X) e^{-\lambda_Y t} \tag{2.14}$$

Écrit dans ces unités, l'équilibre séculaire consiste en ce que l'isotope père et l'isotope fils ont une activité identique : il y a autant de création de Y par désintégration de X (A_X) que de désintégration de Y (A_Y), ce qui garantit l'équilibre de ce denier isotope.

2.2.3.2 Perturbation de l'équilibre séculaire

Si tous les éléments radioactifs plus lourds que le plomb avaient le même comportement chimique, ils resteraient à l'équilibre séculaire et n'auraient aucun intérêt en

océanographie. Mais si certains ont une source ou un puits spécifique alors l'équilibre est rompu et la distribution de l'isotope contient une information sur le processus supplémentaire. Une propriété importante varie le long de la chaîne de désintégration : la solubilité dans l'eau de mer (Fig. 2.5). L'uranium, soluble, se désintègre ainsi en thorium, insoluble, dont la plupart des isotopes se désintègrent en radium, soluble. Puis viennent le radon, un gaz noble, et le polonium, un solide insoluble.

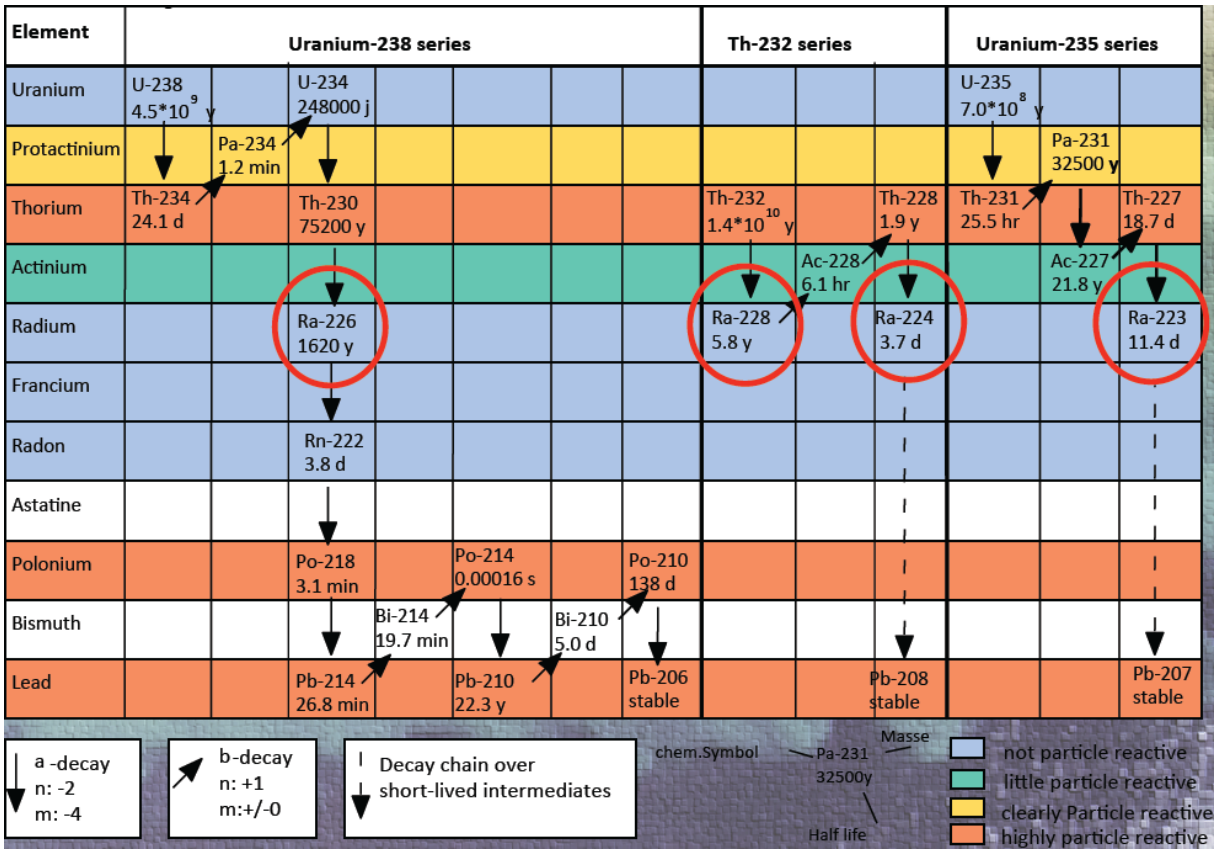

Figure 2.5: Chaînes de désintégration de l'^{238}U, de l'^{235}U et du ^{232}Th, demi-vies et affinités pour les particules des différents isotopes. Figure extraite de Broecker and Peng (1982) et modifiée par Walter Geibert.

La solubilité contrôle l'affinité pour les particules : les éléments insolubles adhèrent aux particules et coulent avec elles, ce qui leur permet de s'échapper de l'océan. Ainsi, chaque isotope de thorium aura une activité dans l'océan plus faible que son isotope père soluble d'uranium ou de radium, particulièrement dans la couche euphotique où il y a beaucoup de particules créées par le plancton ou apportées par les rivières. Au contraire, les éléments solubles créés par la désintégration d'éléments insolubles ont une plus grande activité dans l'océan que leurs isotopes pères. C'est le cas du radium, qui est émis par les marges continentales et transporté vers l'intérieur de l'océan par la circulation. Le thorium contient une information sur le flux de particules de la surface vers les profondeurs, son puits, tandis que le radium contient une information sur les flux côte-large, sa source. Les radio-isotopes sont aussi transportés par la circulation, ce qui peut rendre leur distribution

plus difficile à interpréter.

Les isotopes d'un même élément sont distribués de manière différente du fait de leur demi-vie différente. Un isotope de courte demi-vie a nécessairement une source locale et proche dans le temps, puisqu'en quelques demi-vies, il n'a pas le temps de se disperser. Les isotopes de longue demi-vie sont transportés par la circulation. Ils contiennent de ce fait une information à l'échelle régionale, voire mondiale.

2.2.4 Distribution de quelques radio-isotopes dans l'océan

Connaître la distribution dans l'océan de plusieurs radio-isotopes d'uranium, de thorium et de radium est utile pour comprendre l'utilisation faite au cours de cette thèse du ^{228}Ra et du ^{234}Th. Les radio-isotopes sont distribués en fonction de leur demi-vie, de leur solubilité, de la solubilité de leur isotope père.

2.2.4.1 Trois isotopes de l'uranium : ^{238}U, ^{235}U et ^{234}U

L'uranium est insoluble dans l'eau pure. Toutefois, dans les conditions d'oxydation actuelles de l'océan, il prend l'état d'oxydation +6 et forme un complexe soluble avec les ions carbonate : $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ (Klinkhammer and Palmer, 1991). L'uranium 238 est le premier isotope de la chaîne qui porte son nom. Tous les isotopes radioactifs lourds dont le nombre de nucléons est de la forme 4n+2 sont ses descendants, et ce jusqu'au ^{206}Pb. Sa demi-vie est égale à $4,47 \times 10^9$ a. Il se désintègre en ^{234}Th. Le ^{234}Th, dont la demi-vie est de $24,1$ j, se désintègre à son tour en uranium 234 ($t_{1/2} = 245500$ a). Enfin, l'uranium 235 ($t_{1/2} = 0,704 \times 10^9$ a) est le premier isotope d'une autre chaîne. Ces trois isotopes d'uranium ont tous une demi-vie beaucoup plus longue que le temps nécessaire pour homogénéiser l'océan, qui n'est que de quelques milliers d'années (DeVries and Primeau, 2011; Siberlin and Wunsch, 2011). Ils sont donc conservatifs en bonne approximation. Leur activité n'est modifiée que par l'évaporation, qui les concentre, et les flux d'eau douce, qui les diluent de la même manière qu'ils diluent le sel. Les activités de ces trois isotopes sont donc proportionnelles à la salinité. Pour cette raison, elles sont rarement mesurées : on les calcule à partir de la salinité quand on en a besoin pour les comparer à celles de leurs isotopes fils. Dans l'océan ouvert, il y a environ 2500 dpm m^{-3} d'uranium 238, 108 dpm m^{-3} d'uranium 235 et 2750 dpm m^{-3} d'uranium 234 (Chen et al., 1986).

2.2.4.2 Quatre isotopes du thorium : ^{234}Th, ^{232}Th, ^{230}Th et ^{228}Th

Le thorium est insoluble dans l'eau de mer. Il est en conséquence attiré par les particules, qu'il s'agisse de cellules de plancton, de détritus organiques ou de poussières lithogéniques. Cette préférence est très forte : selon la nature des particules et l'isotope,

l'activité en thorium des particules est de 10^4 à 10^9 fois plus élevée que celle de l'eau de mer environnante. Certaines particules coulent vers les profondeurs, et retirent le thorium des couches de surface. Les quatre isotopes principaux ont toutefois des distributions très différentes car ils n'ont pas la même source ni la même demi-vie.

Le thorium 232 ($t_{1/2} = 14,05 \times 10^9$ a) est à l'origine de la troisième série radioactive. Contrairement aux autres isotopes de thorium, il n'est pas le produit de la désintégration radioactive d'un isotope soluble. De plus, sa radioactivité est tellement faible qu'elle peut être négligée devant les autres puits. En masse, c'est de très loin l'isotope de thorium le plus courant. Mais comme il est insoluble et n'a pas de source dans l'océan, il est extrêmement rare dans l'eau de mer : sa concentration n'y dépasse pas 1 pmol kg^{-1}, soit une activité de moins de 0.1 dpm m^{-3}. Le principal mécanisme transportant le ^{232}Th vers l'océan est le dépôt en surface de poussières lithogéniques, qu'il sert d'ailleurs à tracer (Hsieh et al., 2011). Pour cette raison, sa concentration aux basses latitudes de l'Atantique Nord, où se déposent beaucoup de poussières du Sahara, est plus élevée que la moyenne (Fig. 2.6).

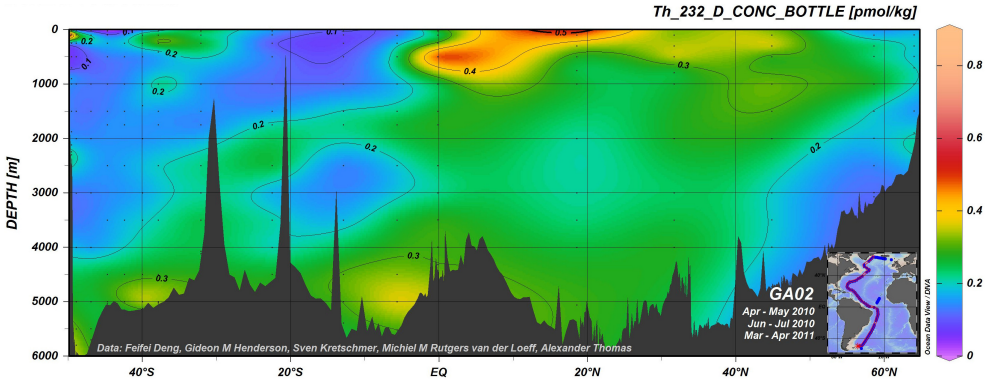

Figure 2.6: Concentration en ^{232}Th dissout le long de la section atlantique néerlandaise de GEOTRACES (GA02). Figure extraite du GEOTRACES electronic Atlas (http://www.egeotraces.org).

Le thorium 234 et le thorium 230 sont produits par la désintégration de deux isotopes d'uranium, l'^{238}U et l'^{234}U respectivement. Ils ont donc leur source dans l'océan lui-même et tendent à s'en échapper en s'associant aux particules. Leur déficit par rapport à l'équilibre séculaire dépend notamment de la concentration en particules et de la vitesse de chute de ces dernières. Les deux isotopes diffèrent par leur demi-vie. Le ^{234}Th a une courte demi-vie ($t_{1/2} = 24,1$ j). Il est affecté par la dynamique des particules mais son puits principal reste de loin sa propre radioactivité (Lerner et al., 2016). Il présente un déficit en surface et parfois un excès à quelques centaines de mètres de profondeur mais est très proche de l'équilibre séculaire vers 1000 m (Fig 2.7). L'écart à l'équilibre séculaire est utilisé pour calculer le flux d'export de ^{234}Th, qui peut être transformé en flux de carbone si le rapport C :^{234}Th des particules est connu. C'est ainsi que cet isotope est utilisé pour contraindre la pompe biologique du carbone (cf chapitres 6 et 7). Le flux

calculé est alors une moyenne sur les quelques mois ayant précédé les mesures et sur la zone que les masses d'eau ont pu parcourir pendant cette durée. Le ^{230}Th n'est pas adapté pour cet usage car sa longue demi-vie ($t_{1/2}$ = 75400 a) rend sa distribution en surface très homogène (Fig 2.8). L'export par les particules est pour lui un puits plus important que la radioactivité (Lerner et al., 2016). À cause de l'export son activité est beaucoup plus faible que celle du ^{234}Th et croît linéairement avec la profondeur. Sa distribution ressemble à celle du protactinium 231 (^{231}Pa), qui comme lui est produit dans l'océan par la désintégration d'un radio-isotope soluble (l'^{235}U), possède une longue demi-vie (32760 a) et est adsorbé par les particules. Comme le temps de résidence du ^{231}Pa vis à vis de l'export par les particules est plus long que celui du ^{230}Th, environ 200 ans contre 30 ans (Yu et al., 1996), le rapport ^{231}Pa/^{230}Th des sédiments est très variable et contient une information sur la circulation actuelle et passée (Yu et al., 1996; Marchal et al., 2000).

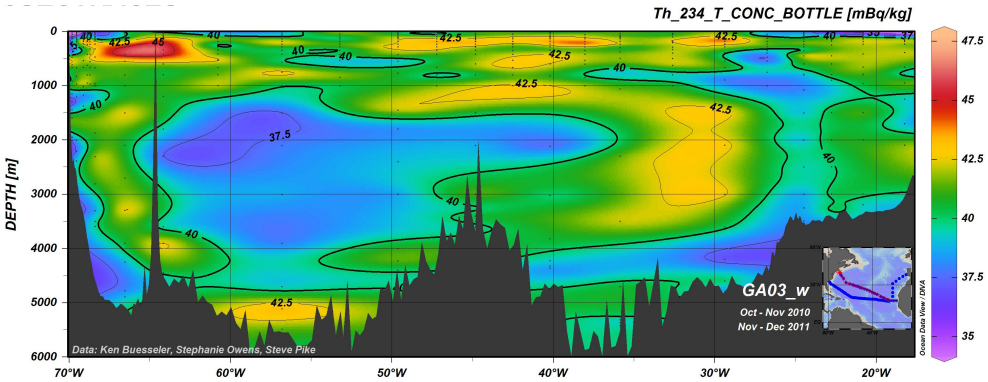

Figure 2.7: Activité en ^{234}Th total le long de la section atlantique américaine de GEOTRACES (GA03w). Figure extraite du GEOTRACES electronic Atlas (http://www.egeotraces.org).

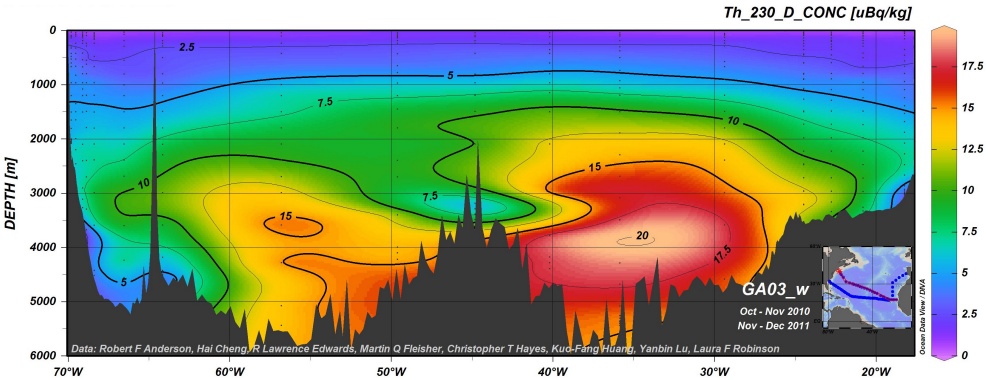

Figure 2.8: Activité en ^{230}Th dissout le long de la section atlantique américaine de GEOTRACES (GA03w). Figure extraite du GEOTRACES electronic Atlas (http://www.egeotraces.org).

Le quatrième isotope mesuré, le ^{228}Th, a la distribution la plus complexe (Fig 2.9). Sa source est la désintégration β^- du ^{228}Ra, un isotope de radium concentré près de la surface et du fond, du fait de ses sources côtières et sédimentaires, et distribué de manière

très inégale. La demi-vie du ^{228}Th est de $1,9$ a, ce qui le rend sensible à la fois à la désintégration radioactive et à l'export par les particules. Il n'est pas utilisé seul mais sert conjointement au ^{230}Th et au ^{234}Th à contraindre la dynamique particulaire (Clegg and Whitfield, 1991; Cochran et al., 1993, 2000; Marchal and Lam, 2012; Lerner et al., 2016).

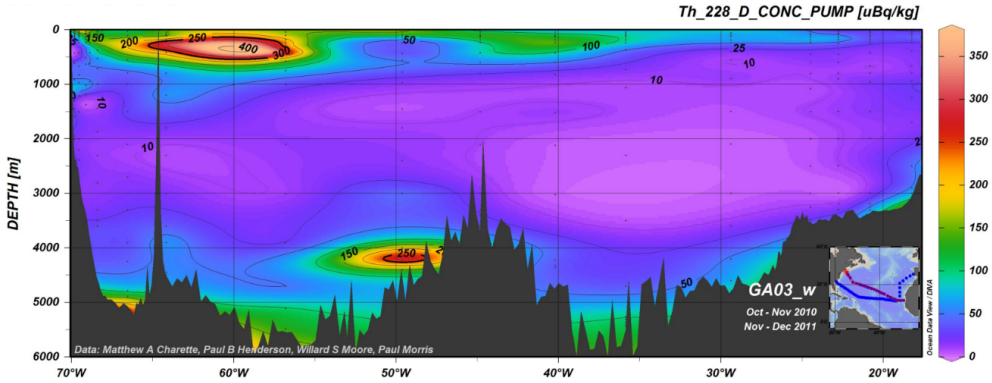

Figure 2.9: Activité en ^{228}Th dissout le long de la section atlantique américaine de GEOTRACES (GA03w). Figure extraite du GEOTRACES electronic Atlas (http://www.egeotraces.org).

2.2.4.3 Quatre isotopes du radium : ^{228}Ra, ^{226}Ra, ^{224}Ra et ^{223}Ra

Le radium est peu soluble dans l'eau douce, où il existe surtout sous forme particulaire. Mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau de mer et se dissout donc dans les estuaires (Li et al., 1977), au point d'être souvent considéré dans l'océan comme un élément conservatif, dont le seul puits serait la radioactivité. Les quatre isotopes naturels du radium sont tous produits par la désintégration d'isotopes de thorium. Leurs sources principales sont situées aux interfaces, plus précisément sur les plateaux continentaux et au fond de l'océan. Leurs bilans simples en font des traceurs idéaux des flux des continents vers les océans. Pourtant, leurs distributions sont très différentes du fait des différences de demi-vie.

Le radium 224 et le radium 223 ont des demi-vies courtes, respectivement 3,7 et 11,4 jours, ce qui est insuffisant pour rejoindre l'océan ouvert. En conséquence, ils sont surtout présents en surface (Fig 2.10) et dans les régions côtières, mais aussi au fond de l'océan, car les sédiments en diffusent. Leur source est forcément locale. Il est possible de calculer des coefficients de diffusion turbulente en zone côtière grâce aux gradients de ^{224}Ra et de ^{223}Ra (Moore, 2000a), tandis que le rapport entre l'activité de ces isotopes à vie courte et celle d'isotopes plus stables de radium permet de déterminer l'âge apparent de certaines masses d'eau par rapport à la côte (Sanial et al., 2015).

Le radium 228 a une demi-vie plus longue : 5,75 ans. Cette durée est suffisante pour rejoindre l'océan ouvert, mais pas au point d'y rendre son activité homogène, et il ne peut pas atteindre les profondeurs supérieures à 1000 m (Fig. 2.9). Le ^{228}Ra a lui aussi quelques

sources profondes. Sa distribution horizontale en surface permet d'estimer les sources de matières minérales continentales à l'échelle mondiale (cf chapitres 4 et 5).

Le radium 226 a la demi-vie la plus longue : 1600 ans. C'est l'échelle de temps de la circulation thermohaline : il a donc le temps d'atteindre le fond. Son activité est maximale au fond de l'océan (environ 350 mBq kg^{-1}), sans être négligeable en surface (environ 100 mBq kg^{-1}) (Fig 2.10), ce qui suggère qu'il peut être adsorbé et exporté par les particules, mais à des échelles de temps plus longues que pour le thorium. D'après Moore and Dymond (1991), le temps de résidence du radium relativement à l'export par les particules est de 500 ans, ce qui fait de l'export le plus grand puits de ^{226}Ra, mais un puits négligeable pour les autres isotopes. Cet export repose sur la ressemblance entre le radium et d'autres métaux alcalino-terreux. Le radium peut prendre la place du baryum lors de la précipitation de la barytine ($BaSO_4$) (Chow and Goldberg, 1960), ou celle du strontium dans les squelettes en célestine ($SrSO_4$) d'organismes unicellulaires : les acanthariens (Bernstein et al., 1998; van Beek et al., 2007, 2009).

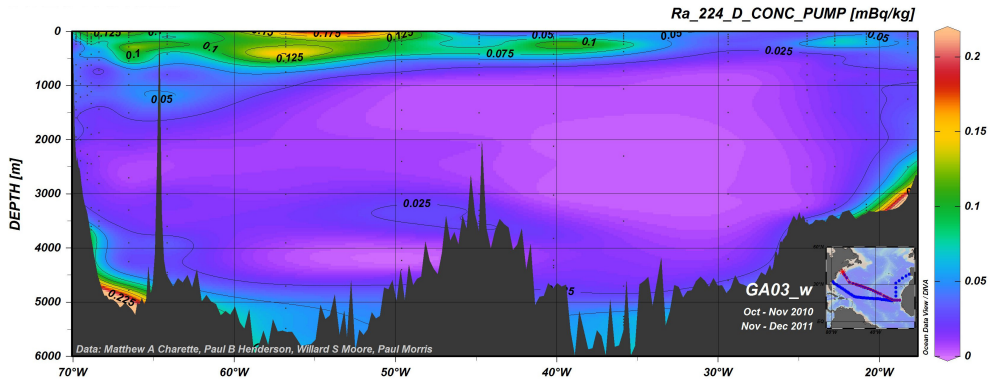

Figure 2.10: Activité en ^{224}Ra dissout le long de la section atlantique américaine de GEOTRACES (GA03w). Figure extraite du GEOTRACES electronic Atlas (http://www.egeotraces.org).

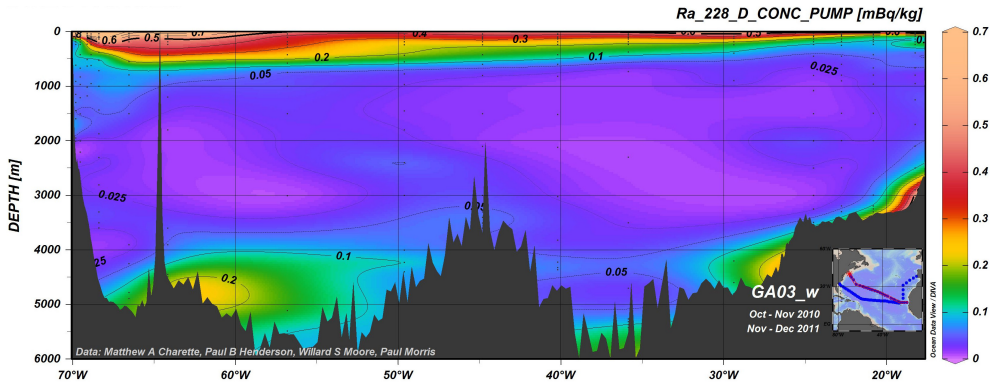

Figure 2.11: Activité en ^{228}Ra dissout le long de la section atlantique américaine de GEOTRACES (GA03w). Figure extraite du GEOTRACES electronic Atlas (http://www.egeotraces.org).

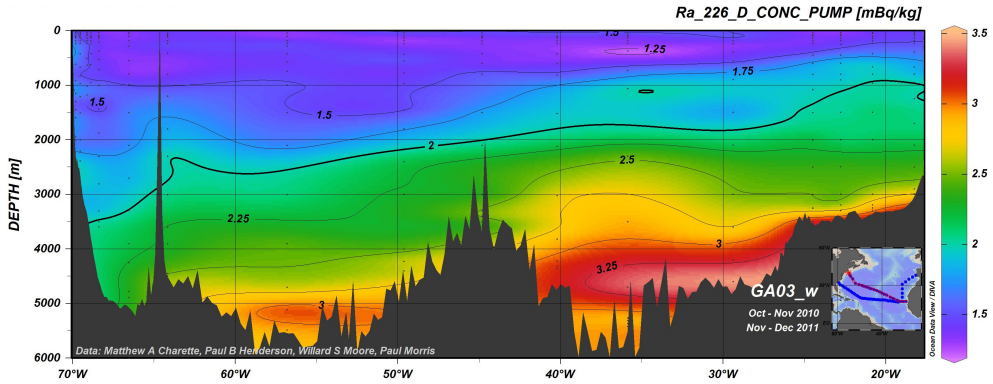

Figure 2.12: Activité en ^{226}Ra dissout le long de la section atlantique américaine de GEOTRACES (GA03w). Figure extraite du GEOTRACES electronic Atlas (http://www.egeotraces.org).

2.3 Programmes de mesure des radio-isotopes

Les premières mesures de ^{228}Ra (Moore, 1969) et de ^{234}Th (Bhat et al., 1969) océaniques, les isotopes d'intérêt de cette thèse, datent des années 1960. Depuis cette époque, des milliers de mesures ont été faites dans tous les océans au cours de dizaines de campagnes océanographiques, certaines dans le cadre d'études isolées, d'autres dans le cadre de grands programmes qui mesurent les concentrations d'éléments traces.

2.3.1 Deux programmes pionniers : GEOSECS et TTO

Le premier programme à avoir mesuré des concentrations d'éléments traces fut GEOSECS (GEOchemical Ocean SECtion Study), de 1972 à 1978. Son objectif était la « mesure détaillée des constituants océaniques le long de sections allant de l'Arctique à l'Antarctique à toutes les profondeurs afin de fournir, pour la première fois, un ensemble de données physiques et chimiques mesurées sur les mêmes échantillons » (GEOSECS Operations Group, 1974). Il a permis des études quantitatives sur la circulation océanique, la productivité primaire ainsi que la pollution par les déchets et les produits de fission. En plus des variables hydrologiques classiques comme la température, la salinité ou la concentration en nutriments, GEOSECS a mesuré des traceurs comme le carbone 14 (^{14}C), le tritium (^{3}H) ou le ^{226}Ra (Broecker and Peng, 1982). La pénétration vers l'océan profond du ^{3}H et du ^{14}C produits par les essais nucléaires dans l'atmosphère a pu être montrée.

Un nouveau programme de mesures était prévu 10 ans après GEOSECS afin d'étudier l'évolution des traceurs transitoires. C'est ainsi qu'est né le programme TTO (Transient Tracers in the Ocean). TTO a considérablement amélioré notre connaissance de l'océan Atlantique, un océan jouant un rôle clé dans la circulation thermohaline et le cycle du carbone. L'Atlantique Nord a été échantillonné en 1981, puis l'Atlantique tropical en 1983 (Brewer et al., 1985). Faute de moyens, le programme n'a pas pu être étendu à

tous les océans. Cependant, un programme similaire, SAVE (South Atlantic Ventilation Experiment), a échantillonné l'Atlantique Sud de 1987 à 1989. Ensemble, les programmes TTO et SAVE couvrent les latitudes allant de 80°N à 60°S et ont fait de l'Atlantique le mieux échantillonné de tous les océans. Alors que GEOSECS manquait de données en profondeur dans l'Atlantique, TTO a mesuré les éléments traces jusqu'à plusieurs milliers de mètres de profondeur. On lui doit notamment de nombreuses mesures de ^{228}Ra allant jusqu'au fond de l'océan, alors que dans les autres bassins le ^{228}Ra n'avait été mesuré qu'en surface avant les premières campagnes de GEOTRACES. La résolution horizontale a également été améliorée (Fig 2.13). De nouveaux traceurs ont été rajoutés, comme les chlorofluorocarbures et plusieurs radio-isotopes artificiels dont le krypton 85 (^{85}Kr), le césium 134 (^{134}Cs) et le césium 137 (^{137}Cs).

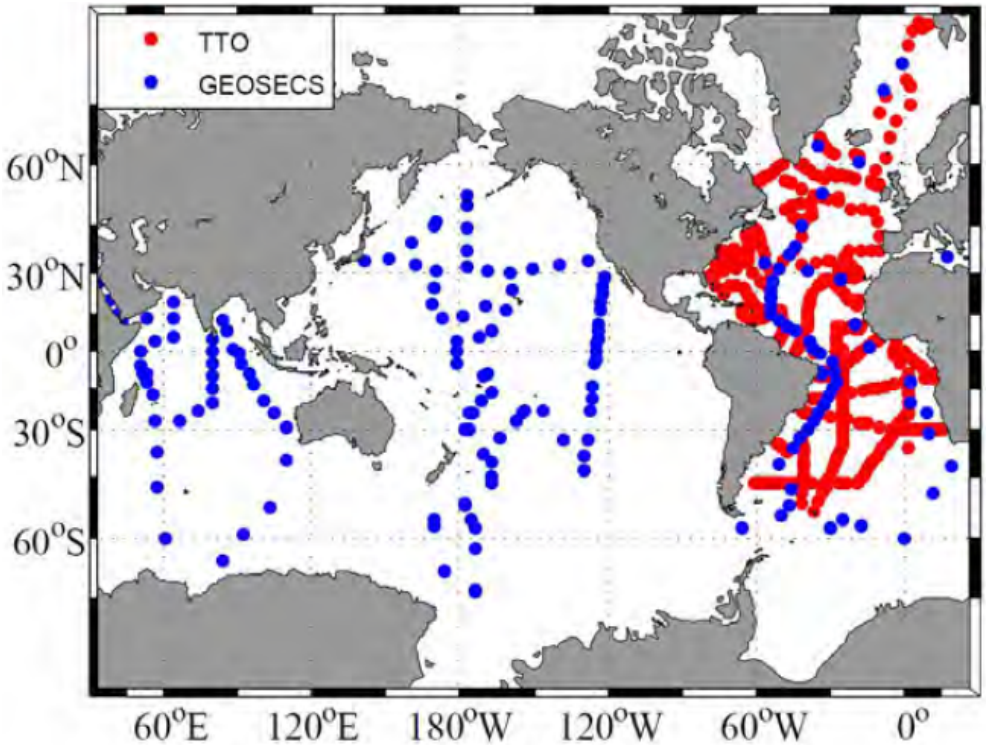

Figure 2.13: Positions des stations échantillonnées pendant les programmes GEOSECS (1972-1978) et TTO (1981-1983) (Sanial, 2015).

2.3.2 Un programme en cours : GEOTRACES

Depuis les années 1970, les méthodes de mesure de métaux traces, comme le plomb (Pb), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le fer (Fe), le cadmium (Cd) ou l'aluminium (Al) ont fait des progrès. La concentration de la plupart des métaux traces a pu être déterminée avec précision dans au moins une partie de l'océan et s'est révélée consistante avec les processus océaniques (Bruland and Lohan, 2003). Il devenait nécessaire de mettre en place un nouveau projet de mesures à l'échelle mondiale. C'est ainsi que le programme international GEOTRACES a été conçu dans les années 2000 (SCOR Working Group, 2007) et a

commencé les campagnes de mesures en 2010. Sa mission est d' « identifier les processus et de quantifier les flux qui contrôlent la distribution des éléments et isotopes traces clés dans l'océan, et d'établir la sensibilité de ces distributions à des conditions environnementales changeantes » (SCOR Working Group, 2006). Elle se subdivise en trois axes : « flux et processus aux interfaces des océans », « Cycles internes » et « Développement de proxies pour les climats passés ». Les deux premiers axes sont détaillés dans la figure 2.14.

Environ 35 nations participent à ce projet et se sont répartis les sections à réaliser, qui doivent couvrir tous les océans de la planète (Fig. 2.15). De nouveaux traceurs, absents de GEOSECS et de TTO, sont pris en compte, notamment les métaux traces cités plus haut mais aussi les isotopes du thorium. Quand cela est possible, les éléments et isotopes traces sont mesurés séparément dans la phase dissoute et dans la phase particulaire, ce qui permet l'étude des puits et sources des éléments adsorbés par les particules.

Plusieurs séries de données (deux de ^{228}Ra, cinq de ^{234}Th) utilisées au cours de cette thèse proviennent de campagnes GEOTRACES. Ce programme est toujours en cours en 2018 et, dans un avenir proche, beaucoup d'autres données, venant de tous les océans et de toutes les profondeurs, seront rendues disponibles.

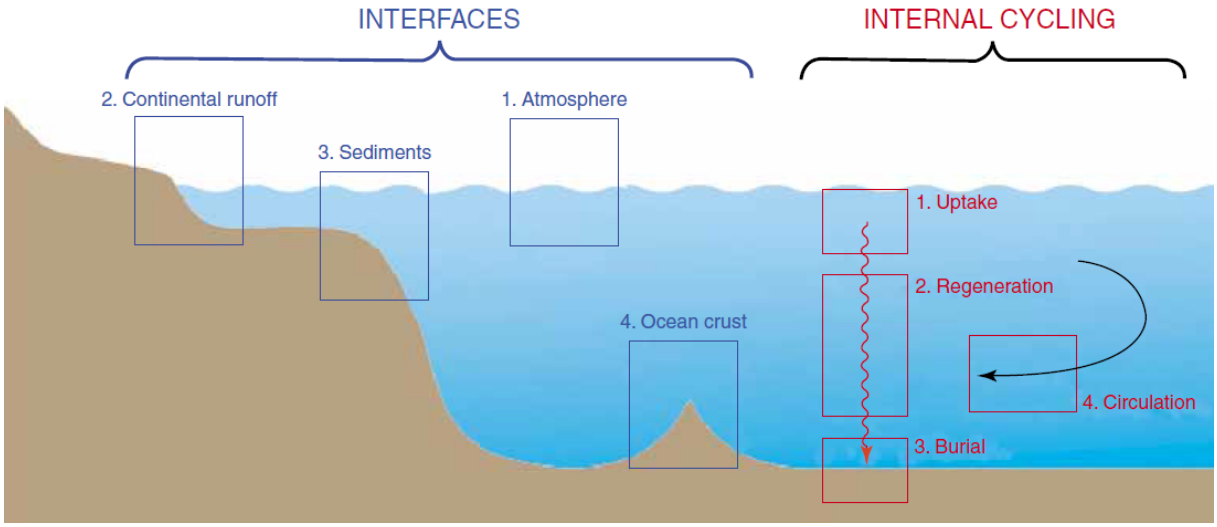

Figure 2.14: Schéma illustrant les influences majeures sur la distribution des éléments et isotopes traces dans l'océan. Leur distribution est contrôlée par quatre interfaces et quatre processus internes. Figure extraite du « GEOTRACES science plan » (http://www.geotraces.org/libraries/documents/Science_plan.pdf).

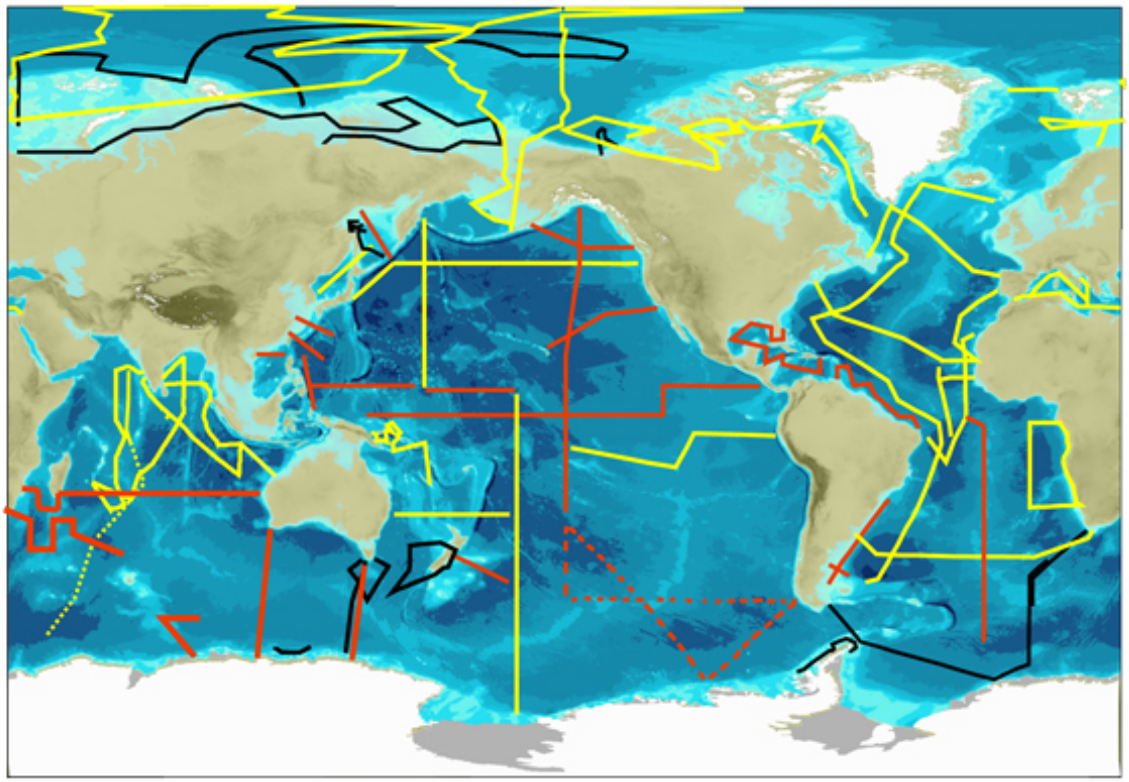

Figure 2.15: Carte des sections planifiées dans le cadre du programme GEOTRACES. En rouge, les sections qui restent à accomplir ; en jaune, les sections déjà réalisées ; en noir, les sections réalisées en avance dans le cadre de l'année polaire internationale (IPY). Figure extraite de http://www.geotraces.org.

Chapitre 3

Modélisation numérique directe et inverse

3.1 Modélisation directe de l'océan 33
3.1.1 Circulation océanique 33
3.1.1.1 Équations 33
3.1.1.2 Un modèle de circulation générale de l'océan : NEMO-OPA 39
3.1.2 Biogéochimie 45
3.1.2.1 Principes 45
3.1.2.2 Un modèle de biogéochimie : PISCES 47
3.1.3 Ajout de radio-isotopes dans un modèle préexistant 49
3.1.3.1 Méthode générale 49
3.1.3.2 Modéliser le radium 228 avec NEMO 51
3.1.3.3 Modéliser le thorium 234 avec NEMO et PISCES 53
3.2 Modélisation inverse 56
3.2.1 Généralités 56
3.2.2 Méthode des moindres carrés 58
3.2.2.1 Moindres carrés linéaires 58
3.2.2.2 Moindres carrés non-linéaires 60
3.2.2.3 Moindres carrés pondérés 62
3.2.2.4 Estimation des incertitudes 63
3.3 Outils informatiques 66

Le concept de « modélisation inverse », qui est au fondement même de cette thèse, est complexe et peut paraître obscur au premier abord. Disons à ce stade qu'il s'agit d'une méthode qui inverse le sens naturel ou « direct » d'un modèle, c'est-à-dire que l'on cherche à déterminer une cause, ici les sources et puits du ^{228}Ra et du ^{234}Th en connaissant sa conséquence, ici les activités de ces deux isotopes en de nombreux points de l'océan.

La modélisation inverse est fondée sur trois pré-requis. Le premier pré-requis est un ensemble de données aussi grand et précis que possible. La présente thèse utilise des milliers d'observations issues des campagnes de mesures des 5 dernières décennies, mais n'a pas pour objectif de procéder à de nouvelles mesures. Le deuxième pré-requis est un modèle direct représentant le processus étudié. Le troisième pré-requis est une méthode inverse qui combine les observations et le modèle direct pour remonter aux facteur explicatifs du processus. La conception d'un modèle direct de radio-isotopes et le choix d'une méthode inverse adaptée sont au cœur de cette thèse. Le chapitre qui suit explique ces concepts plus en détail.

3.1 Modélisation directe de l'océan

Commençons par dire que le terme même de « modèle » est ambigu. Il désigne un objet qui en représente un autre. Il peut s'agir d'un « modèle réduit » de l'objet à étudier, utilisé pour faire des tests. Mais on peut également représenter un objet ou un processus par des équations : on parlera alors de modèle mathématique. Les équations mathématiques peuvent à leur tour être résolues par un programme informatique, qu'on appellera encore modèle : c'est un modèle numérique. Dans cette partie, nous allons présenter les équations sur lesquelles se fondent les modèles mathématiques de l'océan et la manière dont elles sont utilisées par les modèles numériques.

3.1.1 Circulation océanique

3.1.1.1 Équations

La modélisation numérique est un outil relativement récent. Pourtant, les lois physiques qui décrivent la circulation de l'océan et qui permettent d'en construire des modèles sont connues depuis le XIXe siècle et se réduisent à des principes relativement simples. Le premier de ces principes est le principe fondamental de la dynamique (PFD), qui décrit l'évolution de la vitesse de tous les corps, l'océan ne faisant pas exception. Le PFD a été formulé pour la première fois par Isaac Newton (1643-1727), c'est pourquoi on l'appelle aussi « deuxième loi de Newton ». Il énonce que l'accélération $\frac{d\boldsymbol{v}}{dt}$ d'un corps dans un référentiel inertiel est proportionnelle à la somme des forces $\boldsymbol{F}_i$ qui s'exercent sur lui et

inversement proportionnelle à sa masse m, ce qui s'écrit en termes mathématiques de la manière suivante :

$$m\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = \sum_i \boldsymbol{F}_i \tag{3.1}$$

Cette première formulation est suffisante pour les problèmes de mécanique du point, où l'on ne s'intéresse qu'au mouvement du centre de masse d'un corps. Elle permet par exemple de calculer l'orbite d'une planète autour de son étoile. Mais elle est inadaptée à la mécanique des milieux continus car elle ne rend pas compte du mouvement des différentes parties d'un corps les unes par rapport aux autres. Pour décrire les mouvements relatifs des différentes parcelles d'eau, il est nécessaire d'appliquer le PFD à chaque portion de l'océan. Prenons un volume dV aussi petit que possible. Sa masse est ρdV, où ρ est la masse volumique locale du milieu, et il subit des forces locales notées $d\boldsymbol{F}_i$.

$$\rho dV\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = \sum_i d\boldsymbol{F}_i \tag{3.2}$$

En divisant les deux membres de l'équation par dV, on peut exprimer toutes les quantités par unité de volume, y compris les forces qui deviennent des forces volumiques notées $\boldsymbol{f}_i$.

$$\rho\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = \sum_i \boldsymbol{f}_i \tag{3.3}$$

Cette description du mouvement, dite « lagrangienne », est encore généralement inadaptée à l'étude des fluides. En effet l'équation (3.3) décrit la vitesse d'un petit volume (ou « particule ») d'eau tout au long de son trajet. Pour mesurer cette vitesse, il faudrait un instrument de mesure aussi petit que possible qui dérive avec le courant pour suivre la particule. En pratique, c'est le plus souvent la vitesse de l'eau en un point fixe de l'espace que l'on cherche à mesurer ou à calculer, bien que les masses d'eau qui y passent changent continuellement. La dérivée qui nous intéresse n'est donc pas la dérivée « particulaire » $\frac{d\boldsymbol{v}}{dt}$ mais la dérivée partielle $\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t}$. D'une manière générale, pour passer d'un type de dérivée à l'autre, il suffit d'écrire qu'une quantité A quelconque attachée à une particule en mouvement (par exemple sa température) peut varier ($\frac{dA}{dt}$) pour deux raisons : soit A varie dans le temps localement (par exemple la température augmente entre la nuit et le jour), soit la particule se déplace dans une direction où A varie (par exemple vers une région plus chaude). Le premier effet est représenté par la dérivée partielle ($\frac{\partial A}{\partial t}$), le deuxième

est d'autant plus fort que la particule se déplace rapidement et que le gradient (dérivée spatiale) de la quantité A ($\boldsymbol{\nabla} A$) dans la direction du déplacement est élevé.

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + (\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{\nabla})A \tag{3.4}$$

Le nouveau terme, $(\boldsymbol{V} \cdot \boldsymbol{\nabla})A$, est appelé « advection » et représente le transport de la quantité A par les masses d'eau. En appliquant la formule (3.4) à l'équation du mouvement (3.3), on obtient l'équation de conservation de la quantité de mouvement.

$$\rho \frac{\partial \boldsymbol{v}}{dt} + \rho(\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{v} = \sum_i \boldsymbol{f_i} \tag{3.5}$$

Cette équation est locale : elle ne fait intervenir que des grandeurs intensives et ne dépend plus de la taille d'une particule imaginaire. Identifions maintenant les forces qui s'exercent sur chaque particule d'eau. Les quatre forces principales sont :

1. La gravité, qui attire toute masse d'eau vers le bas proportionnellement à sa densité et à l'accélération de la pesanteur terrestre g. $\boldsymbol{f}_g = -\rho g \boldsymbol{z}$, où $\boldsymbol{z}$ est le vecteur directeur unitaire qui indique le haut.
2. Les forces de pression, exercées sur les bords de la particule par les particules voisines. Si la pression p est identique dans toutes les directions, les forces de pression se compensent. Mais si la pression est plus forte d'un côté de la particule, elle poussera cette dernière de l'autre côté. La résultante des forces de pression est donc une force dirigée vers les zones de basse pression. $\boldsymbol{f}_p = -\boldsymbol{\nabla} p$ où $\boldsymbol{\nabla} p$ est le gradient de la pression.
3. Les forces de frottement, qui représentent la résistance du milieu au mouvement relatif. Les frottements tendent à homogénéiser la vitesse des différentes particules d'eau. L'eau étant un fluide newtonien en bonne approximation, les forces de frottement s'exerçant sur une particule d'eau sont proportionnelles au laplacien (dérivée spatiale seconde) de la vitesse. Le coefficient de proportionnalité μ est appelé viscosité dynamique. $\boldsymbol{f}_f = \mu \boldsymbol{\Delta v}$. Mais pour simplifier les calculs, on utilise plus souvent la viscosité cinématique $\nu = \frac{\mu}{\rho}$. On a donc $\boldsymbol{f}_f = \rho \nu \boldsymbol{\Delta v}$.
4. La force de Coriolis, une force d'inertie liée à la rotation de la Terre qui dévie les corps en mouvement en fonction de la latitude, vers la droite dans l'hémisphère nord, vers la gauche dans l'hémisphère sud. Elle a une grande importance aux grandes échelles de longueur mais est négligeable en-dessous d'une dizaine de kilomètres. $\boldsymbol{f}_c = -2\rho\omega \boldsymbol{k} \wedge \boldsymbol{v}$ avec ω la vitesse de rotation de la Terre et $\boldsymbol{k}$ le vecteur unitaire parallèle à l'axe de rotation de la Terre.

L'équation complète décrivant l'évolution de la vitesse d'une particule d'eau est donc :

$$\frac{\partial \boldsymbol{v}}{dt} = -(\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{v} - g\boldsymbol{z} - \frac{1}{\rho}\boldsymbol{\nabla} p + \nu \boldsymbol{\Delta} \boldsymbol{v} - 2\omega \boldsymbol{k} \wedge \boldsymbol{v} \tag{3.6}$$

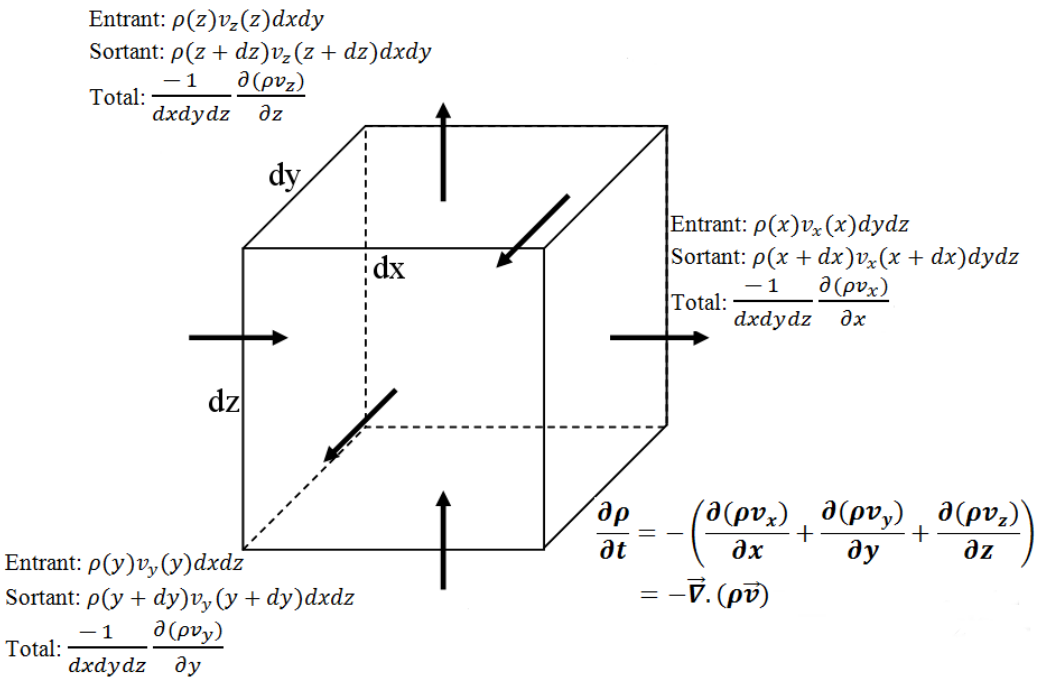

Figure 3.1: Bilan de masse d'une particule d'eau

Le PFD ne suffit pas à décrire la mécanique de l'océan. Il faut aussi écrire la conservation de la matière et de l'énergie. Son application la plus évidente est la conservation de la masse, qui énonce que la masse ne peut pas être créée et que toute variation de la masse volumique a pour cause un échange de masse avec l'extérieur. L'échange de masse entre un volume fixe de fluide et son environnement est représenté par la divergence du flux de masse $\rho\boldsymbol{v}$ (Fig 3.1). On a donc :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\boldsymbol{\nabla} \cdot (\rho \boldsymbol{v}) \tag{3.7}$$

La quantité de n'importe quel traceur C transporté par la circulation doit aussi être conservée lors du transport, mais un traceur peut en plus avoir des puits (P_C) et des sources (S_C). Notons D_C sa diffusivité, qui tend à homogénéiser les concentrations en traceur, jouant ainsi le même rôle que la viscosité pour les vitesses. La concentration en traceur suit une équation de conservation semblable à celle de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -(\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{\nabla})C + D_C \Delta C + S_C - P_C \tag{3.8}$$

Deux traceurs, la température (T) et la salinité (S), ont une importance pour la dynamique océanique, car ils contrôlent la masse volumique de l'eau. Or les différences de masse volumique constituent, avec les vents, le moteur de la circulation océanique. On qualifie donc la température et la salinité de traceurs « actifs » car ils agissent sur la circulation en même temps que cette dernière les transporte. Les sources et puits de température sont les flux thermiques aux interfaces (flux de chaleur sensible, flux de chaleur latente et flux radiatif infra-rouge) et le rayonnement solaire (source). Les sources et puits de salinité sont l'opposé des flux d'eau douce, car rajouter de l'eau douce (fleuves, précipitations) dilue le sel et en enlever (évaporation) le concentre. Tous les autres traceurs subissent la circulation océanique sans pouvoir agir dessus, d'où leur nom de traceurs « passifs ». C'est le cas par exemples des radio-isotopes et des traceurs biogéochimiques. On a donc :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -(\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{\nabla})T + D_T \Delta T + S_T - P_T \tag{3.9}$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -(\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{\nabla})S + D_S \Delta S + S_S - P_S \tag{3.10}$$

Pour pouvoir résoudre le système, il faut encore disposer de la formule permettant de calculer la masse volumique en fonction de la température, de la salinité et de la pression.

$$\rho = \rho(T, S, p) \tag{3.11}$$

Il faut enfin connaître les forçages, qui représentent les actions extérieures sur l'océan. Beaucoup de forçages sont des conditions aux limites, c'est-à-dire des conditions sur la vitesse, les températures, les salinités, les concentrations en traceurs ou les flux de ces grandeurs en surface, au fond ou sur les bords. Citons par exemple la tension du vent, l'apport de nutriments par les fleuves ou par les poussières et les flux d'eau douce. Il existe aussi des forçages qui agissent sur un volume, comme le rayonnement solaire ou les marées.

Les équations qui précèdent sont appelées équations de Navier-Stokes en référence aux travaux d'Henri Navier (1785-1836) et de George Gabriel Stokes (1819-1903). Elles ne sont que la traduction pour un système fluide de principes simples : le principe fondamental de la dynamique et la conservation de la matière et de l'énergie. Pourtant, elles sont déjà bien trop complexes pour admettre une solution analytique dans la plupart des situations, c'est-à-dire pour que l'on puisse exprimer les grandeurs du système par des formules mathématiques. On ne peut donc trouver que des solution approchées, le plus souvent par une méthode des différences finies, en divisant l'océan en cases pour lesquels

on calcule des quantités moyennes.

Les difficultés ne s'arrêtent pas là. En pratique, du fait de la très faible viscosité de l'eau ($\nu \approx 10^{-6}$ m^2 s^{-1} à 20°C), le terme de viscosité est complètement négligeable comparé à l'advection, tout comme le sont les termes de diffusion moléculaire (dépend du soluté, de l'ordre de 10^{-9} m^2 s^{-1}) et de diffusion thermique ($D_T \approx 1.4 \times 10^{-7}$ m^2 s^{-1}), pour toutes les échelles de distance considérées en océanographie. En d'autres termes, aux échelles spatiales qui nous intéressent, c'est la circulation océanique qui mélange les traceurs, la température et les vitesses, et non les mouvements aléatoires des molécules, la conduction thermique ou la viscosité. Cela permet de supprimer un terme dans chaque équation, mais la simplification n'est qu'apparente. En effet, la faiblesse de la viscosité rend les courants océaniques turbulents. Des tourbillons sont présents à toutes les échelles et ont un impact sur toutes les variables étudiées qui se répercute aux grandes échelles. L'océan est immense et il est impossible, pour des raisons de temps de calcul, de le diviser en cases assez petites pour représenter tous les tourbillons. Il faut donc représenter leur effet à grande échelle par des paramètres empiriques. On parle de paramétrisations sous-maille. C'est ici que des incertitudes apparaissent dans ces équations pourtant déterministes. L'effet de la turbulence est généralement représenté par des termes de diffusion turbulente, qui remplacent la viscosité et la diffusion moléculaire des traceurs, mais ne sont pas les mêmes dans toutes les directions. Ainsi, paradoxalement, le terme de diffusion qu'on retrouvera dans les modèles numériques représente physiquement une partie de l'advection. D'autres processus océaniques ayant lieu à de petites échelles, comme le mélange par les marées, doivent aussi être paramétrisés.

La modélisation numérique n'est apparue que dans les années 1960, grâce au développement des ordinateurs (Bryan, 1969). Elle répondait à la difficulté de résoudre les équations primitives à la main. Elle n'a cessé de se généraliser et de se perfectionner depuis cette époque grâce à l'augmentation des puissances de calcul, et inclut de plus en plus de processus. Aujourd'hui, des dizaines de modèles couplés océan-atmosphère à l'échelle mondiale servent pour les prévisions climatiques et sont cités par les rapports du GIEC (Stocker et al., 2013). Leur composante océanique a le plus souvent une résolution horizontale proche de 1°. Des efforts sont faits depuis les années 1990 (Semtner and Chervin, 1992) pour développer des modèles à plus haute résolution, capables de représenter certains tourbillons, dits de « mésoéchelle » (10-100 km). On estime qu'il faut une résolution de l'ordre de 1/10° pour résoudre la dynamique de méso-échelle (Masumoto et al., 2004). Certains modèles locaux représentent même la dynamique de submésoéchelle (1-10 km) (Capet et al., 2008; McWilliams, 2016; Zhong et al., 2017), avec des fronts et des mouvements verticaux non hydrostatiques, mais leur extension géographique est limitée.

3.1.1.2 Un modèle de circulation générale de l'océan : NEMO-OPA

Le système NEMO (Nucleus for European Modelling of the Ocean) est constitué de plusieurs modèles qui représentent chacun une composante de l'océan. La composante la plus importante est OPA (Océan PArallélisé), un modèle de circulation générale de l'océan, ou OGCM (Ocean General Circulation Model), conçu en France dans les années 1980 (Chartier, 1985; Andrich et al., 1988; Andrich and Madec, 1988; Andrich, 1989) puis développé par le consortium européen NEMO (Madec et al., 1998). OPA résout les équations primitives de la circulation océanique (Madec, 2015) et peut être couplé à des modèles de glace de mer, de biogéochimie, de traceurs passifs ou de circulation atmosphérique. La glace de mer est une composante majeure de l'océan pour plusieurs raisons. Elle agit comme une couche isolante entre l'océan et l'atmosphère, limitant les flux thermiques. Son albédo élevé limite l'absorption du rayonnement solaire. Enfin sa formation et sa fonte créent des flux d'eau douce et de sel, dont l'impact sur la circulation thermohaline est important. La glace de mer est représentée par le modèle LIM (Louvain-la-Neuve Ice Model), qui date des années 1990 (Fichefet and Maqueda, 1997), et a été perfectionné depuis, donnant naissance à LIM3 (Vancoppenolle et al., 2009). Les traceurs passifs sont quant à eux simulés par TOP (Tracers in the Ocean Paradigm). Les différents traceurs simulés par TOP sont répartis dans différents modules. Il y a par exemple un module pour les traceurs âge, un autre pour le carbone 14, et un pour les CFC (ChloroFluoroCarbures). Le module MY_TRC multiplie encore les possibilités en permettant à l'utilisateur d'ajouter un traceur dans le modèle et d'en définir les sources et les puits. Enfin, NEMO peut être couplé avec plusieurs modèles de biogéochimie, comme LOBSTER (LOCEAN Biogeochemical Simulation Tool for Ecosystem and Resources), décrit dans Lévy et al. (2005a) et Lévy et al. (2005b), ou PISCES, qui est plus complexe et décrit plus en détail dans la section 3.1.2.2.

Le système NEMO se compose au total d'une centaine de modules écrits en Fortran 90 et de plusieurs centaines de fonctions ou de subroutines qui font appel les unes aux autres. De nombreuses variantes peuvent être créées en choisissant les clés de compilation, qui indiquent au programme quelles fonctions utiliser et comment les lire. Les paramètres d'entrée, comme par exemple le système de coordonnées verticales ou la valeur de la viscosité turbulente, sont contenus dans des fichiers appelés « namelists » qui permettent de changer facilement la simulation sans avoir à recompiler NEMO.

Le modèle de circulation, OPA, résout les équations primitives, qui sont les équations de Navier-Stokes simplifiées par six approximations supplémentaires (Madec, 2015) :

1. Terre sphérique : les surfaces géopotentielles sont supposées être des sphères, de telle sorte que la gravité est dirigée vers le centre de la Terre.
2. Enveloppe fine : la profondeur de l'océan est négligée comparée au rayon de la Terre.

3. Fermeture turbulente : les flux turbulents, qui représentent les effets des processus de petite échelle sur la grande échelle, sont exprimés en fonction de variables de la grande échelle.
4. Approximation de Boussinesq : les variations de densité de l'eau sont négligées sauf dans la force de flottabilité.
5. Approximation hydrostatique : L'équation de conservation de la quantité de mouvement verticale est réduite à un équilibre entre la gravité et le gradient de pression. $\frac{\partial p}{\partial z} = -\rho g$. Les processus convectifs disparaissent ainsi des équations de Navier-Stokes et doivent être paramétrisés.
6. Incompressibilité : La divergence du vecteur vitesse est supposée nulle. $\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{v} = 0$. En d'autres termes, la variation (dérivée particulaire) de densité de l'eau est négligée.

Les variables de NEMO sont discrétisées sur une grille spatiale d'Arakawa de type C (Arakawa, 1972; Mesinger and Arakawa, 1976). Tous les traceurs (température, salinité et traceurs passifs) sont calculés aux points T de la grille, situés au centre de chaque case. En revanche, les vitesses et les flux sont calculés, en fonction de leur direction, aux points U, V ou W de la grille, situés sur les centres des faces des cases (Fig 3.2). Par exemple, les flux verticaux sont calculés aux points W, situés au sommet et au fond de chaque case. Les points U et V sont placés selon le même principe pour y calculer les flux zonaux et méridionaux. Ceci permet de simplifier l'expression des flux rentrant ou sortant d'une boîte et donc de réduire le nombre d'opérations à réaliser (intégrations, moyennes). La vorticité est quant à elle calculée sur une cinquième famille de points, les points f.

Il existe plusieurs configurations de NEMO. Au cours de cette thèse, c'est la configuration ORCA2 qui a été utilisée. Les grilles de la famille ORCA sont tripolaires, et fondées sur la méthode semi-analytique de Madec and Imbard (1996). Le pôle Nord est remplacé par deux pôles sur les continents, l'un en Sibérie, l'autre au Canada. Elles diffèrent de la grille de Mercator à partir de 20°N. Les parallèles sont alors des ellipses dont les foyers sont les deux « pôles Nord » et les méridiens sont les lignes normales à ces ellipses (Fig 3.3). Cette méthode permet de supprimer la singularité au niveau du pôle Nord, sans perdre la continuité des lignes de maillage. La grille d'ORCA2 a 31 niveaux verticaux. Sa résolution horizontale est de 2° en longitude et de 2° $\cos\Phi$ en latitude, où Φ est la latitude, sauf près de l'équateur, où la résolution en latitude est réduite à 0,5°. Il existe aussi des grilles ORCA avec une résolution horizontale de 1°, 0,5° ou 0,25°, avec jusqu'à 75 niveaux verticaux. Il existe enfin d'autres familles de configuration qu'ORCA, comme C1D, qui a seulement une colonne d'eau, GYRE, qui a deux gyres et un forçage saisonnier, ou AMM (Atlantic Margin Model), qui représente le plateau continental d'Europe du nord-ouest.

Dans la configuration utilisée au cours de cette thèse, chaque niveau vertical correspond toujours à la même profondeur : on parle de coordonnée z. Au contraire, dans l'autre coordonnée verticale disponible dans NEMO, la coordonnée s, la profondeur des niveaux

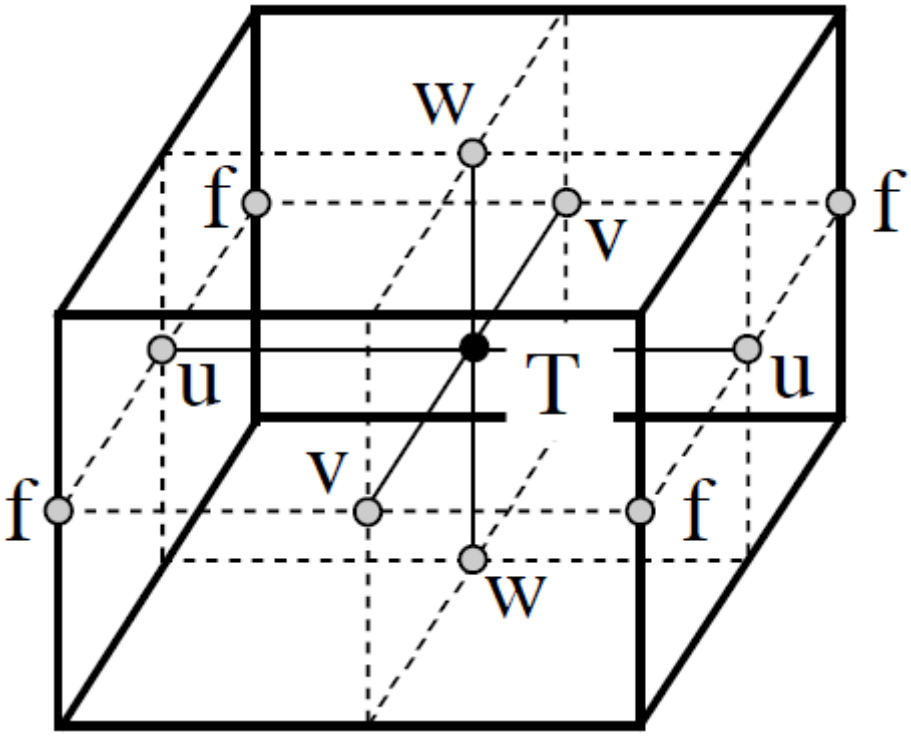

Figure 3.2: Grille C d'Arakawa. Les traceurs sont calculés sur les points T de la grille, les flux zonaux, méridionaux et verticaux sur les points U, V et W respectivement, et la vorticité sur les points f (Madec, 2015).

dépend de la bathymétrie, et le dernier niveau vertical est toujours au fond, quelle que soit sa profondeur. La liste des profondeurs des points T (aussi valable pour U et V) et des points W de chaque niveau vertical est présentée dans la table (3.1), conjointement avec les facteurs d'échelle (épaisseur de chaque niveau). Le facteur d'échelle va de 10 m près de la surface, où les gradients verticaux des variables océaniques sont généralement importants, à 500 m aux grandes profondeurs. On autorise toutefois le fond à ne pas être sur un niveau z : il peut être à n'importe quelle profondeur. La case du fond aura donc une profondeur et un facteur d'échelle spécifiques. On parle de pas partiel. Le fonctionnement de la coordonnée z avec pas partiel et sa différence avec les autres coordonnées sont expliqués dans la figure (3.4).

Le pas de temps Δt doit respecter le critère de stabilité CFL (Courant-Friedrichs-Lewy), qui énonce que le nombre de Courant $Co = \Delta t(\frac{v_x}{\Delta x} + \frac{v_y}{\Delta y} + \frac{v_z}{\Delta z})$ doit être inférieur à 1 (Courant et al., 1967). Cette condition impose que plus les mailles sont petites, plus le pas de temps doit être petit. Elle rend donc d'autant plus coûteux les modèles à haute résolution car en plus du très grand nombre de cases, ils nécessitent un pas de temps plus faible. Pour une résolution de 2°, le pas de temps est de 8640 s, soit 2,4 heures.

Les équations sont résolues numériquement, par une méthode des différences finies. Les schémas temporels utilisés sont d'ordre 2, c'est-à-dire que la variable x au temps $t + \Delta t$ est calculée à partir du pas de temps t et du pas de temps $t - \Delta t$. Pour cette raison,

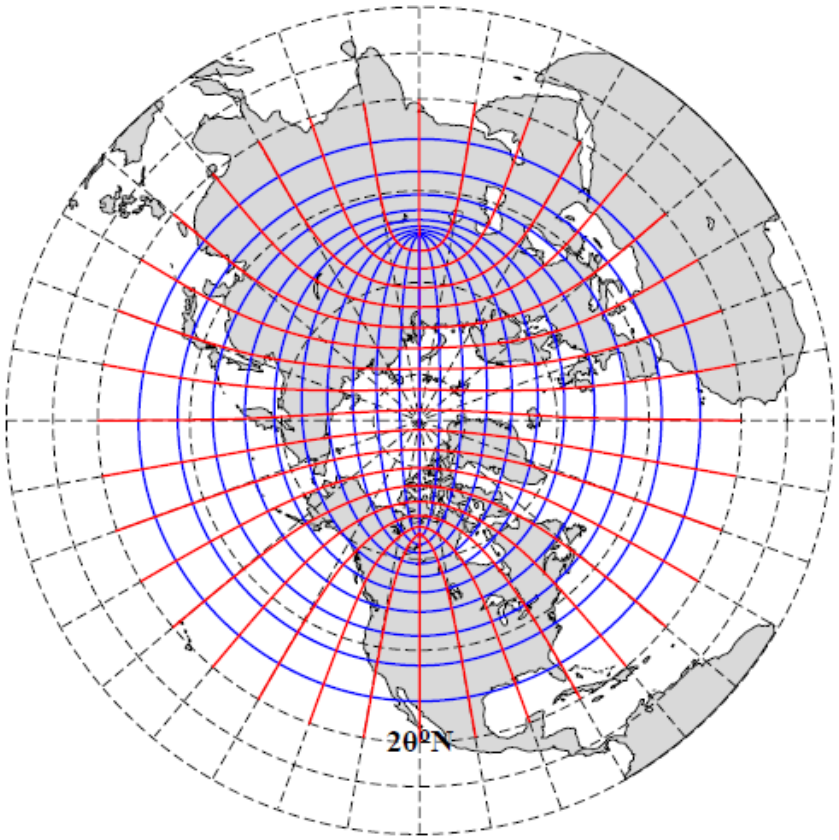

Figure 3.3: Conception du maillage d'ORCA. Les deux « pôles Nord » sont les deux foyers d'une série d'ellipses (lignes bleues). Ces ellipses sont les lignes de coordonnée j (pseudo-latitude) constante, tandis que leurs normales (lignes rouges) sont les lignes de coordonnée i (pseudo-longitude) constante (Madec, 2015).

chaque variable physique x est associée à trois variables numériques : x_b (before) pour le pas de temps précédent, x_n (now) pour le pas de temps présent et x_a (after) pour le pas de temps suivant. En pratique, x_a sert souvent à stocker la dérivée temporelle. On peut représenter le passage à un nouveau pas de temps de la manière suivante :

$$x(t + \Delta t) = x(t - \Delta t) + 2\Delta t x'(t - \Delta t, t, t + \Delta t) \tag{3.12}$$

Les processus diffusifs horizontaux sont représentés avec un schéma explicite, où la dérivée x' est calculée au temps $t - \Delta t$. Les processus diffusifs verticaux peuvent être représentés soit avec un schéma explicite, soit avec un schéma implicite, où la dérivée est calculée en $t + \Delta t$. Pour garantir la stabilité du schéma explicite, il est nécessaire de diviser le pas de temps en pas intermédiaires. Pour cette raison, le schéma implicite, bien qu'il nécessite l'inversion d'une matrice, est souvent préféré et a été utilisé au cours de cette thèse. Pour les processus non-diffusifs, un schéma « leapfrog », ou « saute-mouton » (Mesinger and Arakawa, 1976), avec une dérivée calculé au pas de temps courant t, est utilisé. Pour éviter une divergence non physique entre les pas de temps pairs et impairs, le schéma saute-mouton est corrigé par un filtre de Robert-Asselin (Robert, 1966; Asselin, 1972), qui mélange les deux types de pas de temps.

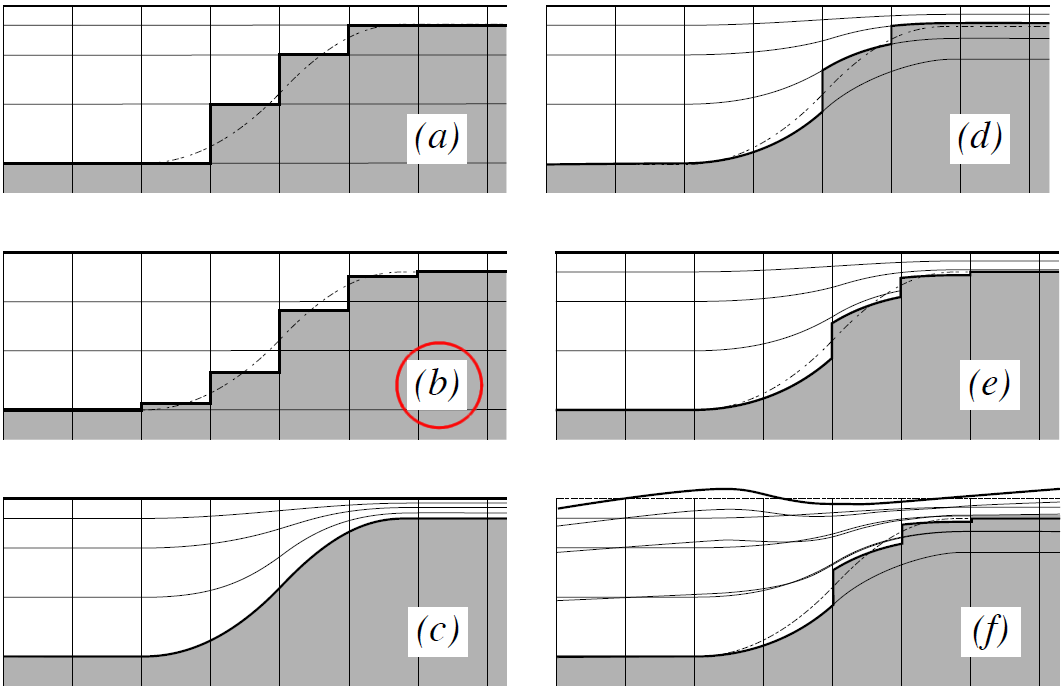

Figure 3.4: Le fond de l'océan dans le modèle : (a) coordonnée z avec pas complet, (b) coordonnée z avec pas partiel, (c) coordonnée s, (d) coordonnée hydride s-z et (e) coordonnée hybride s-z avec pas partiel. (f) est comme (e) mais avec un volume variable associé à une surface libre non-linéaire (Madec, 2015). Les simulations de cette thèse utilisent le cas (b).

La dérivée temporelle est souvent calculée à partir de dérivées spatiales. De la même manière que pour les schémas temporels, il y a plusieurs schémas spatiaux possibles dans NEMO. Par exemple, au cours de cette thèse, l'advection a été calculée au moyen d'un schéma spatial de type TVD (Total Variance Dissipation), mais 6 autres schémas étaient disponibles. La diffusion utilisée est une diffusion isopycnale (Redi, 1982), c'est-à-dire qu'elle suit les lignes d'égale masse volumique, ce qui est considéré comme plus réaliste qu'une simple diffusion horizontale. La diffusivité des traceurs le long des isopycnes est prise constante et égale à 2000 $m^2\,s^{-1}$. Les tourbillons créent également un terme d'advection supplémentaire, qui dépend de la pente des isopycnes (Gent and McWilliams, 1990). D'autres paramétrisations entrent encore en jeu et sont décrites dans Madec (2015).

La modélisation du ^{228}Ra et du ^{234}Th nécessite une circulation océanique précise. La précision de NEMO dépend de la résolution choisie, de la précision des forçages atmosphériques et de la qualité des schémas numériques et des nombreuses paramétrisations. Comme le ^{228}Ra est concentré en surface et est sensible aux échanges côte-large, la paramétrisation de la diffusion latérale est particulièrement importante pour cet isotope.

Table 3.1: Profondeur (gdept et gdepw) et facteur d'échelle (e3t et e3w) des différents niveaux verticaux sur les grilles T et W. Les grilles U et V ont les mêmes niveaux verticaux que la grille T.

Niveau	gdept	gdepw	e3t	e3w
1	5,00	0,00	10,00	10,00
2	15,00	10,00	10,00	10,00
3	25,00	20,00	10,00	10,00
4	35,01	30,00	10,01	10,00
5	45,01	40,01	10,01	10,01
6	55,03	50,02	10,02	10,02
7	65,06	60,04	10,04	10,03
8	75,13	70,09	10,09	10,06
9	85,25	80,18	10,17	10,12
10	95,49	90,35	10,33	10,24
11	105,97	100,69	10,65	10,47
12	116,90	111,36	11,27	10,91
13	128,70	122,65	12,47	11,77
14	142,20	135,16	14,78	13,43
15	158,96	150,03	19,23	16,65
16	181,96	169,42	27,66	22,78
17	216,65	197,37	43,26	34,30
18	272,48	241,13	70,88	55,21
19	364,30	312,74	116,11	90,99
20	511,53	429,72	181,55	146,43
21	732,20	611,89	261,03	220,35
22	1033,22	872,87	339,39	301,42
23	1405,70	1211,59	402,26	373,31
24	1830,89	1612,98	444,87	426,00
25	2289,77	2057,13	470,55	459,47
26	2768,24	2527,22	484,95	478,83
27	3257,48	3011,90	492,70	489,44
28	3752,44	3504,46	496,78	495,07
29	4250,40	4001,16	498,90	498,02
30	4749,91	4500,02	500,00	499,54
31	5250,23	5000,00	500,56	500,33

3.1.2 Biogéochimie

3.1.2.1 Principes

La biogéochimie est une science plus récente que la mécanique. Le nom « biogéochimie » a été utilisé pour la première fois par Vladimir Vernadsky en 1926. On peut définir la biogéochimie comme l'étude des processus biologiques, géologiques, chimiques et physiques qui modifient la composition de l'environnement. Les cycles du carbone et des principaux nutriments (azote, phosphore, silicium, fer ...) ainsi que la croissance des organismes planctoniques qui en sont les principaux consommateurs sont au cœur de la biogéochimie marine.

Il n'y a pas en biogéochimie de principe aussi fermement établi que le principe fondamental de la dynamique en mécanique. La dynamique des organismes vivants et la chimie des nutriments ou des particules sont beaucoup plus complexes et mal comprises que le mouvement des corps. Les processus biogéochimiques doivent tous faire l'objet de paramétrisations, toujours empiriques et incertaines. Plusieurs paramétrisations sont même souvent possibles pour décrire un même processus.

Un exemple de paramétrisation concerne la croissance du phytoplancton. Selon le modèle de Monod (Monod, 1942, 1949), le taux de croissance μ du phytoplancton dépend de la concentration du milieu extérieur en nutriments. À chaque nutriment i est associée une fonction de limitation hyperbolique, qui tend lentement vers 1 (pas de limitation) quand la concentration C_i du nutriment tend vers l'infini et vaut 0,5 quand C_i est égale à la constante de demi-saturation K_i. Le taux de croissance est proportionnel à la fonction de limitation la plus faible. Conformément à la loi du minimum, aussi appelée « loi de Liebig », c'est donc le nutriment qui fait le plus défaut, appelé « nutriment limitant », qui détermine μ. Quand tous les nutriments sont abondants, le taux de croissance est proche du taux maximum μ^0. On a donc :

$$\mu = \mu^0 \min_i \frac{C_i}{K_i + C_i} \tag{3.13}$$

Mais ce modèle ne tient pas compte de la capacité du phytoplancton à stocker des nutriments quand ils sont abondants et à les utiliser plus tard pour sa croissance. Des modèles plus complexes, appelés modèles à quota (Droop, 1968, 1973; McCarthy, 1981), ont été créés pour rendre compte de cela. Ils fonctionnent en deux étapes : les cellules absorbent le nutriment i à la vitesse U_i qui dépend de la concentration du milieu extérieur, ce qui augmente leur concentration intérieure ou « quota » (Q_i). Leur taux de croissance est contrôlé par le quota du nutriment limitant. Le modèle à quota le plus simple (Droop,

1973), s'écrit :

$$U_i = U_i^0 \frac{C_i}{K_i + C_i} \tag{3.14}$$

$$\frac{\partial Q_i}{\partial t} = U_i - \mu Q_i \tag{3.15}$$

$$\mu = \mu^0 \min_i \left(1 - \frac{Q_i^{min}}{Q_i}\right) \tag{3.16}$$

Il existe d'autres types de modèles à quota. Certains par exemple prévoient l'existence d'un quota maximal Q_{max} et une absorption de nutriments qui décroît linéairement avec le quota (Flynn, 2008). Les modèles de Monod calculent à chaque pas de temps la concentration de phytoplancton. Les modèles à quota doivent en plus calculer le quota cellulaire pour chaque nutriment, ce qui multiplie par deux ou plus leur coût en temps de calcul. Pour cette raison, les modèles de Monod, bien que moins précis, sont encore utilisés par des modèles de biogéochimie ou d'écosystèmes (Barton et al., 2010).

La limitation de la croissance du phytoplancton par la lumière et la température sont également l'objet de plusieurs paramétrisations. La limitation par la température d'une communauté de phytoplancton dans don ensemble est généralement décrite par la courbe exponentielle d'Eppley (Eppley, 1972), mais la dépendance de chaque espèce est moins bien connue. La limitation par la lumière peut être décrite par diverses fonctions linéaires, hyperboliques, exponentielles ou par une tangente hyperbolique (Jassby and Platt, 1976). La dynamique du zooplancton et celle des particules sont bien plus complexes encore, car chacune de leurs paramétrisations possibles fait appel à des dizaines de paramètres empiriques.

Les relations qui lient la vitesse de croissance du phytoplancton à la concentration en nutriments et à la présence de prédateurs ont commencé à être mises en équation dans les années 1940 (Riley, 1946). À la fin des années 1950, des modèles de type NPZ, simulant la concentration en nutriments et les abondances du phytoplancton et du zooplancton dans une couche de surface et une couche de fond, ont été développés (Steele, 1958; Riley, 1965). Ces modèles ne considèrent encore qu'un seul nutriment limitant, le phosphore. On considérait en effet que dans un environnement pauvre en azote, les bactéries capables de fixer l'azote atmosphérique prospèreraient (Tyrrell, 1999). En étant ensuite consommées et décomposées, elles ramèneraient le rapport molaire N/P vers le rapport optimal pour la croissance du phytoplancton, dit « rapport de Redfield » (Redfield, 1934), qui vaut environ 16. Avec les données de GEOSECS et du World Ocean Atlas (Tyrrell and Law, 1997), il a été découvert que l'azote était plus souvent l'élément limitant que le phosphore, ce qui a poussé les modélisateurs à le prendre également en compte. L'accumulation d'observations depuis les années 1960 a permis de contraindre de plus en plus de processus océaniques, et donc de complexifier les modèles. Ainsi sont apparus les modèles NPZD, qui rajoutent une modélisation des particules détritiques, comme par exemple le modèle

de Fasham et al. (1990), dont le seul nutriment limitant est l'azote. À partir des années 1990, des modèles biogéochimiques couplés à la circulation océanique se sont développés, rendant possible une simulation tridimensionnelle des processus, dans laquelle le transport par l'advection et la diffusion sont pris en compte. À l'époque, le modèle HAMOCC (HAmburg Model of the Ocean Carbon Cycle) (Maier-Reimer, 1993) avait simplement une production primaire exprimée en fonction de la concentration en phosphates et ne prenait en compte ni les autres nutriments ni la dynamique de croissance du plancton. Les progrès rapides des capacités de calcul ont permis depuis de coupler les modèles de circulation avec des modèles de type NPZD, puis avec des modèles plus complexes comme PISCES, qui a plusieurs nutriments, plusieurs types de plancton et plusieurs types de particules.

3.1.2.2 Un modèle de biogéochimie : PISCES

Le modèle de biogéochimie PISCES (Pelagic Interaction Scheme for Carbon and Ecosystem Studies) a été développé par Olivier Aumont. Sa première version date de 2003 (Aumont et al., 2003), mais au cours de cette thèse, la version utilisée est celle décrite dans Aumont et al. (2015) et modifiée par Aumont et al. (2017).

Le modèle PISCES (Fig 3.5) simule les niveaux trophiques inférieurs (phytoplancton et zooplancton) et les cycles biogéochimiques des principaux nutriments (N, Si, P et Fe). Il contient 24 variables pronostiques. Il y a 5 variables pour les nutriments essentiels à la croissance du phytoplancton : les nitrates (NO_3^-), l'ammonium (NH_4^+), les phosphates (PO_4^{3-}), les silicates (SO_4^{4-}) et le fer (Fe). Le plancton est représenté par 9 autres variables, dont 4 représentent les 4 types de plancton : deux de phytoplancton et deux de zooplancton. Le nanophytoplancton est constitué de petites cellules, capables d'absorber des nutriments même quand ils sont rares dans le milieu, grâce à leur rapport surface / volume élevé. Les diatomées sont des algues unicellulaires de plus grande taille recouvertes d'une frustule siliceuse. Elles ont un taux de croissance maximal plus élevé que le nanophytoplancton quand elles sont saturées en nutriments, mais elles ont besoin de silice et sont moins compétitives à faible concentration à cause de leur plus faible rapport surface / volume. Le zooplancton est lui-même divisé entre microzooplancton et mésozooplancton. le mésozooplancton, de plus grande taille, a une préférence pour les diatomées, tandis que le microzooplancton a une préférence pour le nanophytoplancton. Le stœchiométrie C / N / P du phytoplancton est supposée constante (Redfield, 1934) et suit le ratio de Redfield 122 / 16 / 1. Le taux de croissance du phytoplancton dépend de la concentration du milieu extérieur en azote et en phosphore, suivant en cela le principe du modèle de Monod (Monod, 1942, 1949). En revanche, la concentration des algues unicellulaires en fer, en chlorophylle et en silice (cas des diatomées) est variable. Cinq variables du modèle représentent ces concentrations, en suivant le principe des modèles à quota. Les particules

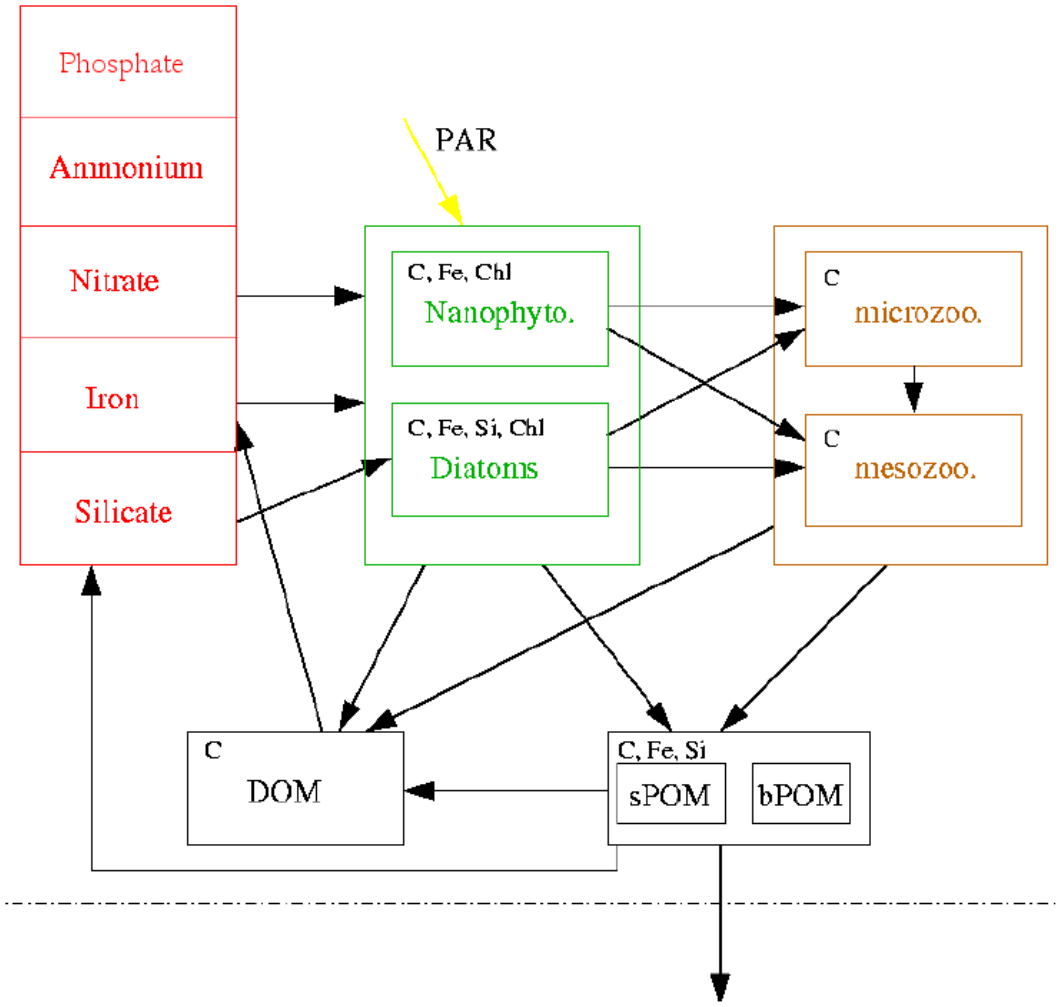

Figure 3.5: Architecture de PISCES. Ce schéma ne montre que le modèle d'écosystème et omet l'oxygène et les carbonates. Les éléments modélisés explicitement dans chaque catégorie de plancton ou de détritus sont indiqués en haut à gauche de la boîte (Aumont et al., 2015).

biogéniques sont représentées par 6 autres variables. Il y a 2 types de particules carbonées, les petites et les grosses, qui se distinguent notamment par leur vitesse de chute. Le contenu des deux classes de particules en fer est représenté. Des particules de calcite et de silice biogéniques sont également représentées. Leur vitesse de chute est celle des grandes particules. Les 4 dernières variables sont l'alcalinité totale et les concentrations en carbone organique dissout, en carbone inorganique dissout et en dioxygène. Les équations complexes qui décrivent l'évolution de ces traceurs sont décrites par Aumont et al. (2015) et Aumont et al. (2017).

Pour pouvoir modéliser le ^{234}Th (cf. 3.1.3.3), il est essentiel de disposer d'estimations précises des concentrations en particules. Le modèle PISCES est validé en comparant ses sorties à des observations. La plupart des champs de PISCES ont le même ordre de grandeur que les observations, bien que des imprécisions demeurent, comme pour la chlorophylle montrée en figure 3.6. Grâce à ces comparaisons, la version la plus récente (Aumont

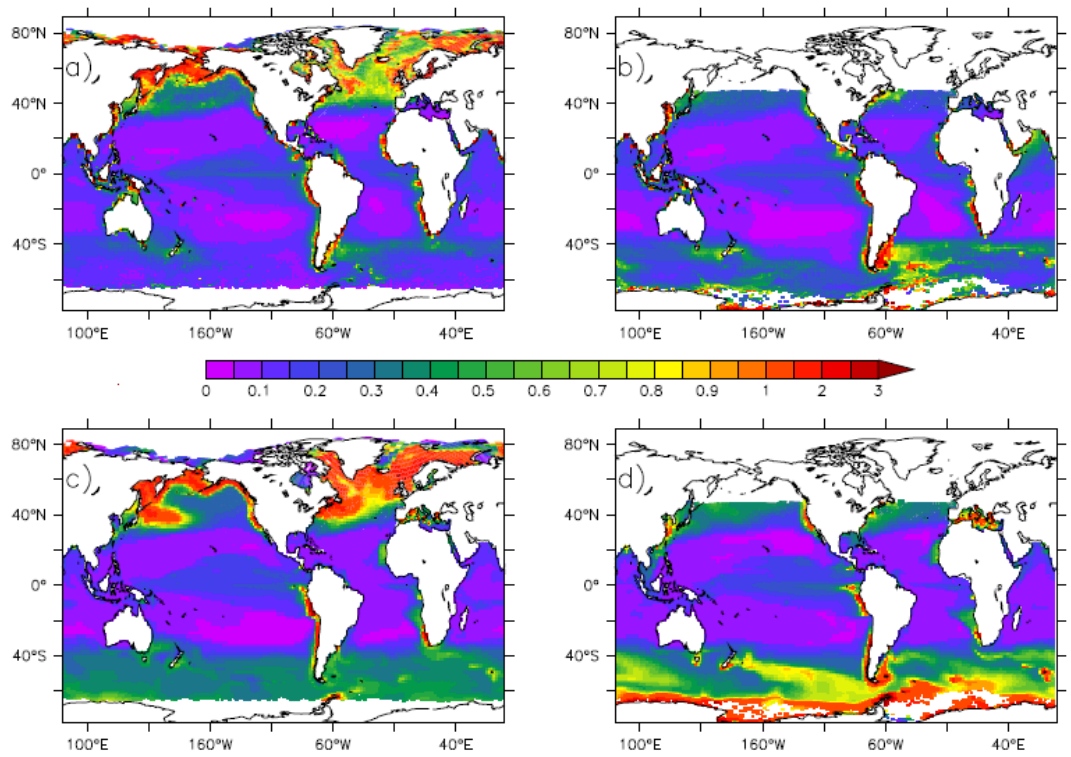

Figure 3.6: Moyenne saisonnière de surface de la concentration en chlorophylle (mg chl a m^{-3}) en Avril-Mai-Juin (a et c) et Novembre-Décembre-Janvier (b et d). (a) et (b) représentent les observations satellitaires de GLOBCOLOUR, tandis que (c) et (d) sont des résultats de PISCES (Aumont et al., 2015)

et al., 2017) a pu corriger les champs de particules de carbone organique qui étaient auparavant très éloignés des données. Dans la précédente version (Aumont et al., 2015), les particules carbonées se reminéralisaient trop vite, et les concentrations de particules en-dessous de la couche euphotique étaient beaucoup trop faibles. Pour résoudre ce problème, un continuum de labilité des particules a été introduit. La vitesse de reminéralisation des particules carbonées peut varier, ce qui permet d'augmenter la concentration en particules dans l'intérieur de l'océan d'un à deux ordres de grandeurs et de beaucoup mieux reproduire les observations (Fig 3.7). Ce changement sera déterminant pour la modélisation inverse du ^{234}Th.

3.1.3 Ajout de radio-isotopes dans un modèle préexistant

3.1.3.1 Méthode générale

Le modèle TOP, une composante de NEMO, permet de rajouter des traceurs passifs dans la liste des variables à simuler. Pour cela, il faut préciser le nombre de traceurs passifs dans le module par_my_trc, les nommer dans namelist_top, fixer leur concentration au temps initial dans trcini_my_trc et définir leurs puits et leurs sources dans trcsms_my_trc. Les conditions limites et le transport sont gérés par d'autres modules qu'il n'est pas

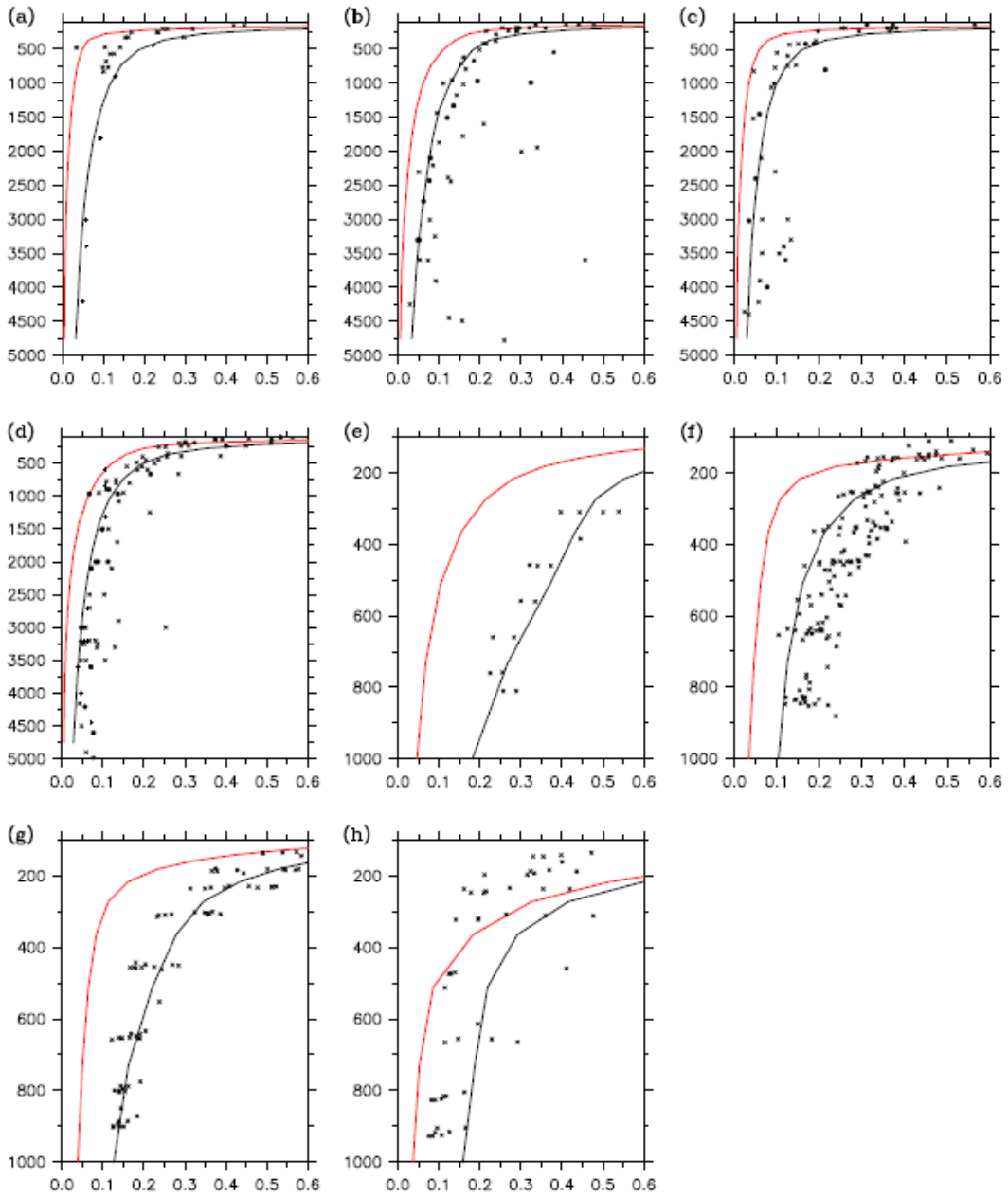

Figure 3.7: Concentration en carbone particulaire (μM) dans différentes régions de l'océan : ouest (a), zone oligotrophique (b) et est (c) de l'océan Atlantique Nord ; Hawaï (d) ; nord-ouest (e), nord-est (f), centre (g) et sud (h) de l'océan Pacifique. Les points noirs sont des observations tirées de Druffel et al. (1992), Lam et al. (2011) et Lam et al. (2015). Les lignes sont le modèle PISCES avec (noir) ou sans (rouge) continuum de labilité. Figure extraite de Aumont et al. (2017).

nécessaire de modifier.

Calculer le transport nécessite de coupler TOP avec un modèle de circulation. Il existe deux manières de coupler des modèles. Il est possible de faire tourner les deux modèles en même temps. Les variables de chacun des deux modèles peuvent alors entrer dans les calculs de l'autre modèle, par exemple en lui servant de conditions aux limites. Ce premier type de couplage est qualifié d' « online ». Il est adapté pour la modélisation de plusieurs systèmes en interaction, par exemple l'océan et l'atmosphère dans les modèles de climat. Au contraire, dans le couplage « offline », les deux modèles tournent l'un après l'autre. Les sorties du premier modèle servent de forçage au second mais l'inverse n'est pas possible. Les traceurs passifs, qui par définition ne rétroagissent pas sur la circulation, peuvent être couplés de cette manière avec un modèle de circulation. Le système NEMO laisse le choix entre les deux options. Dans le cadre de cette thèse, TOP a été couplé avec le modèle de circulation OPA en mode « offline », ce qui permet d'économiser du temps de calcul. En effet, TOP simule plusieurs années de dynamique des traceurs en utilisant pour chaque année la même circulation, qui n'a donc pas besoin d'être recalculée. La circulation est construite à partir d'une simulation de NEMO-OPA contrainte par des forçages climatiques saisonniers fondés sur la réanalyse du NCEP (National Centers for Environmental Prediction) et du NCAR (National Center for Atmospheric Research) et sur des données de satellites. Les sorties de cette simulation sont des moyennes sur des périodes de 5 jours, stockées dans des fichiers qui sont lus par TOP et servent à leur tour de forçage. La variabilité interannuelle est ignorée. Le pas de temps Δt du modèle de radio-isotopes est identique au pas de temps de la circulation : 8640 secondes, soit 2,4 heures.

Comme les forçages sont périodiques, les activités en ^{228}Ra et en ^{234}Th du modèle tendent vers un état stationnaire lui aussi périodique, indépendant des conditions initiales, où les sources, les puits et le transport sont à l'équilibre. À l'état stationnaire, la distribution des isotopes ne varie plus d'année en année. En revanche, les activités continuent de varier à l'intérieur de chaque année car la circulation et les puits de ^{234}Th varient saisonnièrement. Au cours de cette thèse, les simulations de ^{228}Ra et de ^{234}Th ont été menées jusqu'à l'état stationnaire. Le nombre de pas de temps nécessaire est théoriquement infini, mais en pratique le système est à moins de 0,1% de l'équilibre au bout d'une dizaine de demi-vies, ce qui permet d'arrêter les simulations de ^{228}Ra une fois que 100 années de dynamique de cet isotope ont été simulées et celles de ^{234}Th au bout de 2 années.

3.1.3.2 Modéliser le radium 228 avec NEMO

Le ^{228}Ra est un isotope chimiquement conservatif. Dans l'intérieur de l'océan, son activité est uniquement affectée par le transport et par sa propre radioactivité. Le couplage

avec un modèle de circulation est donc suffisant. L'activité de ^{228}Ra est d'abord initialisée à 0 dpm m^{-3}, puis modifiée à chaque pas de temps par les puits et les sources.

Le ^{228}Ra a un puits prédominant : la désintégration radioactive R, qui est parfaitement connue et fait décroître l'activité de manière exponentielle, avec une constante radioactive λ_{Ra} de 0,12 a^{-1}. L'export par les particules, qui représente moins de 2% des pertes (Moore and Dymond, 1991), est quant à lui négligé. La perte de ^{228}Ra par radioactivité dans une case de coordonnées (i,j,k) au cours d'un pas de temps est décrite par l'équation suivante :

$$\forall(i,j,k) \quad R(i,j,k) = -(1 - e^{-\lambda_{Ra}\Delta t})Ra(i,j,k) \tag{3.17}$$

Les sources de ^{228}Ra sont des flux aux interfaces. Seules les sources de ^{228}Ra situées sur le plateau continental, notées S, ont été considérées. L'apport par les poussières est négligé car il représente moins de 0.2% des apports (Kwon et al., 2014). Par convention et pour faciliter la comparaison avec d'autres études comme celle de Kwon et al. (2014), le plateau continental a été défini comme l'ensemble du plancher océanique profond de moins de 200 m, à l'exception de la plupart des îles. Cela correspond dans le modèle à l'ensemble des cases situées dans les 16 premiers niveaux verticaux. La bathymétrie standard de NEMO a la même résolution de 2° que la grille horizontale d'ORCA2. Cela ne suffit pas pour définir le plateau continental, car beaucoup de cases contiennent des morceaux de plateau continental tout en ayant une profondeur maximale supérieure à 200 m. La surface totale de plateau continental, une grandeur importante dans notre étude, serait sous-évaluée, et certaines régions possédant un plateau continental étroit ne pourraient pas émettre de radium du tout. Pour résoudre ce problème, les variations de profondeur à l'intérieur de chaque case du modèle ont été prises en compte en comparant la grille du modèle à la bathymétrie mondiale à 2' de résolution du NGDC (National Geophysical Data Center), ETOPO2, selon l'algorithme détaillé dans Aumont and Bopp (2006). Chaque case horizontale de coordonnées (i,j) se voit ainsi attribuer une distribution en profondeur du plancher océanique, avec $\alpha_{i,j}(k)$ la proportion de plancher située dans le niveau k. Pour toute case ne contenant aucune terre émergée, on a $\sum_k \alpha_{i,j}(k) = 1$. Les cases situées dans les 16 premiers niveaux peuvent émettent du ^{228}Ra proportionnellement à $\alpha_{i,j}(k)$ et au flux surfacique $F(i,j,k)$. Pour obtenir la variation d'activité volumique moyenne en ^{228}Ra dans la case (i,j,k) pendant un pas de temps, il faut encore transformer le flux surfacique en flux volumique, au moyen du facteur d'échelle e3t(i,j,k).

$$\forall(i,j) \quad \forall k \leq 16 \quad S(i,j,k) = \frac{\alpha_{i,j}(k)F(i,j,k)}{e3t(i,j,k)}\Delta t \tag{3.18}$$

Les inconnues du modèle de ^{228}Ra sont les flux surfaciques f(i,j,k). La source est une

fonction linéaire des inconnues. Le puits radioactif est proportionnel à la variable de sortie, Ra(i,j,k). Comme l'indique l'équation (3.8), le transport T(i,j,k) du radium par la circulation est une opération linéaire en Ra, puisqu'il dépend des dérivées spatiales de l'activité. Regroupons les Ra(i,j,k) dans le vecteur $\boldsymbol{r_a}$ et les F(i,j,k) dans le vecteur $\boldsymbol{f}$. Notons $\Delta\boldsymbol{r_a}$ la variation de $\boldsymbol{r_a}$ entre deux pas de temps. Il existe alors deux matrices $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ telles que :

$$\Delta\boldsymbol{r_a} = \mathbf{B}\boldsymbol{f} - (1 - e^{-\lambda_{Ra}\Delta t})\boldsymbol{r_a} + \mathbf{A}\boldsymbol{r_a} \tag{3.19}$$

À l'état stationnaire, $\Delta\boldsymbol{r_a}$ doit s'annuler, ce qui donne :

$$\boldsymbol{r_a} = \mathbf{B}\left(\mathbf{A} - (1 - e^{-\lambda_{Ra}\Delta t})\mathbf{I}\right)^{-1}\boldsymbol{f} \tag{3.20}$$

Le modèle de ^{228}Ra est donc linéaire : l'activité en ^{228}Ra à l'état stationnaire est une combinaison linéaire des sources. Ce résultat est cohérent avec la physique du ^{228}Ra. En effet, la linéarité signifie d'une part que la quantité de radium en chaque point de l'océan est la somme de ce que chaque source y a introduit et d'autre part que chaque source y contribue proportionnellement à son flux surfacique.

Comme il est peu pratique de faire varier les f(i,j,k) entre chaque case du modèle, le plateau continental a été divisé en quelques dizaines de régions sources sur chacune desquels le flux surfacique est supposé homogène. Ces flux régionaux ont ensuite été estimés par une méthode inverse qui sera présentée dans la section 3.2.2.1 et dont les résultats seront détaillés dans le chapitre 5. La possible variation de f(i,j,k) avec la profondeur n'a pas été étudiée.

3.1.3.3 Modéliser le thorium 234 avec NEMO et PISCES

Le ^{234}Th est un isotope non-conservatif. Comme il est insoluble dans l'eau de mer, il est adsorbé par les particules. Pour le modéliser, il faut introduire la concentration en particules de l'océan dans TOP. Ceci a été réalisé au cours de cette thèse au moyen d'un couplage avec le modèle de biogéochimie PISCES. Pour les mêmes raisons que précédemment, ce couplage est « offline » et utilise des moyennes sur des périodes de 5 jours. La version standard de PISCES dispose de 8 variables représentant des concentrations en particules solides : les 4 catégories de plancton, et 4 catégories de matière détritique (calcite, silice, petites et grandes particules de carbone organique). À ces 8 champs a été rajoutée la poussière d'origine terrestre. Le modèle de ^{234}Th prend ces 9 concentrations en entrée, en plus de la circulation de NEMO.

Deux processus affectent les activités en ^{234}Th : la radioactivité R et l'export par les particules ou « scavenging », noté E. L'activité en ^{234}Th est initialisée à 2500 dpm m^{-3}, sa valeur approximative en l'absence d'export. La source de ^{234}Th est la désintégration

de l'^{238}U, dont l'activité est proportionnelle à la salinité S (Chen et al., 1986), elle-même extraite de NEMO-OPA. Mais le ^{234}Th est lui-même radioactif, de demi-vie 24,1 j. Il s'agit d'ailleurs de son puits principal. Ensemble, les deux termes radioactifs fonctionnent comme un rappel de l'activité totale du thorium Th_{tot} vers l'activité de l'^{238}U, dont la constante de rappel est la constante de désintégration du ^{234}Th : $\lambda_{Th} = 0,029$ j^{-1}. À chaque pas de temps, dans la case de coordonnées (i,j,k), le bilan net de la radioactivité est :

$$R(i,j,k) = (1 - e^{-\lambda_{Th}\Delta t})(U(i,j,k) - Th_{tot}(i,j,k)) \tag{3.21}$$

Pour calculer l'export, il faut pouvoir faire la distinction entre le thorium dissout et le particulaire. L'activité de thorium particulaire est estimée en supposant les coefficients de partage constants. Le coefficient de partage sur les particules de classe p, noté K_p^d, est un facteur qui relie l'activité du thorium dissout Th_{dis} à l'activité du thorium attaché aux particules de classe p, Th_p.

$$K_p^d = \frac{Th_p}{C_p Th_{dis}} \tag{3.22}$$

Supposer K_p^d constant, c'est supposer que le rapport entre les activités du thorium dans la phase p et dans le dissout est proportionnel à la concentration en particules de classe p. Cela revient à faire de l'échange de ^{234}Th entre les phases dissoute et particulaire une réaction chimique réversible dont la cinétique serait d'ordre 1 et dont l'équilibre serait atteint instantanément. Par quelques transformations mathématiques, on peut relier chaque Th_p à l'activité totale Th_{tot} :

$$Th_p = \frac{K_p^d C_p}{1 + \sum_q K_q^d C_q} Th_{tot} \tag{3.23}$$

On peut vérifier cette formule en remarquant que la somme des activités sur chaque type de particule et dans la phase dissoute est bien égale à Th_{tot}. Ce résultat est remarquable car il permet de recalculer à chaque pas de temps les activités de thorium particulaire à partir du thorium total : les coûteux calculs d'advection et de diffusion n'ont donc besoin d'être effectués que sur Th_{tot}.

Chaque type de particule a une vitesse de chute w_i, fixée par PISCES, qui est nulle pour le plancton, vaut 2 m j^{-1} pour les petites particules carbonées et les poussières et 50 m j^{-1} pour les grosses particules carbonées, la calcite et la silice. Le flux descendant de Th_p est donc égal à $w_p Th_p$, et le flux descendant de thorium total est égal à $\sum_p w_p Th_p$. L'export constitue un puits pour la case de coordonnées (i,j,k) si le flux surfacique sortant au niveau vertical k+1/2 (le bas de la case) est plus élevé que le flux rentrant en k-1/2

(le haut de la case). Dans le cas contraire, c'est une source.

$$E(i,j,k) = \sum_p w_p(Th_p(i,j,k-1/2) - Th_p(i,j,k+1/2))\frac{\Delta t}{e3t(i,j,k)} \tag{3.24}$$

Le schéma numérique pour calculer Th_p en k-1/2 et en k+1/2 est celui utilisé par PISCES pour les concentrations en particules. L'export est en moyenne un puits, car il retire du ^{234}Th de l'océan, mais il peut être localement une source aux profondeurs où les particules se dissolvent et relâchent le ^{234}Th adsorbé plus haut dans la colonne d'eau.

Les inconnues du modèle de ^{234}Th sont les coefficients de partage. Le puits particulaire dépend des inconnues mais pas de manière linéaire. En effet, d'après l'équation (3.22), la quantité de ^{234}Th attachée à la phase particulaire p, notée Th_p, est un produit faisant intervenir en facteurs K_p^d et Th_{dis}, qui dépend lui-même des K_p^ds. Le modèle de ^{234}Th est donc non-linéaire : l'effet sur le ^{234}Th de la somme de toutes les particules n'est pas la somme des effets que chacune aurait isolément. On notera tout de même que dans le cas limite théorique où les coefficients de partage ou les concentrations en particules sont très faibles, on a $Th_{dis} \approx Th_{tot} \approx U$, ce qui transforme le terme puits en :

$$E'(i,j,k) = \sum_p w_p K_p^d U(i,j,k)(C_p(i,j,k-1/2) - C_p(i,j,k+1/2))\frac{\Delta t}{e3t(i,j,k)} \tag{3.25}$$

Ce terme est linéaire en les K_p^ds. Dans ce cas particulier, on peut montrer, avec la même méthode que pour le ^{228}Ra, que le déficit $U - Th_{tot}$ est une combinaison linéaire des K^ds. Plus l'export est fort, plus Th_{dis} est faible et plus le modèle s'écarte de la linéarité. Dans la pratique, il est rare, même dans l'océan profond, que moins de 10% du ^{234}Th soit sous forme particulaire. En surface, Th_{dis} est parfois inférieur à 1000 dpm m^{-3}. Le domaine de validité de l'approximation linéaire n'est donc pas atteint.

Les coefficients de partage sont très mal connus. Ils ont été estimés dans le cadre de cette thèse par une méthode inverse qui sera présentée dans la section 3.2.2.2 et dont les résultats seront détaillés dans le chapitre 7. Les champs de particules et leurs vitesses de chute souffrent également d'incertitudes mais il n'a pas été procédé à des modifications des nombreux paramètres de PISCES qui les déterminent.

3.2 Modélisation inverse

3.2.1 Généralités

Le sens naturel de la modélisation consiste à partir des causes pour estimer leurs conséquences. Par exemple, le modèle numérique de ^{228}Ra vu dans la section précédente prend en entrée les flux surfaciques de ^{228}Ra en chaque point du plateau continental et donne en sortie la distribution 3D de cet isotope dans l'océan, qui en est le résultat. Le modèle de ^{234}Th prend en entrée les coefficients de partage du ^{234}Th et les concentrations en particules et donne en sortie la distribution 3D du ^{234}Th. Les modèles de ce type, construits à partir d'hypothèses sur les processus modélisés, sont appelés « modèles directs ». On peut les représenter schématiquement par une fonction f dont les variables causales sont regroupées dans le vecteur $\boldsymbol{x}$ et les sorties (les activités des radio-isotopes à l'état stationnaire dans notre problème) dans le vecteur $\boldsymbol{m}$.

$$\boldsymbol{m} = f(\boldsymbol{x}) \tag{3.26}$$

En océanographie, pourtant, les conséquences des processus étudiés sont souvent plus faciles à observer que les processus eux-mêmes. On peut par exemple mesurer les concentrations de l'océan en diverses substances chimiques ou en plancton, tandis que les flux de matière ou les vitesses des réactions physiques, chimiques et biologiques qui contrôlent ces concentrations ne sont pas ou peu accessibles par l'observation. Dans ce cas, le modèle direct prend en entrée des grandeurs inconnues et donne en sortie des grandeurs déjà en partie connues grâce aux observations. Ce modèle serait plus intéressant s'il pouvait être transformé pour fonctionner dans l'autre sens. Le nouveau modèle ainsi construit, appelé « modèle inverse », utilise le modèle direct et les observations pour contraindre les processus d'intérêt. Des modèles inverses ont été utilisés en océanographie pour calculer, entre autres choses, des flux de chaleur entre régions de l'océan et entre l'océan et l'atmosphère (Gloor et al., 2001), des flux d'oxygène (Gruber et al., 2001; Resplandy et al., 2016) et de dioxyde de carbone (Mikaloff Fletcher et al., 2006; Jacobson et al., 2007; Resplandy et al., 2016), des paramètres de modèles biogéochimiques (Prunet and Minster, 1996) ou de dynamique particulaire (Murnane et al., 1994; Lerner et al., 2016).

Naïvement, construire un modèle inverse revient à inverser la fonction f vue plus haut, ce qui justifie d'ailleurs l'adjectif « inverse ». Notons $\boldsymbol{b}$ le vecteur des observations. On aurait alors : $\boldsymbol{x} = f^{-1}(\boldsymbol{b})$ et $\boldsymbol{m} = \boldsymbol{b}$. Mais cette opération est rarement possible car f n'a aucune raison d'être inversible. De manière plus générale, le modèle inverse a pour objectif d'identifier la valeur $\hat{\boldsymbol{x}}$ des inconnues permettant au modèle direct de minimiser la distance entre ses sorties $\boldsymbol{m}$ et les observations $\boldsymbol{b}$ des grandeurs correspondantes. $\hat{\boldsymbol{x}}$

est considéré comme plus vraisemblable que les autres valeurs possibles de $\boldsymbol{x}$ car il rend mieux compte de la réalité observée.

Le nombre d'observations p et d'inconnues n ne sont le plus souvent pas identiques. S'il y a plus d'inconnues que d'observations (n>p), on dit que le problème est sous-déterminé, et il y a généralement une infinité de solutions à l'équation (3.26), bien que toutes ne soient pas pertinentes. Pour en choisir une, il faut disposer de conditions supplémentaires. On peut par exemple choisir parmi les solutions celle qui est la plus proche d'une estimation préalable $\hat{\boldsymbol{x}}_{\mathbf{0}}$.

Si le modèle a plus d'observations que d'inconnues (p>n), comme c'est le cas dans notre modélisation inverse du ^{228}Ra et du ^{234}Th, on dit que le problème est (formellement) sur-déterminé, et généralement aucune solution ne vérifiera exactement l'équation (3.26). Cela signifie que le modèle ne peut pas exactement reproduire les observations. À moins que le modèle et les observations ne soient parfaits, il y aura toujours un écart entre le modèle et les données, appelé "résidu" et noté η.

$$f(\boldsymbol{x}) = \boldsymbol{b} + \boldsymbol{\eta} \tag{3.27}$$

Les résidus sont très liés aux erreurs sur le modèle et les données, appelées « erreurs a priori ». Dans la section 3.2.2.4, nous verrons même que, sous certaines hypothèses, les résidus permettent d'estimer les erreurs a priori qui à leur tour permettent d'estimer les erreurs sur $\hat{\boldsymbol{x}}$, appelées « erreurs a posteriori ». En l'absence d'erreurs a priori, les sorties du modèle seraient égales aux observations qui elles mêmes décriraient parfaitement la réalité, et il n'y aurait pas de résidus. Cependant, l'absence de résidus ne prouve pas l'absence d'erreurs a priori, car les sorties du modèle et les observations peuvent être égales mais erronées toutes les deux. On notera par exemple que dans le cas sous-déterminé les résidus sont souvent nuls, car le modèle a assez de degrés de liberté pour annuler l'écart entre modèle et observations. Mais cela ne signifie pas que les solutions de ces modèles inverses sont de bonne qualité. Au contraire, elles manquent d'observations pour être validées. Augmenter le nombre d'observations rend plus difficile de faire correspondre les sorties du modèle et les observations, et peut faire augmenter les résidus. Mais c'est la condition pour mieux contraindre les inconnues, donc pour réduire les erreurs a posteriori.

3.2.2 Méthode des moindres carrés

Une méthode courante pour résoudre les problèmes inverses est la méthode des moindres carrés (Wunsch, 2006). D'autres méthodes existent mais ne seront pas développées ici. On se restreindra aux problèmes sur-déterminés. En pratique, les problèmes sous-déterminés s'y rattachent à travers les contraintes que l'on doit rajouter pour les résoudre. Selon la nature linéaire ou non-linéaire du modèle, la méthode des moindres carrés utilisée sera différente.

3.2.2.1 Moindres carrés linéaires

Le cas linéaire, par exemple celui du ^{228}Ra, est le plus simple. Dire qu'un modèle est linéaire signifie que chacune de ses sorties est une combinaison linéaire de ses entrées. On notera x_i la valeur de la i^{ème} inconnue (entrée). On notera b_j, m_j et η_j respectivement la j^{ème} observation, la j^{ème} sortie du modèle et le j^{ème} résidu. Les coefficients, notés a_{ij}, sont une manière de représenter le modèle direct. On a alors :

$$\sum_{i=1}^{n} a_{ij} x_i = b_j + \eta_j = m_j \tag{3.28}$$

Ceci se simplifie encore en écrivant le modèle a comme une matrice à p lignes et n colonnes : $\mathbf{A}$.

$$\mathbf{A}\boldsymbol{x} = \boldsymbol{b} + \boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{m} \tag{3.29}$$

Dans le cas où $\mathbf{A}$ est inversible, on peut immédiatement déterminer la solution : $\boldsymbol{x} = \mathbf{A}^{-1}\boldsymbol{b}$, où $\mathbf{A}^{-1}$ est l'inverse de $\mathbf{A}$. Mais ce cas est extrêmement rare : il signifierait que le nombre d'observations est exactement égal au nombre de paramètres à déterminer et qu'aucune observation n'est redondante. Dans tous les autres cas, on doit minimiser une fonction de coût représentant l'écart entre observations et sorties du modèle. Dans la méthode des moindres carrés ordinaires, la fonction de coût est la somme des carrés des écarts entre chaque observation et la sortie correspondante, d'où le nom de « moindres carrés ».

$$C(\boldsymbol{x}) = \sum_{j=1}^{p} \eta_j^2 = \boldsymbol{\eta}^\top \boldsymbol{\eta} = (\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b})^\top (\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b}) \tag{3.30}$$

Pour minimiser cette fonction de coût, il est nécessaire d'annuler son gradient. La solution $\hat{\boldsymbol{x}}$ doit donc vérifier :

$$\boldsymbol{\nabla} C(\hat{\boldsymbol{x}}) = 2\mathbf{A}^\top(\mathbf{A}\hat{\boldsymbol{x}} - \boldsymbol{b}) = 0 \tag{3.31}$$

Au contraire de $\mathbf{A}$, la matrice $\mathbf{A}^\top\mathbf{A}$, matrice carrée de dimension n, est le plus souvent inversible. Il faut et il suffit pour cela que toutes ses valeurs propres soient différentes de 0. Cette condition est vérifiée quand aucune des inconnues n'est redondante, c'est-à-dire quand aucune inconnue n'a le même effet sur les sorties du modèle qu'une combinaison linéaire des autres inconnues. Si, malgré tout, $\mathbf{A}^\top\mathbf{A}$ n'est pas inversible, il est possible de retirer du problème les variables redondantes, dont les valeurs ne pourront de toute manière pas être déterminées. L'unique solution de l'équation précédente est :

$$\hat{\boldsymbol{x}} = \mathbf{A}^{\mathbf{inv}}\boldsymbol{b} \tag{3.32}$$

$$\mathbf{A}^{\mathbf{inv}} = (\mathbf{A}^\top\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^\top \tag{3.33}$$

$\mathbf{A}^{inv}$ n'est pas exactement un inverse, mais un pseudo-inverse. Il permet de calculer une solution optimale selon la méthode des moindres carrés mais qui ne vérifie pas exactement l'équation $\mathbf{A}\boldsymbol{x} = \boldsymbol{b}$. En effet, $\mathbf{A}\mathbf{A}^{inv} \neq \mathbf{I_p}$ (où $\mathbf{I_p}$ est la matrice identité d'ordre p). Il est impossible de reproduire les observations car les n composantes de $\boldsymbol{x}$ contiennent moins d'informations que les p observations ($p > n$). On vérifie par contre $\mathbf{A}^{inv}\mathbf{A} = (\mathbf{A}^\top\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^\top\mathbf{A} = \mathbf{I}_n$ où $\mathbf{I}_n$ est la matrice identité d'ordre n. Cela signifie que $\mathbf{A}^{inv}$ est la fonction qui permet de retrouver les inconnues $\boldsymbol{x}$ utilisées par le modèle $\mathbf{A}$ à partir de ses sorties $\mathbf{A}\boldsymbol{x}$, propriété minimale attendue d'un inverse. Les résidus représentent pour leur part la partie des observations qui sort du domaine, limité, accessible au modèle. On constate par ailleurs que dans le cas où $\mathbf{A}$ est inversible, le pseudo-inverse est bien égal à l'inverse. En effet, dans ce cas, $\left(\mathbf{A}^\top\mathbf{A}\right)^{-1} = \mathbf{A}^{-1}\left(\mathbf{A}^\top\right)^{-1}$, d'où $\mathbf{A}^{\mathbf{inv}} = \mathbf{A}^{-1}\left(\mathbf{A}^\top\right)^{-1}\mathbf{A}^\top = \mathbf{A}^{-1}$. Le pseudo-inverse généralise donc bien l'inverse pour les matrices non-inversibles.

D'après le théorème de Gauss-Markov, cette solution est le meilleur estimateur linéaire non biaisé de $\boldsymbol{x}$ si trois conditions sur les erreurs a priori sont respectées : leur espérance doit être nulle (pas de biais), leur variance identique (toutes les observations ont la même précision) et elles ne doivent pas être corrélées (l'erreur en un point ne doit pas contenir d'information sur l'erreur en un autre point).

La méthode des moindres carrés linéaires permet de calculer la solution en une seule étape (Fig 3.8), moyennant quelques multiplications de matrices. Il n'en va pas de même dans le cas non-linéaire.

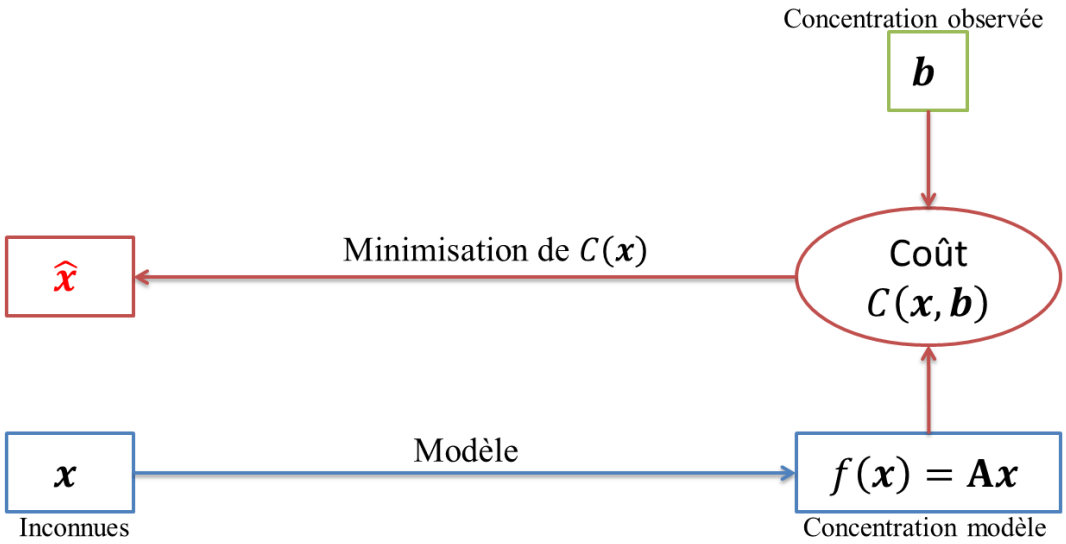

Figure 3.8: Schéma d'un modèle inverse linéaire

3.2.2.2 Moindres carrés non-linéaires

Le cas non-linéaire est plus complexe que le cas linéaire. On peut ramener le premier au second, mais cela demande beaucoup plus de temps de calcul. De manière analogue au cas précédent, le problème s'écrit :

$$f_j(\boldsymbol{x}) = b_j + \eta_j \tag{3.34}$$

$$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}) = \boldsymbol{b} + \boldsymbol{\eta} \tag{3.35}$$

Mais ici, $\boldsymbol{f}$ n'est pas linéaire et ne s'écrit donc pas comme une matrice. On peut en revanche linéariser cette fonction autour d'une première estimation de $\boldsymbol{x}$, notée $\hat{\boldsymbol{x}}_{\mathbf{0}}$:

$$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}) = \boldsymbol{f}(\hat{\boldsymbol{x}}_{\mathbf{0}}) + \mathbf{J}(\hat{\boldsymbol{x}}_{\mathbf{0}})(\boldsymbol{x} - \hat{\boldsymbol{x}}_{\mathbf{0}}) + \boldsymbol{\epsilon} \tag{3.36}$$

$$J_{i,j}(\boldsymbol{x}) = \frac{\partial f_i}{\partial x_j}(\boldsymbol{x}) \tag{3.37}$$

$J(\boldsymbol{x})$ est le jacobien en $\boldsymbol{x}$ de la fonction $\boldsymbol{f}$. Si $\mathbf{J}$ ne varie pas en fonction de $\boldsymbol{x}$, on se retrouve dans le cas linéaire vu précédemment. En effet, $\mathbf{J}$ peut remplacer la matrice $\mathbf{A}$ et le terme non-linéaire $\boldsymbol{\epsilon}$ disparaît, ce qui permet de calculer la solution en une seule étape. On se place maintenant dans le cas où $\mathbf{J}$ est variable. Au voisinage de $\hat{\boldsymbol{x}}_{\mathbf{0}}$, le problème ressemble à un problème linéaire et peut être résolu de la même manière :

$$\hat{\boldsymbol{x}}_{\mathbf{1}} = \hat{\boldsymbol{x}}_{\mathbf{0}} + (\mathbf{J_0}^\top \mathbf{J_0})^{-1} \mathbf{J_0}^\top (\boldsymbol{b} - \boldsymbol{f}(\hat{\boldsymbol{x}}_{\mathbf{0}})) \tag{3.38}$$

La nouvelle estimation, $\hat{\boldsymbol{x}}_{\mathbf{1}}$, n'est pas exacte, mais elle permet de mieux approcher les observations que l'estimation a priori $\hat{\boldsymbol{x}}_{\mathbf{0}}$. Pour améliorer encore la précision, on linéarise de nouveau le problème autour de $\hat{\boldsymbol{x}}_{\mathbf{1}}$, et ainsi de suite. Ceci donne lieu à des itérations (Fig 3.9). À chaque nouvelle itération $n+1$, l'estimation des inconnues peut être améliorée de $\hat{\boldsymbol{x}}_{\boldsymbol{n}}$ en $\hat{\boldsymbol{x}}_{\boldsymbol{n+1}}$ grâce à la connaissance du jacobien au pas de temps n, noté $\mathbf{J_n}$. Le nouveau jacobien est ensuite calculé, ce qui permet de passer au pas de temps suivant.

$$\hat{\boldsymbol{x}}_{\boldsymbol{n+1}} = \hat{\boldsymbol{x}}_{\boldsymbol{n}} + \left(\mathbf{J_n}^{\top}\mathbf{J_n}\right)^{-1}\mathbf{J_n}^{\top}(\boldsymbol{b} - \boldsymbol{f}(\hat{\boldsymbol{x}}_{\boldsymbol{n}})) \tag{3.39}$$

$$\mathbf{J_{n+1}} = (J_{i,j}(\hat{\boldsymbol{x}}_{\boldsymbol{n+1}}))_{i,j} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_j}(\hat{\boldsymbol{x}}_{\boldsymbol{n+1}})\right)_{i,j} \tag{3.40}$$

Les itérations s'arrêtent quand un critère de convergence est atteint. Le plus souvent, la convergence est considérée comme atteinte quand la fonction de coût où les inconnues varient de moins d'une certaine valeur ou d'un certain pourcentage entre deux itérations consécutives.

En pratique, l'algorithme présenté plus haut, dit de Gauss-Newton, est instable dans certaines conditions. Il est souvent remplacé par d'autres algorithmes similaires mais stables, comme l'algorithme de Levenberg-Marquardt, utilisé au cours de cette thèse pour la modélisation inverse du ^{234}Th.

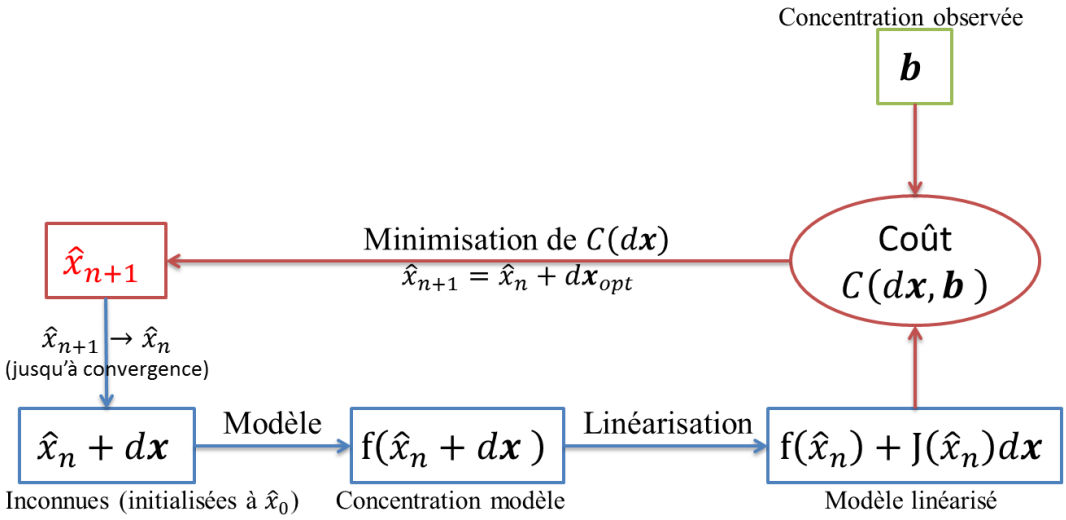

Figure 3.9: Schéma d'un modèle inverse non-linéaire

3.2.2.3 Moindres carrés pondérés

Une modification couramment apportée à la fonction de coût des moindres carrés consiste à attribuer un poids w_j à chaque observation b_j. Les poids peuvent être regroupés dans une matrice diagonale : $\mathbf{W}$. La fonction de coût s'écrit alors :

$$C_p(\boldsymbol{x}) = \sum_{j=1}^{p} w_j \eta_j^2 = \boldsymbol{\eta}^\top \mathbf{W} \boldsymbol{\eta} \tag{3.41}$$

Tous les cas vus plus haut correspondaient à $w_j = 1$ pour toutes les observations. Donner un poids plus élevé à une observation, c'est insister pour que le modèle réduise le résidu correspondant, quitte à augmenter les autres résidus. On choisit souvent de donner un poids plus élevé aux observations qui ont la plus faible incertitude. Ceci permet de mieux respecter une des hypothèses du théorème de Gauss-Markov : l'homoscedasticité (même variance pour toutes les erreurs a priori).

Au cours de la modélisation inverse du ^{228}Ra, déterminer la meilleure fonction de coût a été une question importante. En effet, l'incertitude sur l'activité du modèle comme des données n'est pas constante mais plutôt proportionnelle à l'activité elle-même, qui varie sur plusieurs ordres de grandeur. La méthode des moindres carrés ordinaires peut donc être suspectée de donner un poids trop élevé aux zones côtières où les activités et leurs incertitudes sont les plus importants. Une tentative pour résoudre ce problème a donc consisté à tester une autre fonction de coût, dite « proportionnelle », qui remplace les écarts absolues par des écarts relatifs en pondérant chaque résidu η_j par b_j^{-2}, ce qui s'écrit :

$$C_{prp}(\boldsymbol{x}) = \sum_{j=1}^{p} \frac{\eta_j^2}{b_j^2} = \sum_{j=1}^{p} \left(\frac{m_j}{b_j} - 1 \right)^2 \tag{3.42}$$

Une autre manière de pondérer les observations sans utiliser la méthode ci-dessus a été de remplacer les activités par leur logarithme. En effet, pour un même écart absolu de deux grandeurs, l'écart en échelle logarithmique est plus important si les valeurs sont faibles, ce qui le rapproche de l'écart relatif. Ceci a donné lieu à une troisième fonction de coût, dite « logarithmique ». On notera que cette transformation a rendu le modèle de ^{228}Ra non-linéaire, car les logarithmes des activités ne sont pas proportionnels aux sources.

$$C_{log}(\boldsymbol{x}) = \sum_{j=1}^{p} (\log(m_j) - \log(b_j))^2 \tag{3.43}$$

3.2.2.4 Estimation des incertitudes

Dans le cas surdéterminé, on peut relier la variance de l'erreur a posteriori aux résidus, en faisant quelques approximations. Plaçons-nous dans le cas linéaire et donnons le même poids à toutes les observations. Les incertitudes dans le cas non-linéaire sont calculées sur la dernière itération. Le cas pondéré se déduit par changement de variables.

Définissons tout d'abord la matrice $\mathbf{H}$ comme :

$$\mathbf{H} = \mathbf{A}(\mathbf{A}^\top\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^\top = \mathbf{A}\mathbf{A}_{\text{inv}}. \tag{3.44}$$

Comme $\mathbf{H}^2 = \mathbf{H}^\top = \mathbf{H}$, $\mathbf{H}$ est un projecteur orthogonal sur un sous-espace de dimension n ($< p$). Comme $\mathbf{A}\hat{\boldsymbol{x}} = \mathbf{H}\boldsymbol{b}$, la concentration du modèle après inversion est la projection des observations sur ce sous-espace tandis que le vecteur des résidus est la projection sur le sous-espace complémentaire, de dimension $p-n$. Quelques transformations algébriques simples donnent :

$$\mathbf{H}\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{A}^\top\mathbf{A})^{-\mathbf{1}}\mathbf{A}^\top\mathbf{A} = \mathbf{A} \tag{3.45}$$

$$\mathbf{A}_{\text{inv}}\mathbf{A}_{\text{inv}}^\top = (\mathbf{A}^\top\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^\top\mathbf{A}(\mathbf{A}^\top\mathbf{A})^{-1} = (\mathbf{A}^\top\mathbf{A})^{-1}. \tag{3.46}$$

Les incertitudes sur $\boldsymbol{x}$ résultant des incertitudes sur les observations ($\boldsymbol{b}$) et le modèle ($\mathbf{A}$) doivent maintenant être évaluées. Dans la méthode des moindres carrés ordinaires, la variance d'erreur a priori, $\langle(\mathbf{A}\boldsymbol{x}-\boldsymbol{b})(\mathbf{A}\boldsymbol{x}-\boldsymbol{b})^\top\rangle$ (où le symbole $\langle\ \rangle$ représente l'espérance d'une grandeur), est considérée comme une matrice diagonale constante :

$$\langle(\mathbf{A}\boldsymbol{x}-\boldsymbol{b})(\mathbf{A}\boldsymbol{x}-\boldsymbol{b})^\top\rangle = \sigma^2\mathbf{I}_p.$$

La variance de l'erreur faite par l'estimateur $\hat{\boldsymbol{x}}$ est :

$$\begin{aligned}
\mathbf{V}_{xx} &= \langle(\boldsymbol{x}-\hat{\boldsymbol{x}})(\boldsymbol{x}-\hat{\boldsymbol{x}})^\top\rangle \\
&= \langle(\mathbf{A_{inv}}\mathbf{A}\boldsymbol{x}-\mathbf{A_{inv}}\boldsymbol{b})(\mathbf{A_{inv}}\mathbf{A}\boldsymbol{x}-\mathbf{A}_{\text{inv}}\boldsymbol{b})^\top\rangle \\
&= \mathbf{A_{inv}}\langle(\mathbf{A}\boldsymbol{x}-\boldsymbol{b})(\mathbf{A}\boldsymbol{x}-\boldsymbol{b})^\top\rangle\mathbf{A_{inv}}^\top \\
&= \sigma^2\mathbf{A_{inv}}\mathbf{A_{inv}}^\top. \qquad (3.47)
\end{aligned}$$

σ^2 est relié à la moyenne du carré des résidus v_η de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
v_\eta &= \langle(\mathbf{A}\hat{\boldsymbol{x}}-\boldsymbol{b})^\top(\mathbf{A}\hat{\boldsymbol{x}}-\boldsymbol{b})\rangle \\
&= \langle(\mathbf{H}\boldsymbol{b}-\boldsymbol{b})^\top(\mathbf{H}\boldsymbol{b}-\boldsymbol{b})\rangle \\
&= \langle((\mathbf{I_p}-\mathbf{H})(\mathbf{A}\boldsymbol{x}-\boldsymbol{b})+(\mathbf{HA}-\mathbf{A})\boldsymbol{x})^\top((\mathbf{I_p}-\mathbf{H})(\mathbf{A}\boldsymbol{x}-\boldsymbol{b})+(\mathbf{HA}-\mathbf{A})\boldsymbol{x})\rangle
\end{aligned}$$

Or, d'après l'équation (3.45), $\mathbf{HA} - \mathbf{A} = \mathbf{0}$. De plus, $\mathbf{I_p} - \mathbf{H}$ est un projecteur orthogonal sur un espace de dimension $p - n$, d'où $(\mathbf{I_p} - \mathbf{H})^\top(\mathbf{I_p} - \mathbf{H}) = \mathbf{I_p} - \mathbf{H}$. On a donc :

$$\begin{aligned} v_\eta &= \langle(\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b})^\top(\mathbf{I}_p - \mathbf{H})(\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b})\rangle \\ &= \sigma^2\frac{p-n}{p}. \end{aligned} \tag{3.48}$$

Alors, en utilisant les équations (3.46), (3.47) and (3.48), nous pouvons calculer $\mathbf{V}_{xx}$:

$$\mathbf{V_{xx}} = \frac{p}{p-n}v_\eta(\mathbf{A}^\top\mathbf{A})^{-1}. \tag{3.49}$$

Les termes diagonaux de $\mathbf{V_{xx}}$ sont les carrés des incertitudes sur $\boldsymbol{x}$ tandis que les autres termes sont les covariances, qui indiquent les corrélations a posteriori entre les inconnues. Une corrélation a posteriori élevée entre deux inconnues signifie que leurs effets sur les sorties du modèle se ressemblent. Elle est généralement associée à des erreurs a posteriori élevées pour les deux inconnues, qui ne peuvent alors pas être contraintes en même temps. On constate que plus le modèle reproduit bien les observations (v_η faible) mais également plus il y a d'observations (car les coefficients de $(\mathbf{A}^\top\mathbf{A})^{-1}$ tendent à diminuer), plus l'incertitude sur $\hat{\boldsymbol{x}}$ est faible. Dans le cas où $n = p$, la formule de l'incertitude a posteriori est inapplicable puisqu'elle implique une division de 0 (v_η) par 0 ($p - n$). Cette formule est d'autant moins applicable dans le cas sous-déterminé, mais elle est adaptée quand p est très supérieure à n et que les résidus se confondent presque avec les erreurs a priori.

Les hypothèses du théorème de Gauss-Markov doivent absolument être vérifiées pour pouvoir se fier à ces estimations de l'incertitude. La violation de chacune de ces hypothèses rajoute une forme d'erreur supplémentaire et rend l'interprétation de $\mathbf{V_{xx}}$ plus difficile.

Si l'espérance de l'erreur a priori n'est pas nulle, cela induit un biais important. Si, par exemple, dans un cas linéaire, toutes les observations sont biaisées et donnent des résultats deux fois supérieures à la réalité, les inconnues seront aussi multipliées par deux, sans aucun effet sur les résidus et donc sur l'estimation de l'erreur a posteriori. Toutefois, dans les deux problèmes qui nous intéressent, l'erreur sur les observations est rarement supérieure à 10% et n'a aucune raison d'être systématiquement de même signe. Le même problème se pose pour le modèle. Dans le cas du modèle de ^{228}Ra, la conservation de la masse limite la possibilité d'un tel biais : un flux donné de ^{228}Ra correspond, à l'état stationnaire, à une quantité donnée de ^{228}Ra dans l'océan. Si le modèle a trop de ^{228}Ra a un endroit, il en manquera ailleurs. Il n'en va pas de même pour le modèle de ^{234}Th, car n'importe quel biais sur le champ de particules ou sur leur vitesse entraîne un biais dans l'estimation des coefficients de partage que la méthode inverse ne peut ni estimer ni corriger.

Si la variance de l'erreur a priori n'est pas constante, alors certaines observations souffrant de fortes incertitudes peuvent faire dévier la solution. Les observations de ^{228}Ra

respectent particulièrement peu cette condition, comme vu précédemment. Si la variance en chaque point est connue ou si l'on dispose au moins d'une meilleure approximation qu'une variance constante, alors il est possible de pondérer les observations pour se rapprocher de l'hypothèse d'homoscédasticité. Comme les résidus sont une projection des erreurs a priori, la structure des premiers contient une information sur celle des derniers et permet d'identifier certaines violations de l'homoscédasticité. Ainsi, c'est parce que les résidus du modèle de ^{228}Ra étaient plus élevés là où les activités étaient élevées qu'il a été décidé de recourir à des fonctions de coût pondérées.

Si les erreurs a priori sont corrélées, cela signifie que certaines observations (ou leurs équivalents dans le modèle) sont redondantes avec d'autres, et contiennent donc moins d'information qu'on ne le suppose en négligeant les corrélations. Par exemple, les erreurs faites par le modèle en deux points d'observation très proches dans le temps et l'espace sont très corrélées : le modèle aura une activité trop forte ou trop faible dans toute la région. Cela signifie qu'il est impossible, comme on s'en doute, de contraindre les inconnues en prenant une infinité de mesures au même endroit ! Quand la structure des résidus dans une région ne ressemble pas à du bruit mais que les points proches ont des résidus de même signe, on peut suspecter qu'il y a une corrélation a priori, et donc que les incertitudes a posteriori sont sous-évaluées.

3.3 Outils informatiques

Les modèles NEMO et PISCES ont un coût important en nombre d'opérations. Pour cette raison, ils ne peuvent pas tourner sur un ordinateur personnel. Les simulations réalisées au cours de cette thèse ont tourné sur les calculateurs caparmor puis datarmor (depuis le printemps 2017) de l'Ifremer. Les modèles de ^{228}Ra et de ^{234}Th ont fait fonctionner en parallèle, selon les simulations, entre 32 et 64 cœurs, répartis en 4 à 8 processeurs. Chaque cœur peut faire 2,4 milliards d'opérations par seconde. Les sorties de ces modèles, des fichiers en format NetCDF, ont été archivées sur la machine Styx du LEMAR où elles ont été analysées grâce à l'environnement interactif de visualisation Ferret.

Comme le modèle de radium est linéaire, les opérations de modélisation directe et d'inversion ont été séparées. Dans un premier temps, 100 ans de dynamique de 52 traceurs régionaux ont été simulés avec NEMO-TOP, pour un temps de simulation total de plus d'une semaine. Dans un second temps, la combinaison linéaire de ces traceurs reproduisant le mieux les observations a été calculée. Comme cette seconde opération ne nécessite pas de nouvelles simulations et est assez économe en calcul, elle a été réalisée sur Styx. Le programme d'inversion utilisé, écrit en Matlab, est une adaptation d'un programme déjà utilisé par Laure Resplandy pour estimer des flux de dioxyde de carbone.

Le modèle de thorium étant non-linéaire, il n'a pas été possible de séparer sa modélisation directe de l'inversion. L'inversion a été réalisée entièrement sur datarmor, en utilisant la fonction leastsq tirée de la bibliothèque SciPy de Python. Cette méthode est itérative : à chaque itération, une première simulation calcule l'activité du modèle pour une certaine valeur des n coefficients de partage, puis n autres simulations sont réalisées en perturbant à chaque fois un coefficient de partage différent, ce qui permet de calculer le jacobien. Le jacobien permet ensuite de passer à une nouvelle itération et d'affiner les coefficients de partage, comme vu dans la section 3.2.2.2, jusqu'à atteindre la convergence. Chaque simulation directe simule deux années de dynamique d'un unique traceur, le ^{234}Th total. Les inversions les plus complexes réalisées au cours de cette thèse ont nécessité environ 10 itérations et 100 simulations directes, ce qui représente plusieurs heures de temps de calcul.

Chapitre 4

Échanges côte-large et radium 228

4.1 Les flux d'eau souterraine (SGD) 71
4.1.1 Définition et origine 71
4.1.2 Mesures directes 73
4.1.3 Estimations par traceurs 75
4.2 Méthodes fondées sur le radium 76
4.2.1 Mélange en zone côtière 77
4.2.1.1 Diffusion turbulente 77
4.2.1.2 Temps de résidence 79
4.2.2 Flux continent-océan 81
4.2.3 Modélisation inverse 3D 85
4.2.4 Pourquoi un nouveau modèle inverse ? 86

Le radium est un élément conservatif : il participe très peu aux réactions chimiques de l'océan. Son puits prédominant est la désintégration radioactive, un processus connu avec une grande précision. Ses sources les plus importantes sont situées près des côtes : il s'agit des particules charriées par les rivières, de la diffusion par les sédiments et des flux d'eau souterraine ou SGDs (Submarine Groundwater Discharge). Ces trois processus, en particulier les SGDs, sont importants dans les cycles de l'eau, du carbone et des nutriments, mais ils sont mal connus et difficiles à observer directement. L'intérêt du radium en océanographie réside dans l'information qu'il contient sur les flux côte-large, qui permet de l'utiliser comme proxy. Cette information est moyennée, selon les isotopes, sur des durées de quelques jours à plusieurs années et sur des distances de quelques dizaines de kilomètres à un bassin entier, ce qui permet de s'affranchir de la forte variabilité des processus considérés.

Quatre isotopes de radium sont utilisés en océanographie : le ^{228}Ra, le ^{226}Ra, le ^{224}Ra et le ^{223}Ra. Ils diffèrent par leur demi-vie, respectivement 5,75 a, 1620 a, 3,63 j et 11,4 j. Les isotopes de courte demi-vie (^{224}Ra et ^{223}Ra) ne peuvent pas s'éloigner beaucoup de leur source : ils permettent de contraindre les flux locaux, par exemple à l'échelle d'une baie. Les isotopes de longue demi-vie (^{228}Ra et ^{226}Ra) sont transportés jusque dans l'océan ouvert : ils permettent de contraindre le flux total sur un océan, voire à l'échelle mondiale.

Dans le présent chapitre, nous étudierons les flux côte-large, avec un intérêt particulier pour les flux de SGD, qui sont particulièrement mal connus, difficiles à mesurer directement, et très liés au radium. Nous verrons en détail comment les isotopes de radium sont utilisés pour contraindre l'intensité des flux des continents vers les océans et leur transport des eaux côtières vers le large. Ceci permettra de replacer le modèle inverse de ^{228}Ra mis en place au cours de cette thèse dans son contexte et d'expliquer son utilité.

4.1 Les flux d'eau souterraine (SGD)

4.1.1 Définition et origine

On appelle flux d'eau souterraine ou SGDs (Submarine Groundwater Discharge) l'ensemble des flux d'eau du plancher des marges continentales vers l'océan côtier, quelle que soit leur composition ou la force qui en est à l'origine (Burnett et al., 2003). Les SGDs sont connues au moins depuis l'Antiquité. Ainsi, d'après Kohout (1966), le géographe romain Strabon (63 av J.C - 21 ap J.C) décrivait déjà une source sous-marine d'eau douce à 4 km au large de Lattaquié (Syrie). L'eau de cette source était collectée depuis un bateau et utilisée par les habitants. Pline l'Ancien (23-79) a quant à lui fourni une liste de sources sous-marines en mer Noire et en mer Méditerranée allant de la Grèce jusqu'à l'Espagne (Moore, 2010a). À l'époque, seules les sources d'eau douce intéressaient les

hommes. Mais nos connaissances ont évolué et nous savons aujourd'hui que les flux d'eau de mer recirculée sont beaucoup plus importants puisqu'ils représentent de 80% à 98% des flux de SGD (Taniguchi et al., 2007).

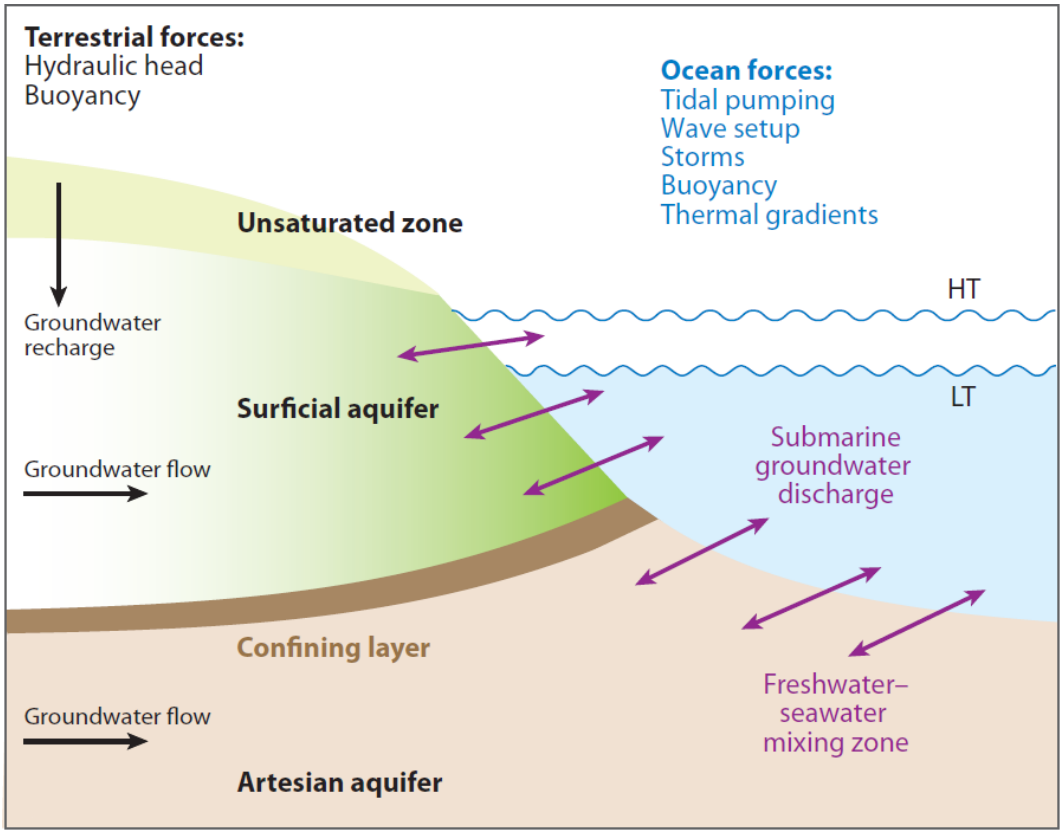

Figure 4.1: SGD en zone côtière et forces capables de les créer (Moore, 2010a)

Plusieurs forces peuvent être à l'origine de SGDs (Fig. 4.1). La plus évidente est la charge hydraulique, qui contrôle le flux d'eau douce. L'eau de pluie recharge les aquifères et crée un gradient horizontal de pression qui permet l'écoulement vers l'océan. Les autres forces créent des flux d'eau salée. La marée, en modifiant périodiquement la pression de l'eau de mer, crée un flux vers les aquifères à marée haute puis un flux de SGD salé vers l'océan à marée basse. Les vagues et les tempêtes ont aussi un effet sur la pression et peuvent donc créer des SGDs. Plus en profondeur, il y a des cycles géothermiques : à cause du gradient thermique entre l'eau et la roche, de l'eau de mer s'infiltre en profondeur où elle est réchauffée puis remonte avant de sortir sous forme de SGD (Kohout, 1967; Wilson, 2003).

Les flux de SGD ont longtemps été négligés par les océanographes mais font l'objet d'un regain d'intérêt depuis les années 2000 (Moore, 2010a). Nous savons aujourd'hui qu'ils sont comparables aux débits des fleuves (Moore et al., 2008). Comme leurs concentrations en nutriments, en carbone et en métaux sont plus élevées que celles des fleuves (Moore, 2010a), les SGDs contribuent davantage au cycle de ces éléments et sont des acteurs

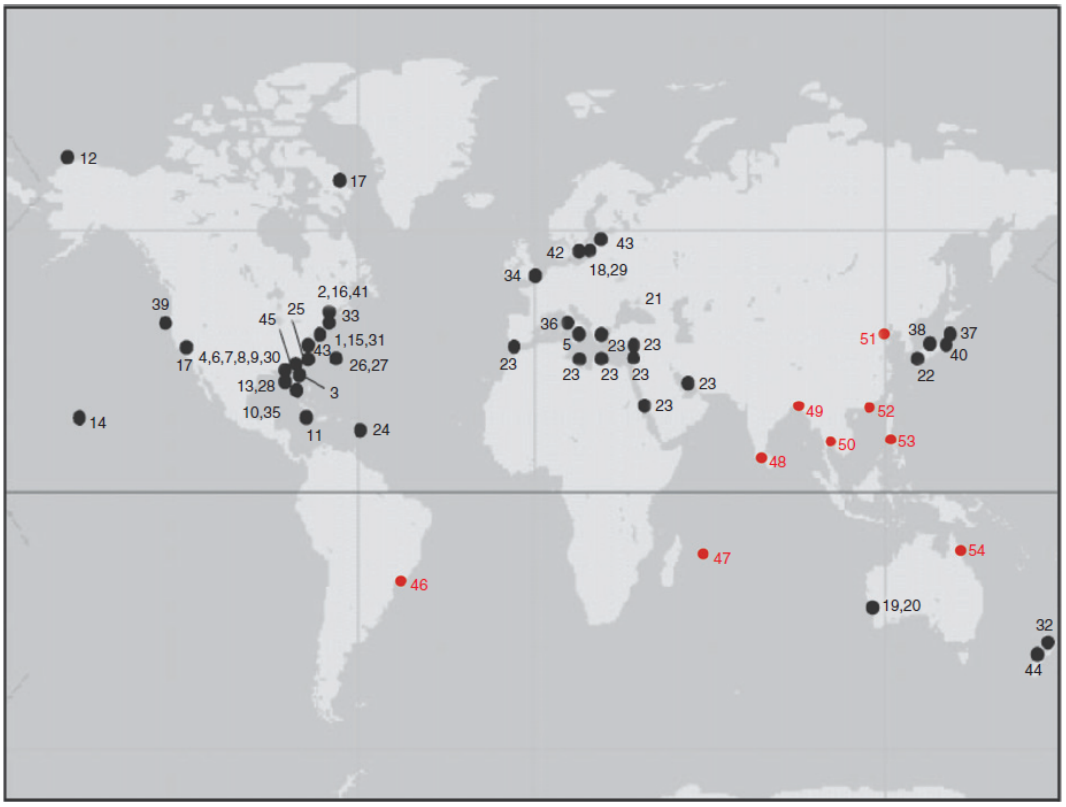

Figure 4.2: Carte mondiale des sites où les SGD ont été estimées ou mesurées, d'après Knee and Paytan (2011). En noir, les sites étudiés avant 2002. Leurs numéros (de 1 à 45) se réfèrent à la Table 1 de Taniguchi et al. (2002). En rouge les sites d'étude depuis 2002, cités dans la Table 1 de Knee and Paytan (2011).

essentiels de la biogéochimie de l'océan. Plusieurs études relient par exemple les SGDs aux efflorescences d'algues toxiques (LaRoche et al., 1997; Hwang et al., 2005; Lee and Kim, 2007). Notre connaissance de l'intensité des SGDs et de leur effet sur la biogéochimie à l'échelle mondiale reste toutefois limitée par la quasi-absence d'études des SGDs en dehors des pays développés (Fig. 4.2).

4.1.2 Mesures directes

Les flux de SGD peuvent être estimés directement par plusieurs types de capteurs. Le point commun à tous les capteurs de flux est de contenir une chambre benthique insérée ouverture en bas dans le sédiment. Le flux de SGD remplit la chambre et peut être mesuré par un dispositif qui dépend du capteur (Fig. 4.3). Le modèle de capteur le plus simple envoie l'eau des SGDs dans un sac, dont le changement de volume permet de calculer le flux (Lee, 1977). Ce capteur manuel est bon marché et facile à construire, mais il faut beaucoup de temps de travail pour le faire fonctionner, c'est pourquoi il a été remplacé par plusieurs types de capteurs automatiques capables de mesurer le flux d'eau en continu. Le capteur à impulsion thermique (Taniguchi and Fukuo, 1993) fait sortir l'eau par un tube isolé thermiquement. Toutes les cinq minutes, une résistance chauffe l'eau en un point

donné du tube. La température est mesurée en amont et en plusieurs points en aval par des thermistances. Le flux d'eau est déduit de la vitesse de propagation de l'impulsion thermique. Il existe aussi une variante de ce capteur où le flux thermique est continu (Taniguchi and Iwakawa, 2001). Pour sa part, le capteur ultrasonique (Paulsen et al., 2001) fait circuler des ultrasons dans le tube dans les deux sens. La différence de vitesse entre les deux ondes est le double de la vitesse de l'eau. Comme la vitesse des ondes sonores dans l'eau dépend de la salinité, le capteur ultrasonique a accès par la même mesure au flux de SGD et à sa salinité. Enfin, le capteur par colorant, développé à la Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI), calcule le flux de SGD à partir de la vitesse de dilution d'un colorant (Sholkovitz et al., 2003).

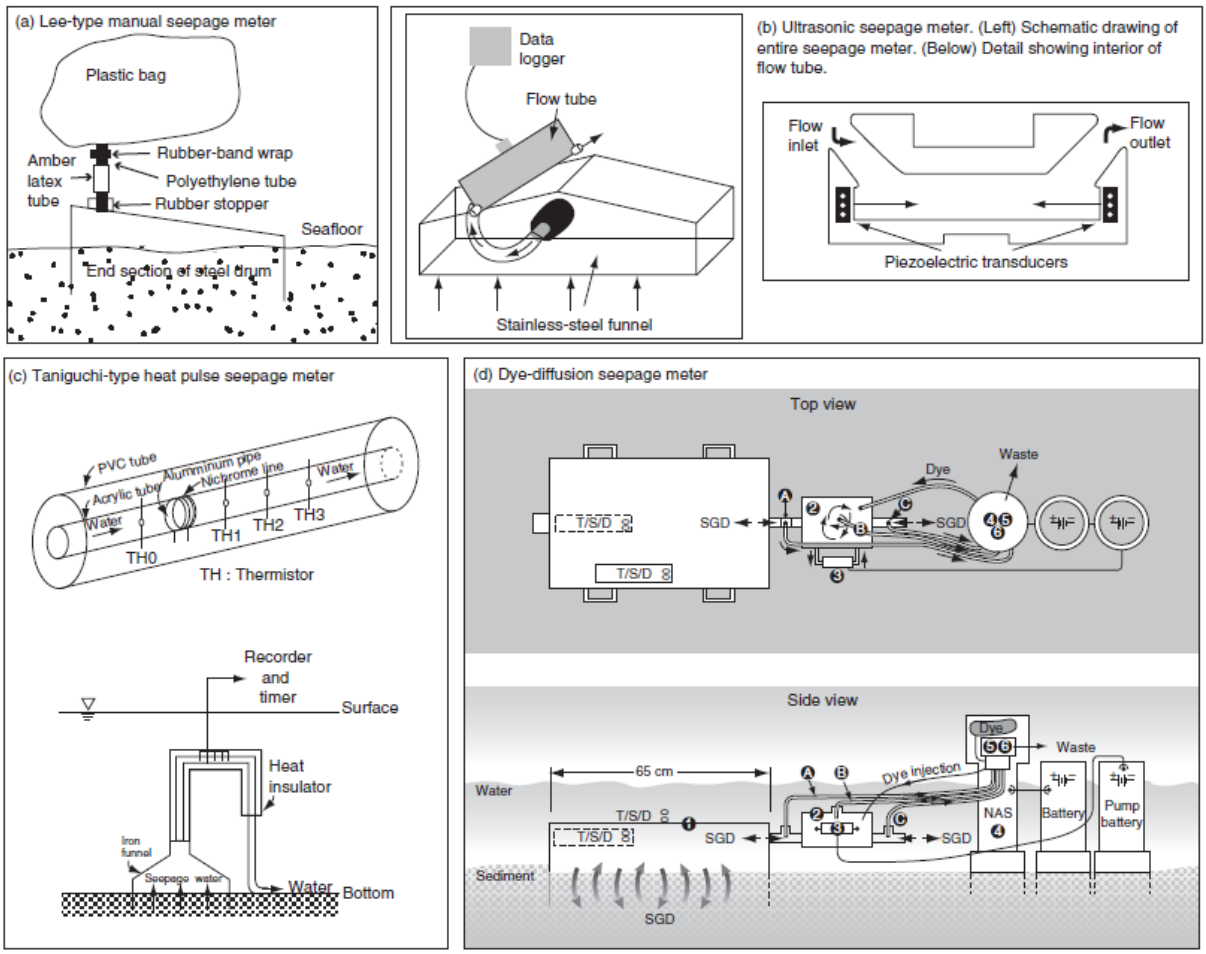

Figure 4.3: Les quatre types principaux de capteurs de SGDs, d'après Knee and Paytan (2011) : (a) capteur manuel (Lee, 1977), (b) capteur ultrasonique (Paulsen et al., 2001), (c) capteur à impulsion thermique (Taniguchi and Fukuo, 1993), (d) capteur à diffusion de colorant (Sholkovitz et al., 2003).

Ces capteurs ont deux défauts majeurs. Le premier est qu'ils doivent être déployés dans des environnements calmes. En effet, le déferlement des vagues peut déloger les capteurs et les courants forts créent un flux à travers le fond quand ils passent autour d'objets de grande taille (Huettel et al., 1996). Le deuxième défaut des capteurs de flux

est qu'ils mesurent un flux à un endroit précis de l'espace. Or les SGDs sont extrêmement variables à toutes les échelles de distance. Les aquifères côtiers sont des mélanges rarement homogènes de sables, d'argiles et de roches fracturées. La perméabilité, dont dépend le flux de SGD, peut varier localement de plusieurs ordres de grandeur (Moore, 2010a). Un grand nombre de capteurs est donc nécessaire pour estimer le flux dans une zone de la taille d'une baie ou d'une plage. Ce problème se pose également si l'on essaye de déduire les flux de SGD de mesures de charge hydraulique par des piézomètres. Une autre méthode est nécessaire pour avoir une vue plus large du phénomène.

4.1.3 Estimations par traceurs

Un traceur idéal des flux de SGD est une substance chimique facile à mesurer, conservative, et beaucoup plus concentrée dans les aquifères que dans l'océan côtier. Les traceurs sont une alternative avantageuse aux mesures directes car leur concentration intègre des flux venant de toute une région pendant une certaine période de temps, ce qui permet de lisser la très forte variabilité spatiale et temporelle des SGDs.

Certains traceurs sont artificiels, comme l'iode 131 ou l'hexafluorure de soufre (Dillon et al., 1999; Corbett et al., 2000). Ces traceurs conservatifs sont injectés dans les aquifères en même temps que des nutriments et l'évolution du système est surveillée afin de déterminer les réactions chimiques qui y ont lieu et le flux vers l'océan.

Mais beaucoup plus d'études se fondent sur les traceurs naturels, et deux d'entre eux en particulier, le radon 222 (^{222}Rn) et les isotopes du radium. Le ^{222}Rn ($t_{1/2} = 3{,}8\,\mathrm{j}$) est le produit de la désintégration α du ^{226}Ra. L'eau de tous les aquifères est enrichie en ^{222}Rn, car elle est en contact avec des roches contenant du ^{226}Ra. Le ^{222}Rn un traceur conservatif, et les progrès récents en matière de mesure (Dulaiova et al., 2005) permettent d'en faire des cartes de concentration in-situ sur de grandes régions. Il faut toutefois tenir compte dans son bilan de ses pertes vers l'atmosphère, car le radon est un gaz. Le radium ne fuit pas vers l'atmosphère, et de plus il existe sous forme de plusieurs isotopes qui permettent d'étudier des échelles de temps et donc de distance différentes. En revanche, il est très peu soluble dans l'eau douce et ne peut donc tracer que le flux d'eau salée. On notera que le ^{222}Rn et les isotopes du radium ne sont pas parfaitement spécifiques aux SGDs, bien qu'ils soient le plus souvent utilisés pour déterminer ces derniers. Ils peuvent aussi être émis par le fond marin ou transportés par les rivières : ils tracent donc l'ensemble des flux côte-large.

Des dizaines d'études ont utilisé des traceurs pour estimer les flux de SGD et les éléments qu'ils contiennent. La plupart sont à l'échelle d'une baie ou d'une petite île et emploient la stratégie suivante (Moore, 1996; Burnett et al., 2006) :

1. Identifier les traceurs émis par les aquifères qui ne sont pas recyclés dans l'océan côtier. Faire une carte de leur distribution et évaluer les autres sources (sédiments, fleuves, atmosphère ...).
2. Déterminer le taux d'échange entre l'océan côtier et l'océan ouvert.
3. Calculer le flux de traceur de l'océan côtier vers l'océan ouvert, et donc des aquifères vers l'océan côtier.
4. Mesurer la concentration des aquifères en traceur, en déduire les flux d'eau.
5. Utiliser les concentrations en autres éléments (nutriments, métaux ...) des aquifères pour calculer leurs flux.

Le radium est particulièrement adapté à cet usage car les isotopes de courte demi-vie permettent de calculer un temps de résidence de l'eau dans l'océan côtier, accomplissant ainsi l'étape (2). Les traceurs peuvent être appliqués aux mêmes régions que les capteurs de flux, et leurs résultats ont des marges d'erreur plus petites (Burnett et al., 2006).

4.2 Méthodes fondées sur le radium

Entrons maintenant dans le détail des estimations de flux côte-large fondées sur le radium. L'information contenue dans la distribution du radium océanique peut être exploitée pour résoudre deux problèmes différents. Le premier problème consiste à déterminer des paramètres de la circulation côtière à partir des gradients d'activité du radium entre la côte et le large. L'activité en radium décroît avec la distance à la côte à un taux contrôlé par la désintégration radioactive, l'advection et la diffusion turbulente. Le gradient de plusieurs isotopes de radium permet de calculer des coefficients de diffusion turbulente et des temps de résidence apparents en zone côtière. Le second problème est un problème de conditions aux limites : il s'agit de déterminer les flux d'eau ou d'éléments minéraux du continent ou du plateau continental vers l'océan ou une partie de celui-ci à partir de la quantité totale de radium qu'il contient. La quantité de radium dépend d'un équilibre entre les sources côtières, la désintégration radioactive et le transport de radium par la circulation vers ou en dehors du système considéré. Si le transport est connu, alors il est possible de calculer les sources de radium à partir des observations. Cette méthode est couramment utilisée pour calculer les flux de SGD, mais permet aussi de déterminer les flux de nutriments ou d'éléments traces si le rapport entre leur concentration et l'activité du radium dans les sources est connu.

4.2.1 Mélange en zone côtière

4.2.1.1 Diffusion turbulente

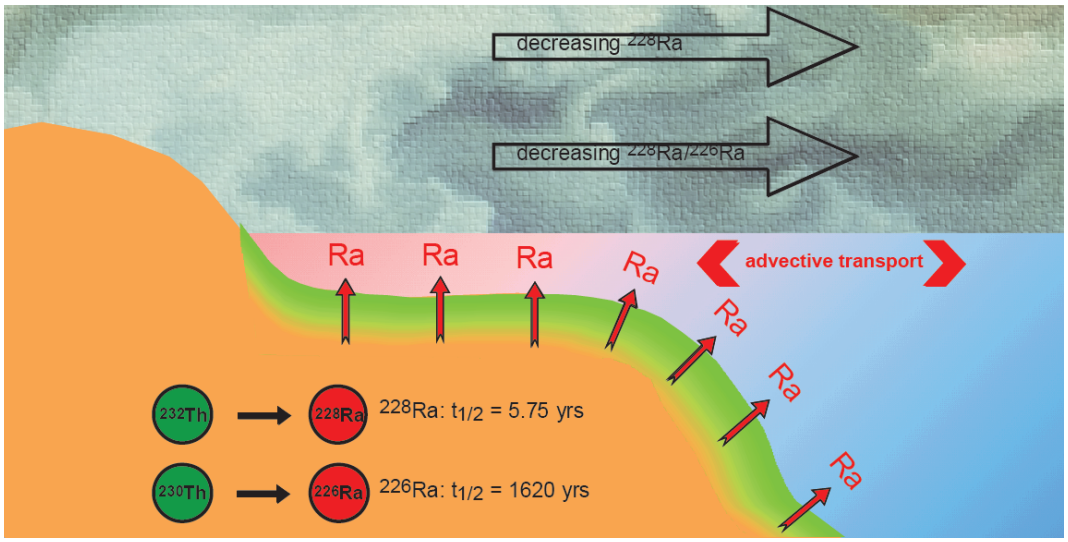

Figure 4.4: Flux de radium de la côte vers le large

Considérons une région côtière de l'océan de largeur Δx ($\approx$ 100 km) émettant un isotope de radium i (Fig. 4.4). L'activité en radium, notée A_i, diminue avec la distance à la côte, noté x. Pour simplifier le problème, on ne considère pas d'autre dimension d'espace que x : on ignore donc le transport parallèle à la côte et sur la verticale. Notons K_H le coefficient de diffusion turbulente horizontale, v_x la vitesse du courant selon la direction x et λ_i la constante de désintégration de l'isotope i. Dans cette section, K_H et v_x sont supposés constants. Le radium est transporté par la diffusion $K_H \frac{\partial^2 A_i}{\partial x^2}$ et l'advection $-v_x \frac{\partial A_i}{\partial x}$, tandis que la désintégration radioactive $-\lambda A_i$ fait décroître son activité au cours du temps. Le bilan de A_i dans le cas le plus général s'écrit donc de la manière suivante :

$$\frac{\partial A_i}{\partial t} = K_H \frac{\partial^2 A_i}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial A_i}{\partial x} - \lambda_i A_i \tag{4.1}$$

Dans le cas des isotopes à longue demi-vie (^{226}Ra et ^{228}Ra), le puits radioactif est négligeable devant les deux termes de transport car le temps de résidence des masses d'eau et donc du radium dans la zone côtière ne dépasse pas quelques dizaines de jours. À l'état stationnaire ($\frac{\partial A_l}{\partial t} = 0$), l'activité A_l pour un x assez petit vérifie donc la relation :

$$K_H \frac{\partial^2 A_l}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial A_l}{\partial x} = 0 \tag{4.2}$$

La solution de cette équation différentielle dans le cas où $v_x \neq 0$ est de la forme suivante, où α est une constante et A_l^0 est l'activité en $x = 0$:

$$A_l(x) = A_l^0 + \alpha \left(1 - e^{\frac{v_x}{K_H}x}\right) \tag{4.3}$$

La fonction $A_l(x)$ n'est pas linéaire. Sa représentation graphique est courbée vers le haut si l'advection est vers le large ($v_x > 0$) et vers le bas si l'advection est vers la côte ($v_x < 0$). Mais quand l'advection est négligeable devant la diffusion ($v_x \ll \frac{K_H}{\Delta x}$), elle se rapproche de la solution linéaire du cas $v_x = 0$, puisqu'elle s'écrit :

$$A_l(x) \approx A_l^0 - \frac{\alpha v_x}{K_H} x \tag{4.4}$$

On remarque que dans les cas $v_x = 0$ et $v_x > 0$, la formule de l'activité diverge vers des valeurs infiniment négatives quand x tend vers l'infini (si $\alpha \neq 0$) ou bien est une constante (si $\alpha = 0$). Ceci ne pose pas de problème en pratique car ces formules ne s'appliquent que dans la zone côtière, où le puits radioactif est négligeable. Aux échelles de temps et de distance de l'océan ouvert, les puits ne peuvent pas être négligées devant le transport. Moore (2000a) a observé au large de plusieurs points de la côte Est des États-Unis que l'activité en ^{226}Ra et en ^{228}Ra décroissait linéairement de la côte jusqu'à 50 km au large et se stabilisait au-delà autour de l'activité de l'océan ouvert (Fig. 4.5). Cela signifie, sous réserve de validité des hypothèses ayant mené à l'équation (4.1), que l'advection est négligeable dans cette zone.

Il est alors possible d'utiliser l'activité A_c d'un isotope de courte demi-vie (^{223}Ra ou ^{224}Ra) pour calculer un coefficient de diffusion turbulente apparente. En effet, à l'état stationnaire et en l'absence d'advection, en prenant comme conditions aux limites $A_c(x = 0) = A_c^0$ et $A_c(\infty) = 0$, on a :

$$K_H \frac{\partial^2 A_c}{\partial x^2} - \lambda_c A_c = 0 \tag{4.5}$$

$$A_c(x) = A_c^0 e^{-x\sqrt{\lambda_c / K_H}} \tag{4.6}$$

$$\ln(A_c(x)) = \ln(A_c^0) - x\sqrt{\lambda_c / K_H} \tag{4.7}$$

$$K_H = -\lambda_c \left(\frac{\partial \ln(A_c)}{\partial x}\right)^{-2} \tag{4.8}$$

On notera que le K_H que nous venons de calculer est une approximation valable pour une certaine échelle de distance. Il n'est pas nécessairement identique pour tous les isotopes. En effet, plus un isotope a une demi-vie courte, plus il reste proche de la côte, et plus la turbulence qui contrôle son comportement est caractéristique de la côte. Au contraire, plus un isotope a une demi-vie longue, plus il est affecté par la turbulence à grande échelle.

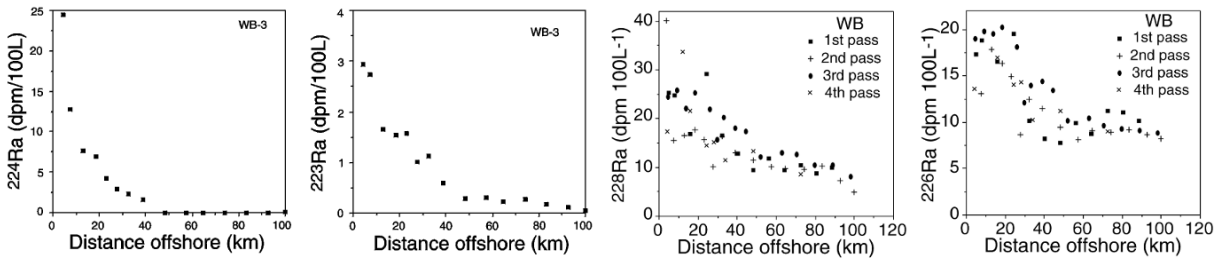

Figure 4.5: Exemples de profils horizontaux de radium en fonction de la distance à la côte (Moore, 2000a)

Par cette méthode, Moore (2000a) a calculé un coefficient de diffusion horizontale apparente entre 360 et 420 $m^2\,s^{-1}$ au large de la côte Est des États-Unis. Par la suite, plusieurs autres études ont utilisé la même méthode dans d'autres régions (Hancock et al., 2006; Charette et al., 2007; Dulaiova et al., 2009; Annett et al., 2013). Leurs résultats s'étalent sur plusieurs ordres de grandeur, de moins de 1 à plus de 10^4 $m^2\,s^{-1}$.

Il est également possible de calculer un coefficient de diffusion verticale, K_Z, selon le même principe, à partir d'un profil vertical d'un isotope à courte demi-vie. Ce coefficient est beaucoup plus faible, du fait de la stratification verticale, et s'exprime généralement en $cm^2\,s^{-1}$.

$$K_Z = -\lambda_c \left(\frac{\partial \log(A_c)}{\partial z} \right)^{-2} \tag{4.9}$$

4.2.1.2 Temps de résidence

Pour comprendre la dispersion des éléments chimiques diffusés par les sédiments ou transportés par les eaux souterraines, il est nécessaire de pouvoir la relier à une échelle de temps. Les isotopes de courte demi-vie du radium permettent de calculer un âge apparent remplissant cette fonction (Moore, 2000b). L'âge apparent t est défini relativement à une masse d'eau côtière de référence (les eaux à moins de 20 km des côtes dans Moore (2000b)). Il représente le temps nécessaire à cette eau pour rejoindre le point d'observation. En s'éloignant de la côte, le radium se désintègre en même temps qu'il se dilue. Notons f la fraction d'eau côtière au point d'observation et A_c^0 l'activité de l'isotope c dans la masse d'eau côtière de référence. Si cette dernière est la seule source de c, alors l'activité A_c^{obs} au point d'observation est égale à :

$$A_c^{obs} = f A_c^0 e^{-\lambda_c t} \tag{4.10}$$

f varie dans l'espace et dans le temps et est extrêmement difficile à estimer, mais on peut l'éliminer de l'équation en combinant plusieurs isotopes. Le rapport entre les activités du ^{224}Ra et du ^{223}Ra est :

$$\left(\frac{^{224}Ra}{^{223}Ra}\right)^{obs} = \left(\frac{^{224}Ra}{^{223}Ra}\right)^{0} e^{-(\lambda_{224}-\lambda_{223})t} \tag{4.11}$$

Cette formule est fondée sur les trois hypothèses suivantes : (1) le ratio ^{224}Ra/^{223}Ra est constant dans la masse d'eau de référence, (2) les changements de ratio ne sont dus qu'à la radioactivité, (3) les activités en ^{224}Ra et ^{223}Ra au large sont négligeables. L'âge apparent se déduit ainsi :

$$t = -\ln\left[\left(\frac{^{224}Ra^{obs}}{^{223}Ra^{obs}}\right)\left(\frac{^{224}Ra^{0}}{^{223}Ra^{0}}\right)^{-1}\right]\frac{1}{\lambda_{224}-\lambda_{223}} \tag{4.12}$$

Il est aussi possible de normaliser l'activité d'un isotope de courte demi-vie par l'excès de ^{228}Ra par rapport à l'océan ouvert. Comme les échelles de temps considérées sont courtes, la désintégration du ^{228}Ra est négligée.

$$\left[\frac{^{224}Ra}{^{228}Ra_{ex}}\right]^{obs} = \left[\frac{^{224}Ra}{^{228}Ra_{ex}}\right]^{0} e^{-\lambda_{224}t} \tag{4.13}$$

$$t = -\ln\left[\left(\frac{^{224}Ra^{obs}}{^{228}Ra^{obs}_{ex}}\right)\left(\frac{^{224}Ra^{0}}{^{228}Ra^{0}_{ex}}\right)^{-1}\right]\frac{1}{\lambda_{224}} \tag{4.14}$$

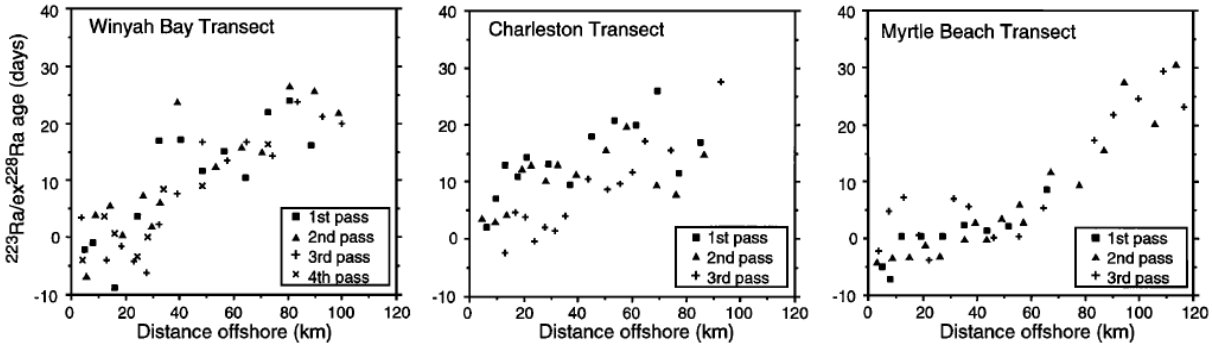

Figure 4.6: Exemples d'âges calculés à partir du radium 223 et du radium 228 en fonction de la distance à la côte (Moore, 2000b)

Moore (2000b) a calculé un âge apparent de 20 à 30 jours vers 100 km au large de la côte Est des États-Unis (Fig. 4.6). Des âges du même ordre de grandeur pour des distances similaires ont été obtenus par cette méthode au large des îles Crozet (Sanial et al., 2014) ou de la centrale de Fukushima (Charette et al., 2013).

4.2.2 Flux continent-océan

Plusieurs études ont estimé le flux total de ^{228}Ra et de SGD dans un bassin à l'aide d'un bilan. Le ^{228}Ra est le seul isotope adapté pour cet usage, parce qu'il est chimiquement conservatif et que sa demi-vie est de 5,75 ans, ce qui est comparable avec les échelles de temps de la circulation de surface et suffisant pour lisser la plupart des modes de variabilité temporelle. Le ^{222}Rn, le ^{223}Ra et le ^{224}Ra se désintègrent avant d'atteindre l'océan ouvert et ne sont sensibles qu'aux flux locaux. Le ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1620$ a) a un puits radioactif plus faible que l'export par les particules, ce qui rend le calcul de son bilan plus complexe. Le concept est assez simple. Notons R la quantité totale de ^{228}Ra dans le bassin considéré jusqu'à une certaine profondeur, par exemple l'océan Atlantique jusqu'à 1000 m dans l'étude de Moore et al. (2008) ou la mer Méditerranée jusqu'à 600 m dans celle de Rodellas et al. (2015).

$$R = \int_{xyz} {}^{228}Ra \; dxdydz \tag{4.15}$$

On suppose que le ^{228}Ra est à l'état stationnaire dans le bassin considéré, et on néglige l'échange avec le milieu extérieur devant les flux de SGD.

$$\frac{\partial R}{\partial t} = 0 = -\lambda R + F_{tot}^{Ra} \tag{4.16}$$

Le flux côtier total F_{tot}^{Ra} est dans ce cas égal au puits radioactif.

$$F_{tot}^{Ra} = \lambda R \tag{4.17}$$

On notera que cette méthode peut être adaptée à une étude locale en rajoutant l'échange de matière avec le reste de l'océan dans le bilan. Le temps de résidence apparent ou le coefficient de diffusion turbulente vus précédemment, calculés à partir des isotopes de courte demi-vie, peuvent servir à cette fin.

L'égalité (4.17) n'a pas besoin d'être vérifiée à chaque instant, mais elle doit au moins être vraie en moyenne sur une période de l'ordre de la demi-vie du ^{228}Ra. Les variations à de plus grandes échelles de temps, par exemple celles qui pourraient être dues aux activités humaines ou au changement climatique, sont supposées négligeables. Cette hypothèse est pour l'instant compatible avec les mesures. Ainsi, Charette et al. (2015) ont constaté que

dans les 6 régions de 15 °× 15 °de l'Atlantique Nord échantillonnées en 2011 par GEOTRACES, les activités moyennes de ^{228}Ra étaient égales à 7% près aux activités mesurées par le programme TTO 20 ans auparavant, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des incertitudes de mesure.

On ne peut pas estimer R en faisant une simple moyenne des observations car ces dernières ne sont pas forcément représentatives de l'océan dans son ensemble. Certaines régions riches (ou pauvres) en ^{228}Ra peuvent être davantage échantillonnées que d'autres, plus pauvres (ou riches). Le même problème se pose avec la profondeur, car les eaux de surface sont généralement mieux échantillonnées. Pour diminuer ces biais, Moore et al. (2008) comme Rodellas et al. (2015) ont eu recours à des interpolations linéaires pour calculer la quantité de ^{228}Ra sur chaque profil vertical et ont divisé leur bassin en plusieurs régions où ils disposaient d'assez de mesures pour calculer une moyenne (Fig. 4.7). L'activité moyenne de toutes ces régions pondérée par leur volume d'eau constitue l'activité moyenne du bassin, qui peut ensuite être multipliée par le volume d'eau total pour donner l'activité totale R.

F_{tot}^{Ra} est le flux total de ^{228}Ra qui se déverse dans le bassin. Il est souvent exprimé en atomes a^{-1}. Pour en déduire le flux de SGD, il faut en soustraire les autres sources. Il en existe essentiellement trois : les poussières atmosphériques (F_{atm}^{Ra}), les fleuves ($F_{fleuves}^{Ra}$) et la diffusion par les sédiments (F_{diff}^{Ra}). Les sources profondes sont ignorées par Moore et al. (2008) car le ^{228}Ra qu'elles émettent n'a pas le temps d'atteindre les 1000 premiers mètres. Les poussières venant du continent sont la plus faible des sources : moins de 0,2% du total (Kwon et al., 2014). Les fleuves transportent peu de ^{228}Ra sous forme dissoute, car le radium est peu soluble dans l'eau douce, mais charrient des sédiments qui contiennent du ^{228}Ra et en relâchent une partie dans les estuaires (Moore and Shaw, 2008). Enfin, la diffusion par les sédiments constitue une source importante (Moore et al., 2008) et difficile à distinguer des SGDs car les deux processus sont localisés sur le plateau continental.

$$F_{SGD}^{Ra} = F_{tot}^{Ra} - F_{diff}^{Ra} - F_{fleuves}^{Ra} - F_{atm}^{Ra} \tag{4.18}$$

Une fois le flux de ^{228}Ra du aux SGDs connu, il faut encore le diviser par l'activité en ^{228}Ra des aquifères pour en déduire le flux de SGD. Les activités mesurées dans les aquifères s'étalent sur trois ordres de grandeur, de 10 à 30000 $\mathrm{dpm\,m^{-3}}$ (Moore et al., 2008). Par quelle activité doit-on diviser le flux de radium ? En mer Jaune, Kim et al. (2005) utilisent toute la gamme des mesures disponibles, qui vont de 400 à 2700 $\mathrm{dpm\,m^{-3}}$, et considèrent cet écart comme une incertitude. La source ainsi évaluée est comprise entre 1 et 6.7×10^{11} $\mathrm{m^3\,a^{-1}}$. Dans l'océan Atlantique, Moore et al. (2008) se servent de la moyenne géométrique et prennent l'incertitude sur cette moyenne pour construire leur intervalle de confiance. Les flux de SGD sont alors de $2-4\times10^{13}$ $\mathrm{m^3\,a^{-1}}$. Quant à Rodellas et al. (2015), ils ont choisi la médiane et utilisent le premier et le troisième quartiles comme

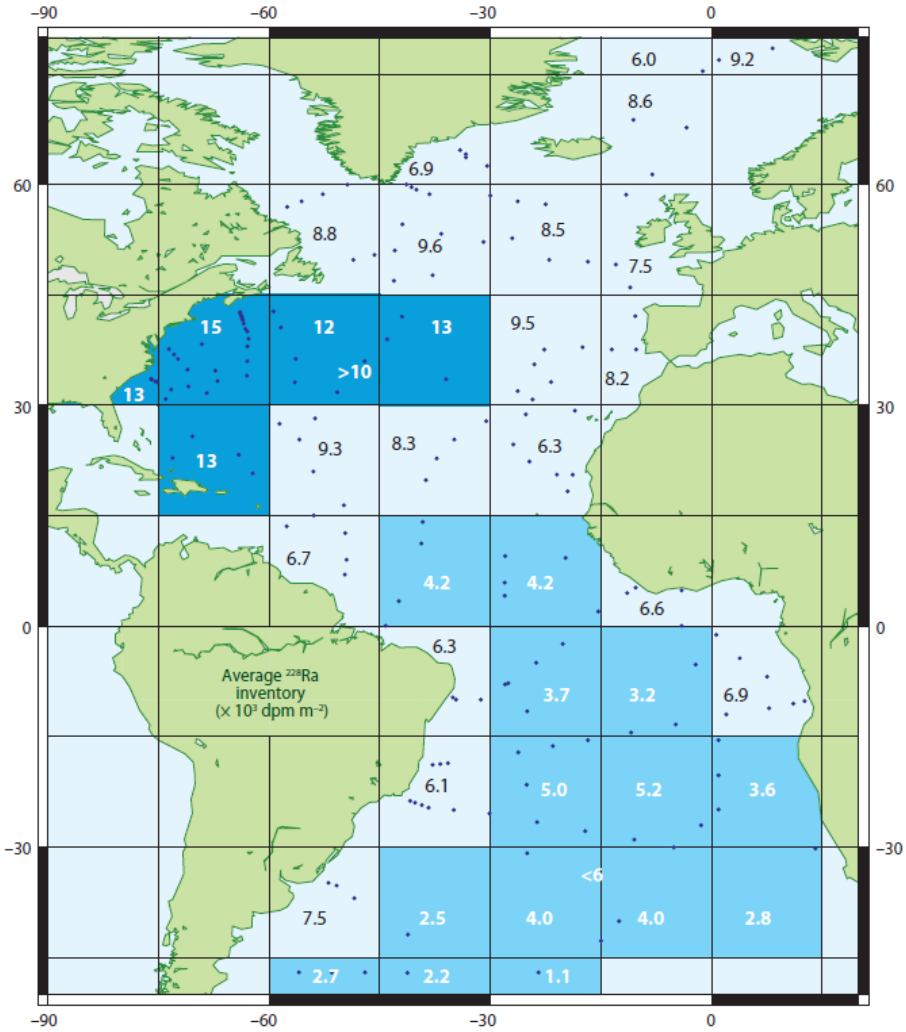

Figure 4.7: Points de mesure de ^{228}Ra par le programme TTO et activité moyenne des 1000 premiers mètres dans des régions de 15 °× 15 ° (Moore et al., 2008)

bornes d'un intervalle de confiance (Fig 4.8), ce qui leur permet de calculer un flux de SGD en mer Méditerranée de $0.3 - 4.8 \times 10^{12}$ m^3 a^{-1}. Ces deux derniers choix impliquent que les aquifères riches en ^{228}Ra émettent moins de SGDs que les autres, sans quoi les SGDs seraient sur-évaluées. Par ailleurs, les aquifères de faible salinité, pauvres en ^{228}Ra, sont mieux connus que les autres, ce qui peut introduire un biais : l'activité moyenne en ^{228}Ra pourrait être sous-évaluée, et le flux de SGD sur-évalué (Cho and Kim, 2016). Au cours de cette thèse, les activités en ^{228}Ra retenues pour les aquifères sont celles de Moore et al. (2008) et de Kwon et al. (2014), afin de pouvoir comparer nos résultats aux leurs. Mais il doit être gardé à l'esprit que ces activités sont affectées par le biais lié à la salinité.

Si la concentration en nutriments ou en métaux d'un aquifère est connue, il devient possible de calculer leur flux. Le flux d'une espèce i par les SGDs est le produit du flux d'eau par sa concentration C^i_{SGD} dans l'aquifère.

$$F^i_{SGD} = SGD \times C^i_{SGD} = F^{Ra}_{SGD} \left(\frac{C^i}{Ra}\right)_{SGD} \tag{4.19}$$

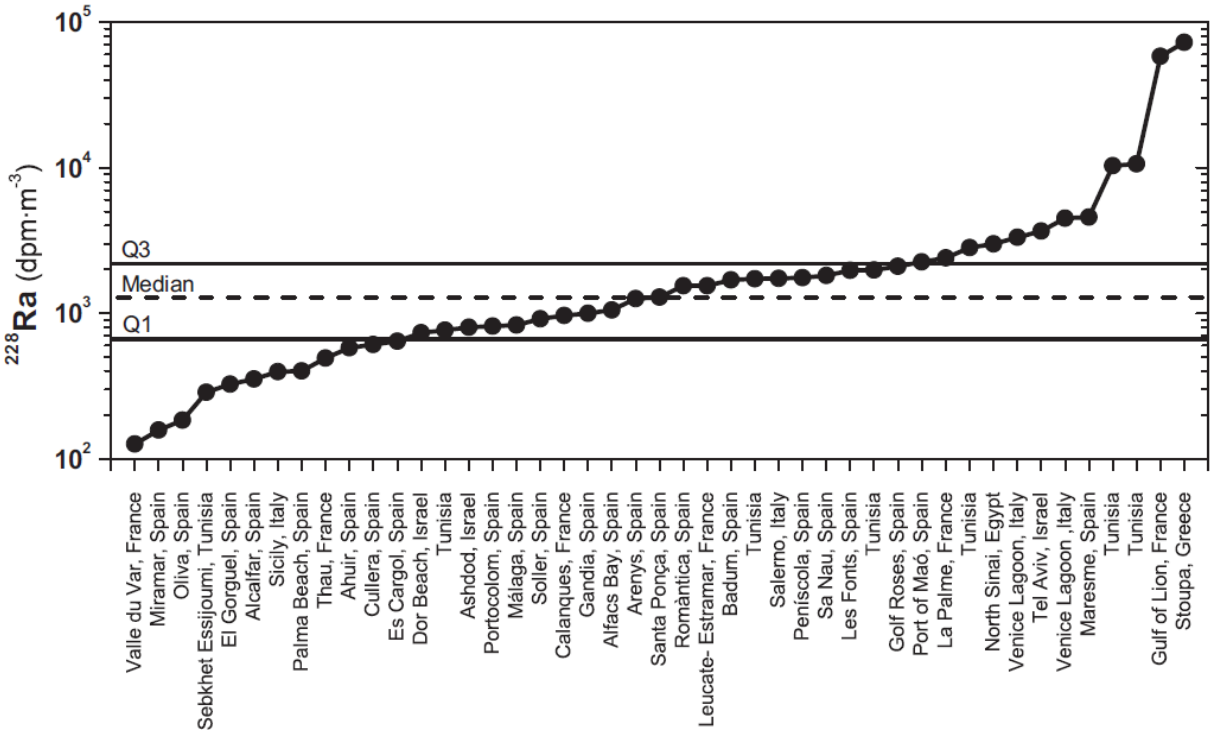

Figure 4.8: Concentrations en ^{228}Ra dans de nombreux aquifères en mer Méditerranée. Les lignes horizontales représentent la médiane, le premier quartile et le troisième quartile (Rodellas et al., 2015)

De cette manière, Rodellas et al. (2015) a estimé les flux de nitrates, de phosphates et de silicates vers la mer Méditerranée à 190×10^9 mol a^{-1}, 0.7×10^9 mol a^{-1} et 110×10^9 mol a^{-1} respectivement, ce qui ferait des SGDs la première source de nitrates et de silicates.

La méthode du bilan de ^{228}Ra a deux limitations principales. La première limite est qu'elle ne permet pas de savoir d'où vient le ^{228}Ra, et encore moins d'où viennent les SGDs : elle ne quantifie que le flux total. Il est raisonnable de penser que les sources principales se trouvent près des régions où les activités sont maximales, par exemple sur la côte est de l'Amérique du Nord (Moore et al., 2008), mais c'est une simple supposition et il est impossible de donner des valeurs précises car les effets de concentration ou de dilution dues à la circulation océanique ne sont pas pris en compte.

La deuxième limite de cette méthode est qu'elle calcule la quantité totale de ^{228}Ra en se fondant sur des moyennes par régions (souvent de grandes tailles) et sur des interpolations linéaires pour ce qui est de la dimension verticale. Or rien ne permet de garantir que les points de mesure sont représentatifs d'une région entière, car la circulation peut concentrer le radium sur les points de mesure ou au contraire les en éloigner. Ce problème est d'autant plus grave que les mesures sont éloignées les unes des autres.

4.2.3 Modélisation inverse 3D

Un bilan est déjà une forme de modèle inverse, puisqu'il inverse la relation donnant la quantité de radium total en fonction des flux aux interfaces. Mais il ne permet de contraindre qu'un seul flux sur l'ensemble de la zone d'étude et a recours à des interpolations qui peuvent être des sources d'erreurs. La méthode de détermination de la diffusion turbulente apparente vue dans la section (4.2.1.1) est aussi un modèle inverse. Mais elle est construite en supposant que la circulation se fait essentiellement sur l'axe côte-large, et n'est pas valide en dehors de ce cas. Les modèles inverses 3D (cf section 3.2) ont l'avantage de prendre en compte la circulation océanique complète : chaque observation est comparée à une activité modélisée au même point de l'espace par un modèle de circulation générale, qui intègre l'ensemble de nos connaissances sur la circulation océanique, sans faire de simplifications arbitraires. Ceci doit permettre de faire des estimations plus précises des flux de ^{228}Ra et d'identifier leur origine. Tout comme les bilans, les modèles inverses 3D de ^{228}Ra ne se limitent pas à la détermination des flux de SGD. Ils contraignent les flux de ^{228}Ra vers l'océan ouvert de manière générale, et peuvent être utilisés pour estimer les flux de SGD mais aussi les flux de nutriments ou d'éléments traces. Les modèles inverses 3D ne corrigent pas les erreurs sur la concentration dans les aquifères ni sur les autres sources de radium. En théorie, il est aussi possible d'utiliser un modèle 3D de ^{228}Ra pour contraindre la circulation des modèles. Cela n'a pas été fait jusqu'à présent. Un tel modèle serait plus complexe et non-linéaire. Toutefois, comme nous le verrons, les résidus d'un modèle inverse peuvent être reliés à des erreurs de paramètres décrivant la circulation, notamment la diffusion turbulente dans certaines régions côtières.

Kwon et al. (2014) ont construit le premier modèle inverse 3D de ^{228}Ra à l'échelle mondiale. Ils ont divisé le plateau continental en 50 régions et calculé pour chacune le flux de ^{228}Ra. Le flux de SGD n'a quant à lui été calculé que sur cinq grands bassins : l'Atlantique Nord, l'Atlantique Sud, le Pacifique Nord, le Pacifique Sud, et l'océan Indien. D'après cette étude, le flux de radium entre 60°S et 70°N serait de $9.1 - 10.1\times\ 10^{23}$ atomes a^{-1}, et le flux de SGD serait de $9 - 15\times\ 10^{13}$ $\mathrm{m}^3\,\mathrm{a}^{-1}$. Les océans Pacifique et Indien recevraient 70% des SGDs.

D'après Charette et al. (2016), il est possible d'utiliser les flux côte-large de ^{228}Ra issus d'un modèle inverse pour calculer les flux d'autres éléments traces s'ils ont eux aussi leurs sources sur le plateau continental. En supposant que le flux côte-large est contrôlé par la diffusion turbulente, on peut relier le flux de ^{228}Ra F_{Ra} à celui de n'importe quel élément trace, F_{TEI}, à travers les gradients horizontaux des deux éléments :

$$F_{TEI} = F_{Ra} * \frac{\Delta TEI}{\Delta Ra} = F_{Ra} * \frac{TEI_{plateau} - TEI_{ocean}}{Ra_{plateau} - Ra_{ocean}} \tag{4.20}$$

4.2.4 Pourquoi un nouveau modèle inverse ?

L'apport principal de cette thèse concernant les échanges côte-large, décrit dans le chapitre suivant, a été la mise en place d'un modèle inverse de ^{228}Ra pour déterminer les flux de ^{228}Ra, région par région, et, si possible, les flux de SGD. Pourquoi un nouveau modèle inverse, après celui de Kwon et al. (2014) ?

Tout d'abord, la méthode inverse pose des problèmes qui n'ont pas été étudiés en détail par Kwon et al. (2014). La fonction de coût utilisée par ces auteurs est de type moindre carré usuel ($C(\vec{x}) = (Ra^{mod}(\vec{x}) - Ra^{obs})^2$), ce qui ne peut être optimal que dans le cas où l'incertitude sur le modèle et les observations est la même partout. Or les incertitudes sont généralement plus faibles là où les concentrations sont plus faibles. Il paraît étrange, par exemple que l'incertitude soit de plusieurs dizaines de dpm m^{-3} même dans l'océan Austral où les activités sont parfois inférieures à 1 dpm m^{-3}. Pour cette raison, il paraît plus naturel de minimiser des fonctions de coût pondérées. Dans le chapitre suivant, nous verrons si cela est davantage conforme aux hypothèses du théorème de Gauss-Markov et si cela change les résultats. Le nombre de régions sources est aussi un paramètre qui peut être à l'origine d'erreurs et pour cette raison plusieurs nombres ont été testés. Ensuite, les sources vers l'Arctique et l'océan Austral n'ont pas encore été évaluées. Enfin, le modèle numérique utilisé au cours de cette thèse est différent de celui de Kwon et al. (2014), par exemple le premier niveau vertical est plus précis (10 m contre 40 m), tout comme la bathymétrie (cf section 3.2). Des résultats nouveaux, dont les raisons seront discutées, ont été obtenus, et posent des questions sur la manière dont le radium est utilisé pour déterminer les flux de SGD.

Chapitre 5

Modélisation inverse du radium 228

5.1 Résumé 91

5.2 Improving the inverse modeling of a trace isotope : how precisely can radium-228 fluxes toward the ocean and submarine groundwater discharge be estimated ? 92

5.2.1 Introduction 92

5.2.2 Methods 95

5.2.2.1 ^{228}Ra dataset 95

5.2.2.2 Forward tracer model 96

5.2.2.3 Inverse method 99

5.2.3 Results 100

5.2.3.1 ^{228}Ra fluxes 100

5.2.3.2 Model concentrations and residuals 102

5.2.3.3 Sensitivity to the number of regions 107

5.2.3.4 Submarine groundwater discharge estimates 108

5.2.4 Discussion 111

5.2.4.1 Comparisons with previous studies 111

5.2.4.2 Model biases 113

5.2.4.3 What new data would be most useful ? 115

5.2.5 Conclusions 116

Rentrons maintenant dans les détails de la modélisation inverse du radium 228. Le présent chapitre décrit la méthode utilisée au cours de cette thèse pour déterminer les flux de ^{228}Ra et de SGD émis par 38 régions sources situées sur le plateau continental. Les résultats obtenus ont permis de répondre à plusieurs questions laissées en suspens par les précédentes études fondées sur le ^{228}Ra. Nous nous appuierons sur le premier article écrit dans le cadre de cette thèse, publié en juillet 2017 dans Biogeosciences sous le nom de : « Improving the inverse modeling of a trace isotope : how precisely can radium-228 fluxes toward the ocean and submarine groundwater discharge be estimated ? ».

5.1 Résumé

Le radium 228 (^{228}Ra), un isotope trace presque conservatif, transmis à l'océan au niveau des plateaux continentaux et éliminé par sa propre désintégration radioactive ($T_{1/2}$ = 5.75 ans), peut être utilisé comme un indicateur pour contraindre les flux vers l'océan d'autres éléments traces, comme les nutriments, le fer, ou les terres rares. Dans cette étude, nous avons calculé les flux totaux de ^{228}Ra vers l'océan par une modélisation inverse, en utilisant un jeu de données mondial de ^{228}Ra (comprenant les programmes GEOSECS, TTO et GEOTRACES, mais aussi, pour la première fois, des données dans l'Arctique et autour des îles Kerguelen) et la circulation océanique du modèle NEMO 3.6 à la résolution de 2°. Nous avons optimisé la méthode inverse (nombre de régions, fonction de coût) et trouvé un flux mondial de ^{228}Ra situé entre 8.01 et 8.49×10^{23} atomes a^{-1}, ce qui est plus précis et environ 20% plus faible que les estimations précédentes. L'ouest de l'Atlantique Nord, l'ouest de l'océan Pacifique et l'océan Indien reçoivent les flux les plus importants et environ les deux tiers du ^{228}Ra se déversent dans les bassins Indien ou Pacifique. Pour la première fois, nous avons proposé une estimation pour l'océan Arctique (0.43–0.50×10^{23} atomes a^{-1}). Des différences au niveau local entre les sorties de notre modèle et les observations demeurent, en particulier dans l'Arctique et dans les régions du Gulf Stream et du Kuroshio, ce qui pourrait indiquer l'existence de biais du modèle de circulation, dus à la résolution ou aux forçages atmosphériques, dans ces régions. Comme les eaux souterraines sont enrichies en radium, une grande partie des flux continentaux de ^{228}Ra viennent des flux d'eau souterraine ou SGD (Submarine Groundwater Discharge), une source majeure mais mal connue d'éléments minéraux terrestres, y compris les nutriments, vers l'océan. Au contraire des flux de ^{228}Ra, les SGD sont assez mal contraints (entre 1.3 et 14.7×10^{13} m^3 a^{-1}), car des incertitudes demeurent sur les autres sources de ^{228}Ra, en particulier la diffusion par les sédiments du plateau continental. Une estimation plus précise des SGD ne pourra pas être atteinte au moyen d'une modélisation inverse tant qu'une manière de séparer les SGD et la diffusion par les sédiments à l'échelle mondiale ne sera pas trouvée.

5.2 Improving the inverse modeling of a trace isotope : how precisely can radium-228 fluxes toward the ocean and submarine groundwater discharge be estimated ?

Abstract

Radium-228 (^{228}Ra), an almost conservative trace isotope in the ocean, supplied from the continental shelves and removed by a known radioactive decay ($T_{1/2}$ = 5.75 years), can be used as a proxy to constrain shelf fluxes of other trace elements, such as nutrients, iron, or rare earth elements. In this study, we perform inverse modeling of a global ^{228}Ra dataset (including GEOSECS, TTO and GEOTRACES programs, and, for the first time, data from the Arctic and around the Kerguelen Islands) to compute the total ^{228}Ra fluxes toward the ocean, using the ocean circulation obtained from the NEMO 3.6 model with a 2° resolution. We optimized the inverse calculation (source regions, cost function) and find a global estimate of the ^{228}Ra fluxes of 8.01–8.49 $\times$ 10^{23} atoms yr^{-1}, more precise and around 20% lower than previous estimates. The largest fluxes are in the western North Atlantic, the western Pacific and the Indian Ocean, with roughly two-thirds in the Indo-Pacific Basin. An estimate in the Arctic Ocean is provided for the first time (0.43–0.50 $\times$ 10^{23} atoms yr^{-1}). Local misfits between model and data in the Arctic, the Gulf Stream and the Kuroshio regions could result from flaws of the ocean circulation in these regions (resolution, atmospheric forcing). As radium is enriched in groundwater, a large part of the ^{228}Ra shelf sources comes from submarine groundwater discharge (SGD), a major but poorly known pathway for terrestrial mineral elements, including nutrients, to the ocean. In contrast to the ^{228}Ra budget, the global estimate of SGD is rather unconstrained, between 1.3 and 14.7 $\times$ 10^{13} m^3 yr^{-1}, due to high uncertainties on the other sources of ^{228}Ra, especially diffusion from continental shelf sediments. Better precision on SGD cannot be reached by inverse modeling until a proper way to separate the contributions of SGD and diffusive release from sediments at a global scale is found.

5.2.1 Introduction

Trace elements and isotopes (TEIs) are low-concentration components of the ocean, but they contain decisive information for our understanding of its dynamics. The international program GEOTRACES has been designed to improve our knowledge on the TEI concentrations and the oceanic processes controlling their distribution, by means of observations, modeling and laboratory experiments. Since 2006, GEOTRACES cruises have been mapping the global distribution of tens of these TEIs. Some of them are studied because they constitute micronutrients for living organisms, like iron (Fe), or are

pollutants, like lead (Pb) and cadmium (Cd). Others are proxies of ocean dynamics or of biogeochemical processes. For instance, neodymium (Nd) is a proxy of the exchanges between seabed and seawater (Jeandel et al., 2007), and thorium 234 (^{234}Th) is related to the biological carbon pump

SGD is defined as the flux of water from coastal aquifers to the ocean, regardless of its composition and origin. Part of it is meteoric freshwater, but the largest part is infiltrated seawater (Burnett et al., 2006; Moore, 2010b). In these aquifers, water gets enriched in nutrients and trace elements, released from soils and rocks or coming from land pollution, before flowing back to the ocean. It has traditionally been considered that the main coastal sources of terrestrial mineral elements to the ocean are rivers, but there is growing evidence that SGD is in fact a source of nutrients of the same order of magnitude, affecting the biogeochemistry at all scales, from coastal regions (Hwang et al., 2005; Kim et al., 2005) to ocean basins (Moore et al., 2008; Rodellas et al., 2015). SGD is a suspected cause of algal blooms, including harmful algal blooms (LaRoche et al., 1997), and a pathway for contamination. In spite of this, its contribution is still much less precisely known than the river inputs. Because of the strong heterogeneity in its distribution and intensity, properly estimating SGD by direct methods requires an intense sampling, which is far from being fulfilled (Burnett et al., 2006; Moore, 2010a). Indirect methods should then be used. Radium isotopes offer a great potential due to their relation to SGD and their simple chemistry.

All the four natural radium isotopes, ^{223}Ra ($T_{1/2}$ = 11.4 day), ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3.6d$), ^{226}Ra ($T_{1/2}$ = 1602 years), and ^{228}Ra ($T_{1/2}$ = 5.75 years), are produced within the rocks by the radioactive decay of thorium. Since radium is far more soluble in water than thorium, its main source is not the decay of dissolved thorium in the ocean, but dissolution from lithogenic material. Therefore it is used as a tracer of boundary fluxes. This element is released into the ocean by three main sources located on the continental shelf: desorption from riverine particles, diffusion from seabed sediments, and SGD, which are highly enriched. Dust inputs and dissolved riverine ^{228}Ra each account for less than 1% of all inputs

A simple way to use the information provided by this isotope is to make an observation-based inventory of the ocean ^{228}Ra. At steady state, the supply of ^{228}Ra must balance the loss from disintegration – i.e., 12% every year. According to Charette et al. (2016), these total ^{228}Ra fluxes can be used to estimate fluxes of nutrients, iron, and rare earth elements. Radium-228 fluxes are also a way to estimate the SGD by subtracting the contribution from rivers and the release from sediments by diffusion and bioturbation, and dividing the remaining flux by the mean ^{228}Ra concentration in groundwater. By this method SGD has been estimated at 0.03–0.48 $\times 10^{13}$ $m^3\,yr^{-1}$ in the Mediterranean Sea (Rodellas et al., 2015) and 2–4 $\times 10^{13}$ $m^3\,yr^{-1}$ in the Atlantic Ocean (Moore et al., 2008). These direct approaches suffer from strong potential biases when the data are sparse, because the total

amount of ^{228}Ra in the ocean is then roughly estimated, using regional averages (Rodellas et al., 2015) of observations or linear interpolations (Moore et al., 2008). Therefore, they are suitable only in regions with dense sampling, such as the Atlantic Basin.

Inverse modeling techniques represent an alternative and powerful approach to estimate the fluxes, providing that the ocean circulation is known with sufficient accuracy. Inverse modeling is based on three elements: observations of the physical quantity of interest (here oceanic ^{228}Ra concentration), a forward prognostic model simulating the same quantity as a function of the unknown variables to be assessed (here the shelf fluxes), and an algorithm finding the values of the unknowns (fluxes) minimizing the misfit between model and observations. The advantage of this method is that no arbitrary averaging or interpolation is required: observed concentrations are simply compared to model concentrations at the same points. It is expected to be robust and consistent, since the model is based on physical considerations. Kwon et al. (2014) used such an inverse modeling approach to produce a global estimate of ^{228}Ra fluxes of 9.1–10.1 $\times 10^{23}$ atoms yr^{-1} between 60°S and 70°N, corresponding to 9–15 $\times 10^{13}$ m^3 yr^{-1} of SGD. Their study is based on a data-constrained global ocean circulation model (DeVries and Primeau, 2011), considering 50 source regions on the continental shelf, and minimizing an ordinary least-squares cost function.

In this study, we estimate the radium fluxes from all continental shelves around the world and localize the most intense sources, using an inverse modeling technique with more data than previous studies (Kwon et al., 2014). The dataset has been augmented with data from two recent GEOTRACES cruises and from the Southern Ocean, the North Pacific, the Mediterranean Sea, and the Indonesian seas. It also contains data from the Arctic, a basin absent from Kwon's study. The forward model is built on the ocean general circulation model (OGCM) NEMO (Nucleus for European Modeling of the Ocean). Our main improvement is a careful analysis of sensitivity and errors, which reveals that the result depends on the model mathematical parameters, such as the cost function and the number of regional sources that are considered. We have performed several inversions and analyzed the residuals and uncertainties, to determine the most appropriate mathematical parameters and evaluate the precision of the flux estimates. This paper is organized as follows. In Sect. 2, we describe the different aspects of the inversion technique – e.g., the global dataset, the forward model based on the NEMO OGCM, the different cost functions, the choice of the source regions related to SGDs, and the inverse method. Section 3 presents the main results – e.g., the global and regional estimates of ^{228}Ra supply, and the sensitivity of these estimates to several parameters of our approach, such as the cost function or the number of coastal ^{228}Ra sources. Section 4 compares our results with results obtained in previous studies, and discusses issues associated with such an approach, with an emphasis on SGD.

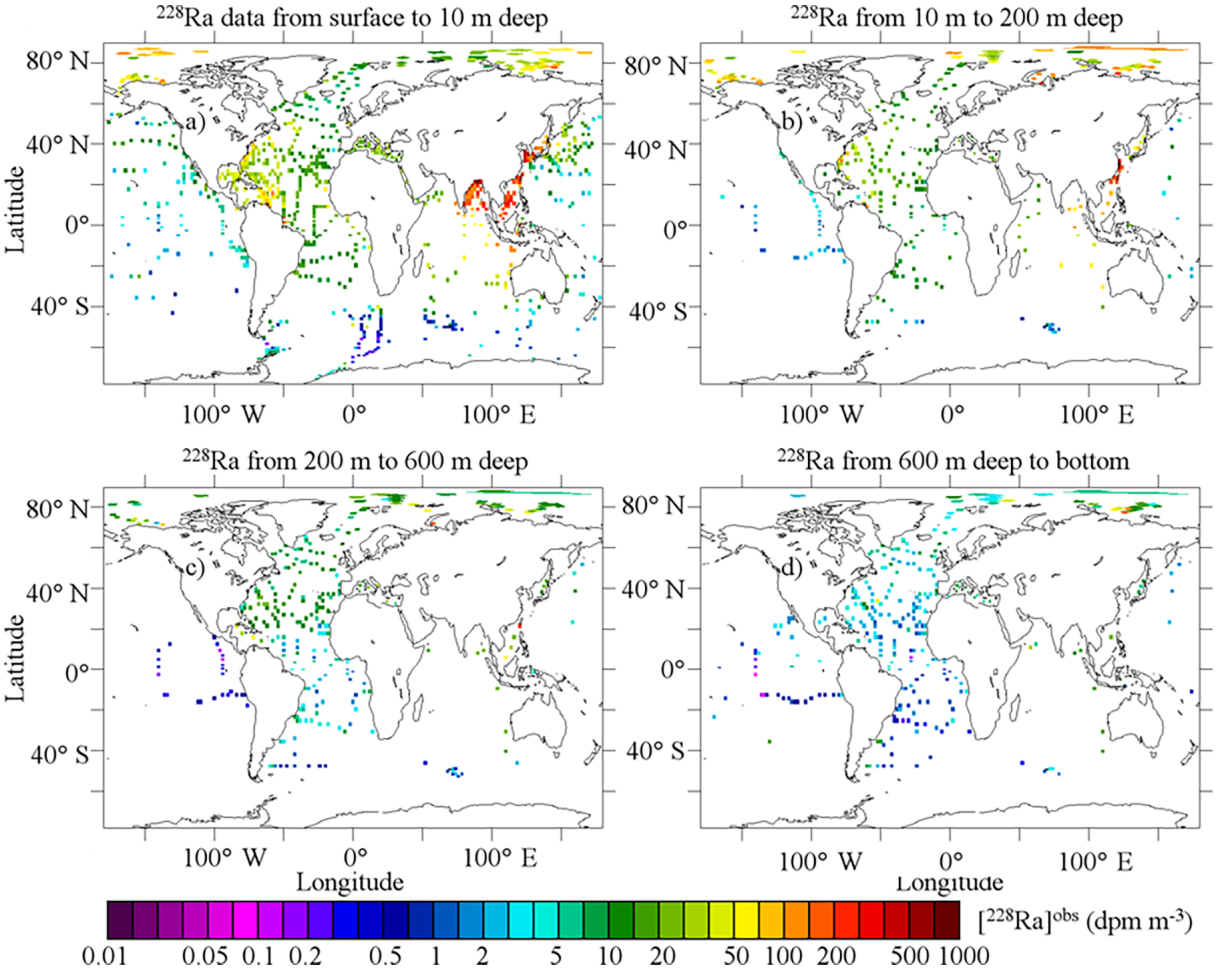

Figure 5.1: Observed concentrations of ^{228}Ra in the global ocean, averaged when available on the ORCA2 cells used for inversion. Data plotted on subfigures **(b, c, d)** are also vertically averaged in order to take all layers into account.

5.2.2 Methods

5.2.2.1 ^{228}Ra dataset

Since the late 1960s (Moore, 1969; Kaufman et al., 1973) tens of oceanographic cruises have carried out measurements of ^{228}Ra (e.g., articles listed in Table S1 in the Supplement). The dataset used in this study includes, among others, observations from three international programs sampling trace elements. Data from the Indian Ocean cruise of GEOSECS (GEochemical Ocean SECtions Study), in 1977– 1978, are included. From 1981 to 1989, the TTO (Transient Tracers in the Oceans) program produced a considerable number of ^{228}Ra measurements in the Atlantic, from 80°N to 60°S, at all depths, making the Atlantic Ocean the best sampled ocean by far. Currently, new data from all oceans are being produced by GEOTRACES. In total, 6059 data from all basins are used, of which 2789 are shallower than 10 m, 1107 are located between 10 and 200 m deep, 606 between 200 and 600 m deep, and 1557 deeper than 600 m. Our dataset comprises 1359 more measurements than in Kwon et al. (2014): two GEOTRACES sections, GA03

(United States–Cape Verde–Portugal) and GP16 (Ecuador– French Polynesia), and data from the Arctic, the Southern Ocean, the North Pacific, the Mediterranean Sea, and the Indonesian seas have been added in the present study (see Table S1). These supplementary observations extend the data coverage to regions north of 70°N and around the Kerguelen Islands. In a near future, other sections from the GEOTRACES program will complete the global covering and may help in studying deeper sources.

For the purpose of our study, data have been averaged in each model grid cell (see Sect. 2.2 for more details on the model configuration), leading to the 3076 cell averages shown in Fig. 1. The density of the measurement is noticeably uneven. The Atlantic Ocean, north of 20°S, and the Arctic, are the most densely covered basins and the only regions with a significant number of data at depth deeper than 10 m. Other regions are sparsely sampled, leaving wide areas with no or very few measurements, like the western Indian Ocean, the equatorial Pacific, or the Pacific sector of the Southern Ocean.

Data are expressed in concentration or activity units, with the following conversion factor: 1 dpm m^{-3} = 4.36 $\times 10^6$ atoms m^{-3}. They range from 0.04 to 724.5 dpm m^{-3}. The highest concentrations are found in the Bay of Bengal and the coastal seas of eastern Asia, the lowest values are located in the Southern Ocean. Concentrations are generally higher than 10 dpm m^{-3} in the Indian Ocean, the Atlantic, and the Pacific north of 30°N, lower in the rest of the Pacific. In the Atlantic, west of a line running from the Amazon Delta to Newfoundland, most concentrations are higher than 30 dpm m^{-3}.

5.2.2.2 Forward tracer model

The second requirement of the inversion technique is a ^{228}Ra transport model, allowing to link in situ observations to the boundary conditions or shelf sources of ^{228}Ra. The transport equation of tracer A_i (originating from the source region i) is given by

$$\frac{\partial A_i}{\partial t} = -\vec{U} \cdot \vec{\nabla} A_i + \boldsymbol{\nabla} \cdot (K \boldsymbol{\nabla} A_i) - \lambda A_i + S_i. \tag{5.1}$$

$\boldsymbol{U}$ and K are the velocity field and the eddy diffusivity coefficient respectively. The two first terms on the right together constitute transport. They are derived from NEMO 3.6 model using OPA (Madec, 2015) as a general circulation component, coupled with the sea-ice model LIM3 (Vancoppenolle et al., 2009), with an ORCA2 global configuration. The model has a horizontal resolution of $2° \times 2° \cos\phi$ (where ϕ is the latitude) enhanced to 0.5° near the equator. The mesh is tripolar in order to overcome singularities, the North Pole being replaced by two inland poles in the Northern Hemisphere. It has 31 vertical levels, ranging from the surface to 6000 m deep, the upper layer covering the first 10 m. The simulation is forced by a seasonal climatological dataset, based on NCEP/NCAR reanalysis and satellite data.

λ is the radioactive decay constant, 0.12 yr^{-1}, given by the half-life of ^{228}Ra which is 5.75 years. Decay is the sole sink. It is known and does not depend on environmental parameters, leaving the source term as the only unknown to be determined by the inversion technique.

S_i is the source term specific to the ith region, representing riverine inputs, sedimentary diffusive fluxes and groundwater discharge fluxes of ^{228}Ra from region i. In this study, sources are assumed to be only on the continental shelf, defined as the seabed shallower than 200 m. This depth range, spanning 16 model levels, is chosen because it is where most groundwater discharge outflows. However, diffusion from sediments also occurs at larger depths (Hammond et al., 1990).

Equation (5.1) shows that the A_i fields depend linearly on S_i. That means that any ^{228}Ra distribution can be written as a linear combination of the A_i fields. It is important to emphasize that the circulation is supposed to be "perfect" – e.g., no correction of the $\boldsymbol{U}$ field is looked for. Nevertheless, the simulated circulation obviously suffers from deficiencies, and that point has to be kept in mind when interpreting the results. From now, what we refer to as "model concentration", $[^{228}Ra]^{\mathrm{mod}}$, is a linear combination of the tracer final concentrations A_i, the coefficients being the source intensities x_i:

$$[^{228}\mathrm{Ra}]^{\mathrm{mod}} = \sum_{i=1}^{n} A_i x_i. \tag{5.2}$$

A non-optimal model concentration was computed by assuming a uniform constant flux per unit of surface everywhere, with a global fit using the average concentration estimated from the observations: this defines the first guess estimate before the inversion. The inversion undertaken in this study aims at optimizing the parameters x_i in order to minimize the total difference between the observations and the model ^{228}Ra distribution.

As a consequence of its coarse horizontal resolution, continental shelves are only poorly resolved by the ORCA2 grid. The emitting surface is underestimated and some regions with narrow continental shelves would be completely omitted. To overcome that deficiency, sub-model grid-scale bathymetric variations are accounted for by comparing the model grid to a global 2′ resolution bathymetry ETOPO2 of the National Geophysical Data Center (NGDC). The algorithm is detailed in Aumont and Bopp (2006). According to this method, the total surface of continental shelf is $2.73 \times 10^{13}\,\mathrm{m}^2$, 73% higher than the 1.58×10^{13} m^2 obtained with the coarser bathymetry.

The ocean–continent interface, including the Arctic and the Antarctic, is divided into 38 regions (Fig. 2). This first guess takes into account the sampling coverage (very low in the Antarctic for instance, and higher in the North Atlantic Basin or Bay of Bengal) and differences in the tracer distributions A_i, which should be large enough to give independent information. Delimitation is done by trial and error, using the posterior covariance matrix

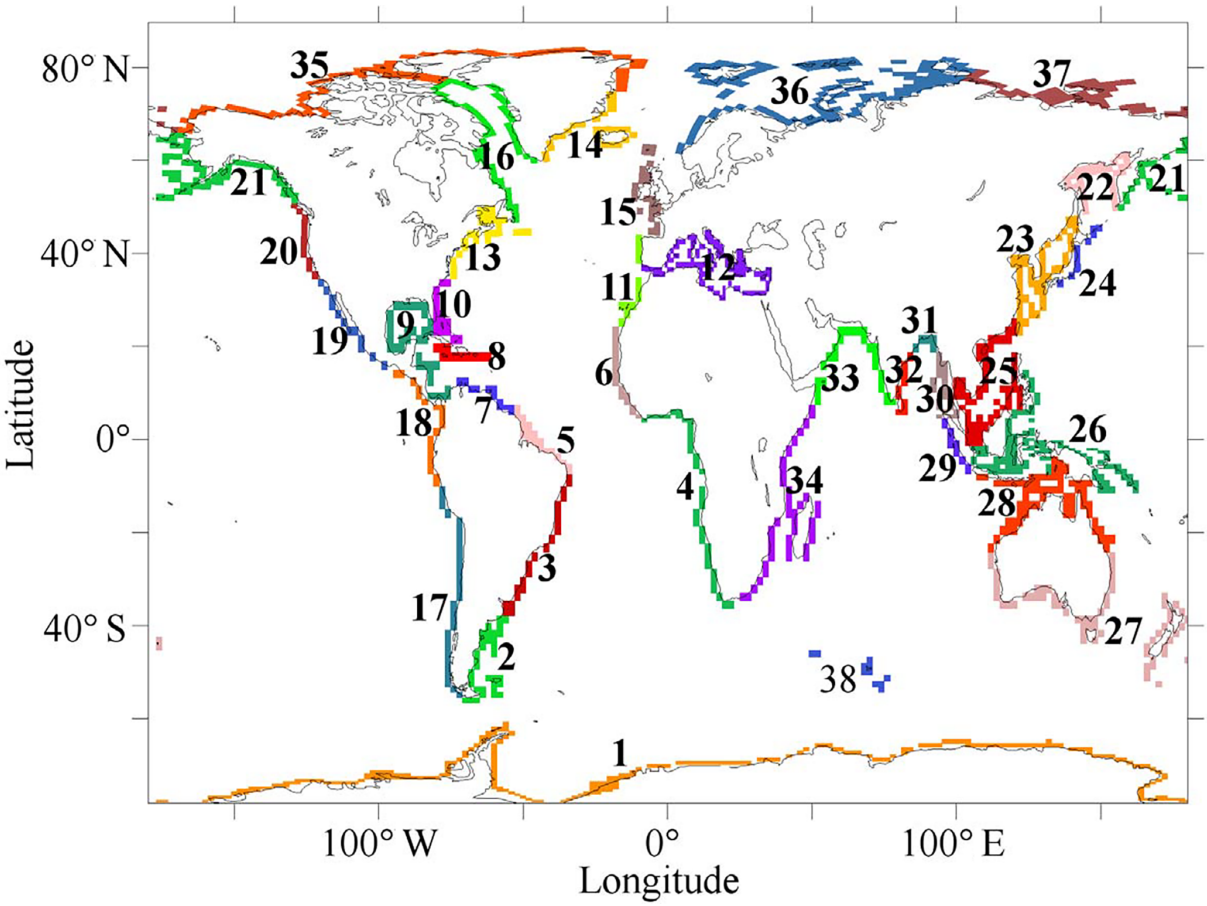

Figure 5.2: Model ^{228}Ra source regions.

of the inversion (see Sect. 2.3): the number of sources is minimized by merging regions associated with negligible fluxes with close highly correlated regions. Most islands are ignored, because the areas of their continental shelf and thus their expected contributions to the ^{228}Ra balance are small. In the inversion process, islands can give rise to spurious fluxes to accommodate for other types of errors. The only islands considered in this study are the Kerguelen and Crozet islands, in the Southern Ocean, because many samples have been taken in their surroundings which make it possible to constrain their contributions. Because of the lack of measurements and the coarse model resolution, the Persian Gulf, the Red Sea, the Baltic Sea, the North Sea, and the Hudson Bay are not taken into account. The flux per unit of surface is assumed to be constant on each of the 38 emitting regions. Model simulations last for the equivalent of 100 years in order to reach a quasi-steady state. It is more than 17 times larger than the half-life of ^{228}Ra, so that the total amount of ^{228}Ra varies by less than 0.001%. As there are not enough data to study global interannual or seasonal variations, we do not take seasonal variations of ^{228}Ra concentrations into account. We implicitly assume that radium concentration is constant over time, and work with average concentrations over the 100th year of simulation.

Table 5.1: Cost functions.

Cost function	Formula	Residuals
Ordinary least squares (ols)	$C_{\text{ols}}(x) = \sum_{j=1}^{p} ([^{228}\text{Ra}]_i^{\text{mod}} - [^{228}\text{Ra}]_i^{\text{obs}})^2$	$\eta_{\text{ols}}(x) = [^{228}\text{Ra}]^{\text{mod}} - [^{228}\text{Ra}]^{\text{obs}}$
Logarithmic least squares (log)	$C_{\text{log}}(x) = \sum_{j=1}^{p} (\log[^{228}\text{Ra}]_i^{\text{mod}} - \log[^{228}\text{Ra}]_i^{\text{obs}})^2$	$\eta_{\text{log}}(x) = \log[^{228}\text{Ra}]^{\text{mod}} - \log[^{228}\text{Ra}]^{\text{obs}}$
Proportional least squares (prp)	$C_{\text{prp}}(x) = \sum_{j=1}^{p} (\frac{[^{228}\text{Ra}]_i^{\text{mod}} - [^{228}\text{Ra}]_i^{\text{obs}}}{[^{228}\text{Ra}]_i^{\text{obs}}})^2$	$\eta_{\text{prp}}(x) = \frac{[^{228}\text{Ra}]^{\text{mod}} - [^{228}\text{Ra}]^{\text{obs}}}{[^{228}\text{Ra}]^{\text{obs}}}$

5.2.2.3 Inverse method

The last requirement of the inversion technique is to define a cost function measuring the misfit between the data and the model. This cost is then minimized by a method already used to assess air–sea gas fluxes (Gloor et al., 2001; Mikaloff Fletcher et al., 2006; Jacobson et al., 2007) and oceanic heat fluxes (Resplandy et al., 2016). If η represents the residuals, namely the discrepancy between model results and observations:

$$\mathbf{A}\boldsymbol{x} = [^{228}\text{Ra}]^{\text{obs}} + \boldsymbol{\eta}. \tag{5.3}$$

Both sides are vectors, representing radium concentrations in each model cell containing data. $\mathbf{A}$ is the matrix of footprints, representing the circulation model and composed of the A_i at each data point. $\boldsymbol{x}$ is the vector of unknowns, the flux of ^{228}Ra per unit of surface of each region. As only shelf sources are modeled and as data coverage below 200 m is sparse, only data shallower than 200 m are considered.

The distance between model concentrations and data is summed up in a scalar, the cost function $C(\boldsymbol{x})$. We look for the optimal flux vector $\boldsymbol{x}_{\text{opt}}$ minimizing the cost function. Different choices for C are possible, depending on the assumed probability distribution for the prior error on data and model footprints $\mathbf{A}$. Errors due to biased sampling are not considered here. All errors are supposed to be uncorrelated. In this study, three different cost functions have been tested and minimized. They all correspond to the sum of squares of a specific type of residuals. Their respective equations are listed in Table 1. The first one is an ordinary least-squares cost function, C_{ols}. According to the Gauss–Markov theorem, its minimization produces the best linear unbiased estimator when prior errors have no correlation, zero expectation, and the same variance. It is the simplest least-squares method, chosen in the study by Kwon et al. (2014). This function gives the same weight to all observations. However, the hypothesis of the homogeneity of the variance is questionable: far offshore, where concentrations are lower and less sensitive to small changes in coastal sources, observations and model errors can be expected to be lower. Neglecting this fact means these data are not fully exploited, as their contribution to the cost function is relatively small. Two other cost functions with a higher weight for smaller values are then considered for comparison. They are assuming heteroscedastic data, with higher variances for higher concentrations. In the proportional least-squares cost function C_{prp}, the error standard deviation is supposed to be proportional to the

observed concentrations. The logarithmic least-squares cost function $C_{\log}$ works differently and assumes the logarithms of concentrations have the same error variance. It is less sensitive than C_{prp} to model overestimations and more to underestimations. It is the only cost function which is not a quadratic function of the sources.

The residuals after inversion indicate what the inverse model cannot fit. In a "perfect" inversion, these residuals should be assimilated to noise – e.g., small and without structure, due for instance to coarse resolution. In most inversions, that is not the case, and the distribution of residuals emphasizes biases or errors either in the chosen hypotheses (such as a perfect circulation) or in the setting of the inversion (number and choice of the regions). The posterior uncertainties on radium fluxes and correlations between regions are computed following the method described in Appendix A. A regional flux has a large uncertainty when it is constrained by few data or correlated to other regions (Gloor et al., 2001), and two regions are strongly correlated when the ^{228}Ra emitted by each is transported to the same places and are then harder to differentiate. The computed posterior uncertainties are precise only if all the preceding assumptions on prior errors are correct. The coherence of error assumptions with the results has to be checked (see Sect. 3.2). Along with the main inversion considering 38 regions, we performed four other inversions with a higher or lower number of regions in order to estimate the sensitivity to this parameter (see Sect. 3.3).

5.2.3 Results

5.2.3.1 ^{228}Ra fluxes

The ^{228}Ra fluxes from each of the 38 regions, deduced by minimizing each of the three cost functions, are shown in Fig. 3 with their confidence intervals, and compared with the prior estimates. The global fluxes for each method are also shown. As they are sums of local fluxes, their standard deviations are proportionally lower.

The global ^{228}Ra flux within 1 standard deviation is 8.01–8.49 $\times$ 10^{23} atoms yr^{-1} according to the $C_{\log}$ inversion. As we will explain in Sect. 3.2, this estimate is the most accurate of the three. Fluxes are found to be comparatively high in the North Atlantic (regions 5 to 16), in the western Pacific (22 to 27), and in the Indian Ocean (28 to 34), together accounting for 62.6% of the continental shelf and 82.8% of the global flux of ^{228}Ra. The highest fluxes are located in the China seas (23 and 25) and in the eastern Indian Ocean (29 to 32), where the inversion process produces the largest increase compared to prior estimates, and to a lesser extent on the east coast of North America (10 and 13). Conversely, inversion significantly reduces the prior estimates in the Arctic Ocean (35 to 37), in the Bering Sea (21), and in the eastern Pacific Ocean (17 to 20). Fluxes are also quite low in the Southern Ocean (1 and 38) and in the South Atlantic (2 to 4). The newly estimated Arctic and Antarctic sources are in the range of 0.43 to 0.50 and 0.31 to

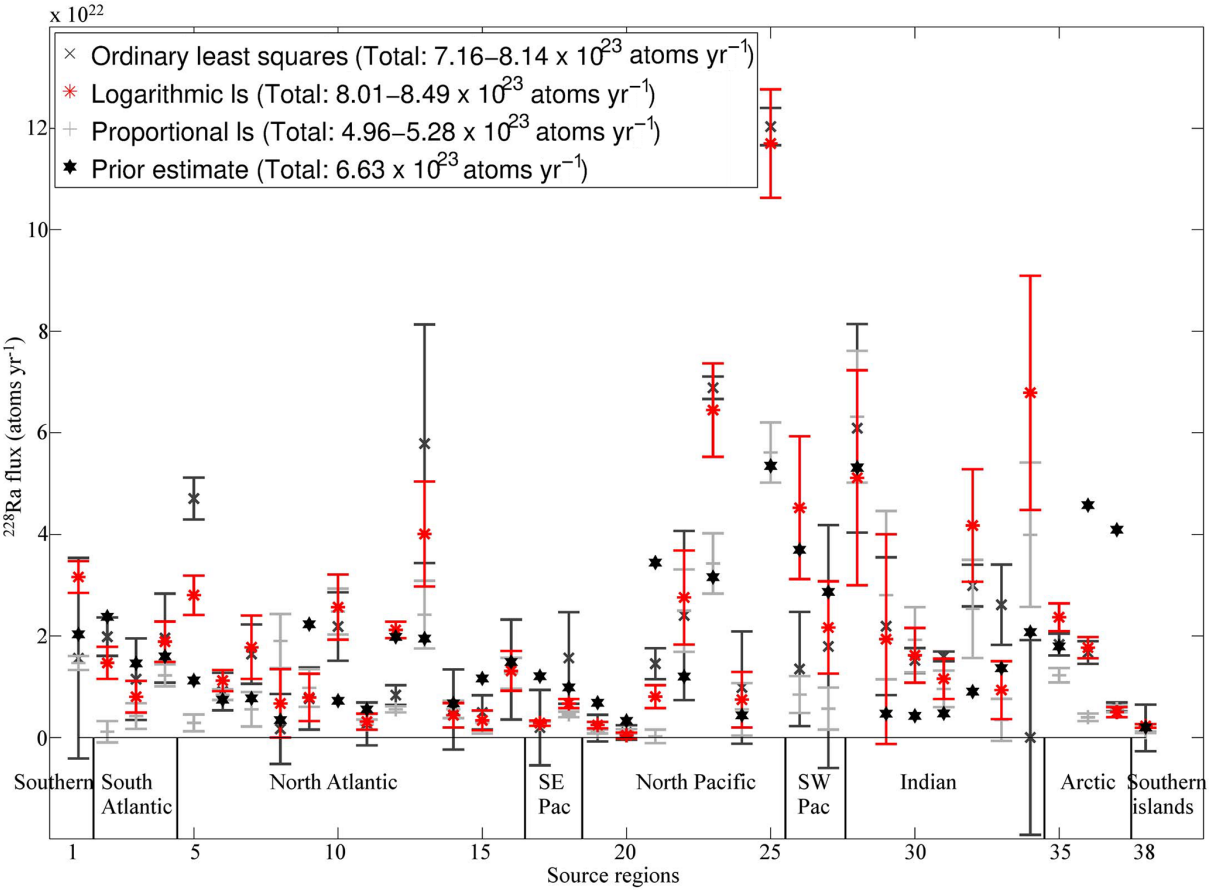

Figure 5.3: ^{228}Ra annual flux from each source within one standard deviation, after minimization of three cost functions. Prior estimates, proportional to shelf surfaces, are shown for comparison.

0.37×10^{23} atoms yr^{-1} respectively, accounting for 5 to 6.2% and 3.6 to 4.6% of the total sources.

Although having the same order of magnitude, uncertainties are generally lower than fluxes. They are highest in the western Pacific and Indian oceans (regions 22 to 34), because of data sparsity. It is lower in better sampled oceans: the Arctic (35 to 37) and the Atlantic (2 to 16) oceans, except for region 13 (Cape Hatteras to Newfoundland). The eastern Pacific (17 to 21) also has low uncertainties in absolute values, probably due to the low concentrations and prior errors there.

The two other inversions produce roughly similar results, although fluxes are generally lower when derived from C_{prp} and generally have higher uncertainties when derived from C_{ols}. The global ^{228}Ra flux is estimated to 7.16–8.14 $\times$ 10^{23} atoms yr^{-1} with C_{ols} and 4.96–5.28 $\times$ 10^{23} atoms yr^{-1} with C_{prp}. The three inversions agree on which basins and continents have the largest and smallest sources. Yet, local disagreements occur. Regions 5 (Amazon delta), 21 (Alaska and Bering Sea) and 33 (Arabian Sea) have higher fluxes with C_{ols} than with C_{log}, with non-overlapping confidence intervals, whereas the contrary is true for regions 12 (Mediterranean), 26 (Indonesian seas) and 34 (East Africa). C_{prp}

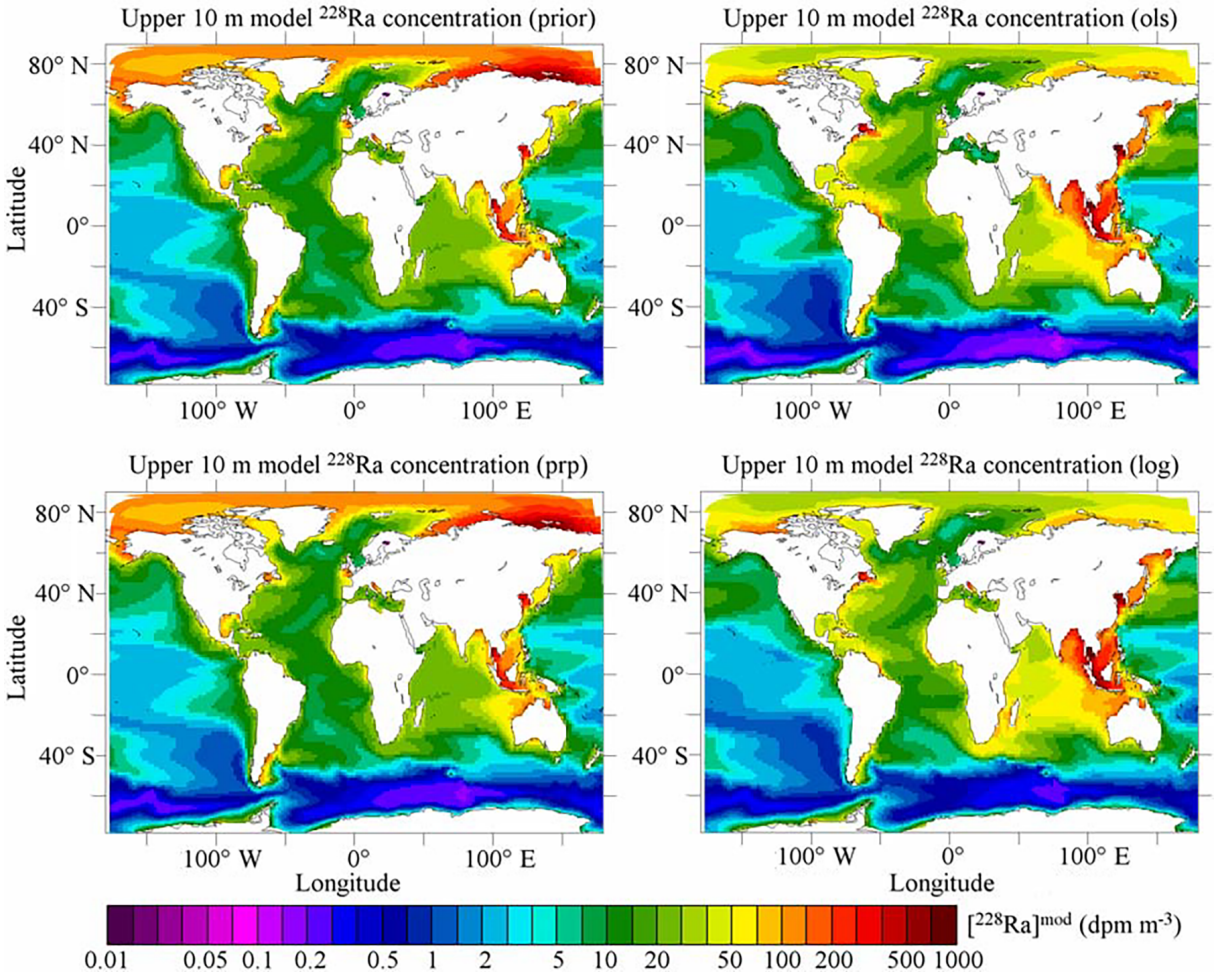

Figure 5.4: Model surface ^{228}Ra concentration after minimization of three cost functions. Prior estimate is shown for comparison.

fluxes are generally lower, and in eight regions their confidence intervals overlap with none of the other inversions. Discrepancies happen because the fitting of the model to each observation implies different and possibly opposite effects on the source intensities. Each inversion uses different weights, which translates into different flux corrections. Fluxes from each of the three inversions are most dissimilar for regions where observations impose most dissimilar constraints, where the model fails to reconstruct the pattern of the data and has to choose between fitting some data or others in priority. In such cases, all the results should be considered carefully. When the confidence intervals between the different inversion techniques fail to overlap, it is likely that one or several estimates are incorrect. As algorithms are built by assuming a prior error statistics, it is likely that some rely on wrong assumptions.

5.2.3.2 Model concentrations and residuals

The residuals – i.e., the differences between model concentrations and observations – determine how well the model reproduces the observations and quantify the improvements

Table 5.2: Correlation between data and model concentration fields.

Model	Linear correlation	Logarithmic correlation
Prior	0.383	0.809
ols	0.813	0.883
log	0.797	0.902
prp	0.754	0.877

Table 5.3: Root mean square of residuals before and after inversion

Model	Ordinary residuals rms ($\mathrm{dpm\,m^{-3}}$)	Logarithmic residuals rms (no unit)	Proportional residuals rms (no unit)
Prior	70.7	0.892	1.91
ols	36.6	0.703	1.10
log	37.9	0.636	1.02
prp	47.4	0.940	0.558

in the tracer distribution provided by the inversion. They are also a basic tool to identify biases in the model and to assess the quality of the assumptions.

Radium fluxes obtained by the inverse method largely improve the model match to observations compared to the prior radium flux (Figs. 4 and 5). The improvement is quantified by the increase in the model–data correlations (Table 2) and the decrease in the root mean square of the residuals (Table 3), a proxy of the cost function. The correlation coefficient is increased from 0.383 to 0.813 on a linear scale and from 0.809 to 0.902 on a logarithmic scale. The correlation is higher on a logarithmic scale because it is less sensitive to the few very high residuals associated with the highest concentrations (see Fig. 6). On average, the inversion is able to reduce the ordinary residuals (C_{ols}) by a factor 2, logarithmic residuals (C_{log}) by 1.4, and proportional residuals (C_{prp}) by 3.5.

In spite of being smaller, the order of magnitude of the residuals remains comparable to the data (Fig. 5). On the one hand, in all oceans, positive and negative residuals are observed with no clear patterns at the scale of a few grid cells. Because of the rather low model resolution (2°, which is not sufficient to reproduce medium- and small-scale processes) and of issues associated with temporal (seasonal or higher frequency) variability of the data, this kind of "noise" is expected. It is consistent with the assumption of independent errors used when computing the error variances on fluxes. On the other hand, in several regions, residuals can display coherent large-scale patterns, which cannot be attributed to noise. These areas may suffer from systematic overestimations, like in the Gulf Stream region, the western Pacific between 20 and 40° N, and off eastern Siberia, or underestimations, such as in the center of the North Atlantic Gyre. These residuals point out to possible flaws in the model circulation. For instance, ^{228}Ra is quite homogeneously distributed in the western North Atlantic according to data, but in the

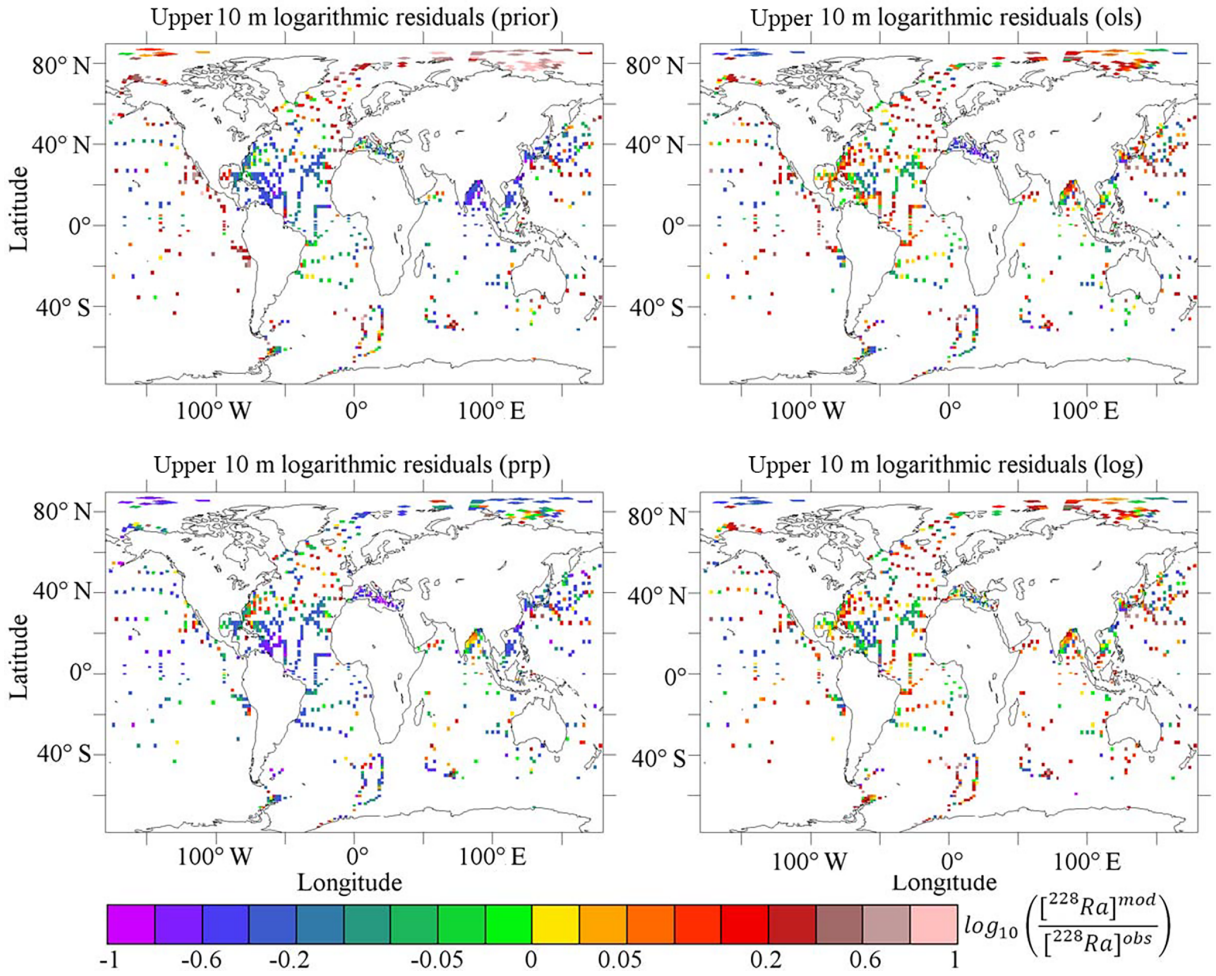

Figure 5.5: Surface ^{228}Ra logarithmic residuals after minimization of three cost functions. Prior estimate is shown for comparison.

model, the gradients are stronger, and no combination of sources manages to reduce these gradients. This is probably caused by a bias in the Atlantic circulation, with a too low exchange rate between inshore and offshore waters. In a 2° resolution model, mesoscale eddies are not represented and cannot transport ^{228}Ra south and east of the Gulf Stream or north of the North Brazil Current. Inversions minimize the misfit by increasing the fluxes from regions 5 (northern Brazil), 8 (Caribbean), and 10 (southern east coast of the US), making the model concentration too high close to the coast while still too low in the gyre. Such large-scale biases are not consistent with the assumption of no prior error correlation, which may lead to underestimation of flux uncertainties around these basins.

Having assumed specific prior error statistics when choosing the cost functions, we need to check that there is no a posteriori contradiction. Figure 6 displays the residuals and model concentrations as a function of the observations. If the residuals depend on the observed concentrations, it means some observations are more precise than others, contain more information, and should be given a higher weight in order to obtain the best linear unbiased estimate. Figure 7 shows the probability density functions (PDFs) of

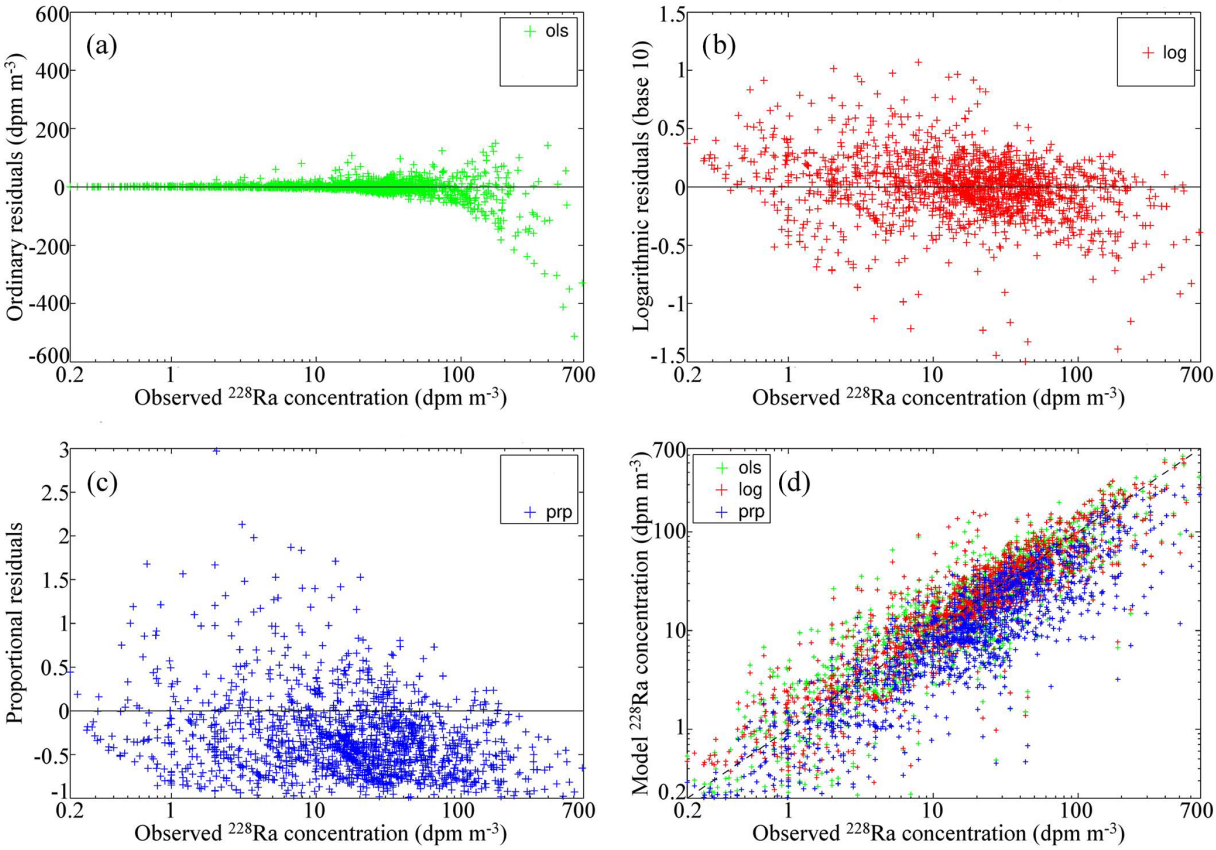

Figure 5.6: **(a)** Residuals, **(b)** logarithmic residuals, **(c)** proportional residuals, and **(d)** model ^{228}Ra concentration as a function of observed ^{228}Ra concentration. Lines of zero residuals are drawn in black.

residuals after all three inversions and compares them with a Gaussian curve representing the expected distribution given the root mean square of residuals. Each PDF should look like a Gaussian curve for the computed posterior uncertainties to be relevant descriptors of errors.

Figure 7a emphasizes that the ordinary residuals do not follow a Gaussian distribution. On the contrary, most residuals are very close to zero, while a small number of them are much higher than the standard deviation. Figure 6a shows that these high residuals occur at high concentrations only, and that error variance is not homogeneously distributed. Then high and low concentrations should not be given the same weights, as in C_{ols}, but the highest concentrations should be given the lowest weights, as in C_{log}

Table 5.4: Model global ^{228}Ra fluxes (10^{23} atoms yr^{-1}) with different numbers of source regions. The standard case with 38 regions is in bold.

Cost function	Case 1: 52 regions	**Case 2: 38 regions**	Case 3: 19 regions	Case 4: 12 regions	Case 5: 7 regions
ols	7.81–9.93	**7.16–8.14**	7.51–8.49	7.36–8.16	8.98–9.78
log	8.09–8.61	**8.01–8.49**	7.90–8.34	7.85–8.27	7.93–8.37
prp	5.15–5.47	**4.96–5.28**	4.70–4.98	4.25–4.49	3.75–4.01

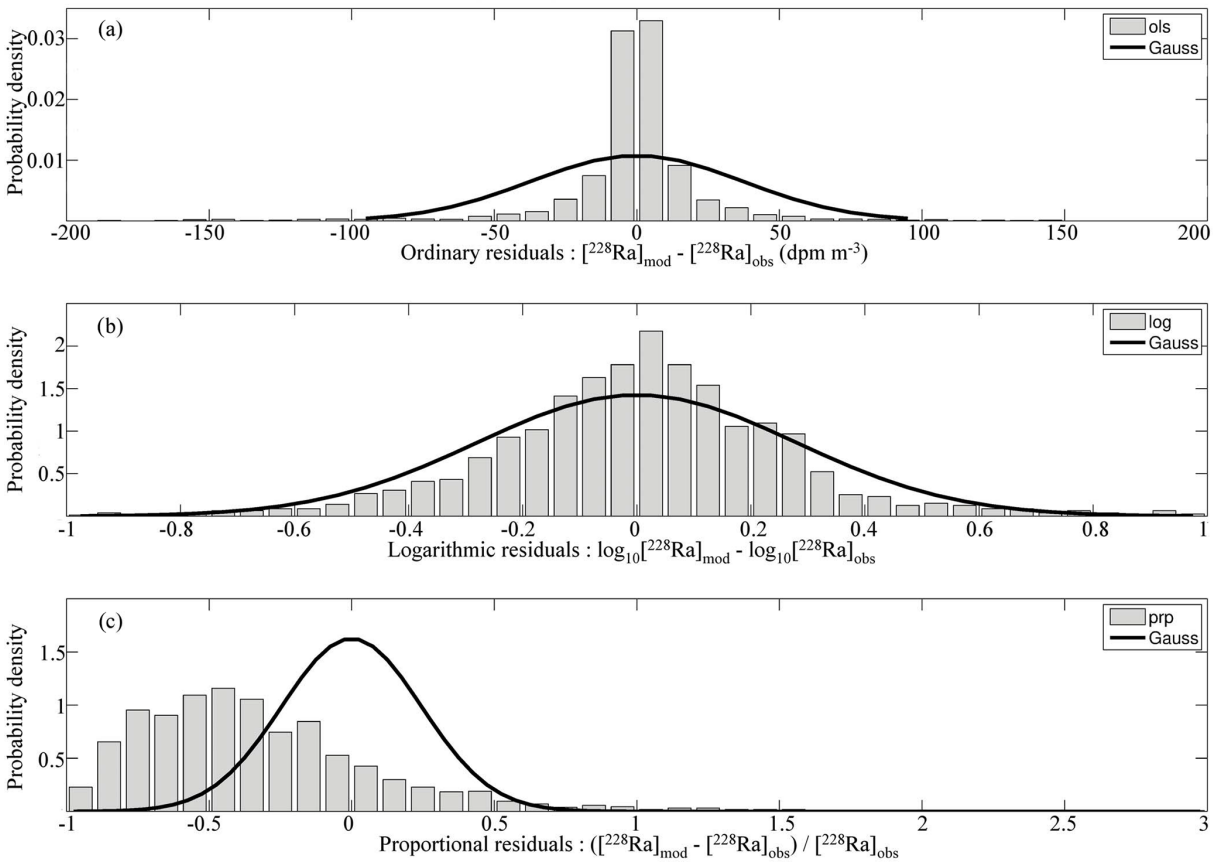

Figure 5.7: Probability density functions (PDFs) of ^{228}Ra **(a)** ordinary residuals, **(b)** logarithmic residuals and **(c)** proportional residuals after inversion, compared with a Gaussian PDF (black full line) based on their standard deviations.

and C_{prp}. Flux estimates based on C_{ols} are biased because the cost function puts more emphasis on high concentrations, and this method then tries to fit more specifically the misfits at high concentrations. C_{ols} also produces very large error bars because the error variance is assumed to be constant and its computed value, influenced by a few very large residuals, is larger than the actual error variances of the vast majority of data. Figures 6c and 7c show that the proportional residuals are not normally distributed either. They are not even symmetrical, as they cannot be smaller than -1 but they do not have an upper limit. This asymmetry produces a bias in the flux estimate. The algorithm based on C_{prp} is more sensitive to positive residuals because underestimations are never associated to proportional residuals lower than -1 whereas overestimations can produce residuals higher than 1. As a consequence, this method tends to reduce the fluxes. The hypothesis of constant variance is more realistic although the highest residuals occur at low concentrations. Finally, the distribution of the logarithmic residuals displayed in Figs. 6b and 7b is much closer to a Gaussian curve and much less dependent on concentrations, which makes the logarithmic cost function more relevant for this study.

Table 5.5: Root mean square of residuals after inversions with different numbers of source regions. The standard case with 38 regions is in bold.

Cost function	Case 1: 52 regions	**Case 2: 38 regions**	Case 3: 19 regions	Case 4: 12 regions	Case 5: 7 regions
ols	35.8	**36.6**	37.6	38.2	42.9
log	0.623	**0.636**	0.656	0.671	0.781
prp	0.545	**0.558**	0.581	0.597	0.665

5.2.3.3 Sensitivity to the number of regions

The choice of the regions (and their number) has been made rather subjectively, although several criteria have been used (spatial distribution of the observations, independence of the A_i fields). The global ^{228}Ra should ideally not depend upon the number of regions. Therefore, alternative region geometries have been tested for comparison. The ^{228}Ra fluxes are shown on Table 4 and the root mean square of their residuals is presented on Table 5. Case 1 inversion uses 52 regions: it was the original distribution of regions before some of them were merged to define the 38 standard regions of this study. It includes more regions in undersampled areas such as the Arctic, the South Atlantic, the western Indian, or the equatorial Pacific oceans. Case 5 has just one emitting region for each of the following ocean basins: Southern, South Atlantic, North Atlantic, South Pacific, North Pacific, Indian and Arctic. Case 3 and Case 4 are intermediate cases with source regions built by merging regions from Case 2.

The root mean square of residuals is a proxy of the cost function. On the one hand, this parameter should be as low as possible. Increasing the number of regions always decreases it because the number of degrees of freedom increases, which tends to improve the fit to the observations. In this inversion, the largest decrease is found between 7 and 12 source regions. Further increases in the number of regions have smaller impacts. On the other hand, too many source regions may produce spurious results. Some regional fluxes, with too few observations nearby to constrain them, would be computed using observations farther away, already used by other fluxes. Because of the lower sensitivity of the concentrations at these farther-off locations, this process can create extreme fluxes, positive or even negative. The presence of physically impossible negative values, set to zero by the constraint of positivity, necessarily means such poor constraints exist. When 52 fluxes are computed, 5 to 7 of them, according to the cost function, are so poorly constrained that their fluxes have been set to zero to prevent them from being negative. This number is reduced to 1 with C_{ols} and zero with C_{log} and C_{prp} when there are 38 regions, and completely disappears with 19 or fewer regions. Regions with fluxes within the error estimate are also very poorly constrained by the observations and the circulation model: their number is also reduced from 26 out of 52 to 11 out of 38 with C_{ols}, from 13 to 3 with C_{prp} and from 9 to 3 with C_{log}. All these fluxes have a low impact on the cost function, but make the global ^{228}Ra flux less precise. This analysis shows that

Case 1 (with 52 regions) is not constrained enough and that Cases 3 to 5 display too large residuals. Therefore, Case 2 (38 regions) is considered to be the best choice.

The C_{ols}-based global ^{228}Ra flux is varying in a non-monotonic way, with a difference of 23% between the highest and the lowest. The flux with 38 regions is lower than the fluxes computed with either more or fewer regions. This high sensitivity may be related to the high uncertainty associated with this inversion, certainly linked to the relatively poor data coverage. All the confidence intervals within one standard deviation from Case 1 to Case 4 overlap. The C_{prp}-based global fluxes are always lower than the other fluxes, and they decrease as the number of regions decreases. This is consistent with our previous hypothesis on C_{prp}. This cost function tends to fit the lowest data in priority. Larger regions suffer more from this bias because they are constrained by more data, likely to be more dispersed. The confidence intervals within 1 standard deviation based on C_{prp} fail to overlap. Only the logarithmic least-squares method produces very similar fluxes whatever the number of regions, with all confidence intervals overlapping. The global flux based on C_{log} again seems to be the most reliable.

5.2.3.4 Submarine groundwater discharge estimates

The shelf fluxes after inversion combine groundwater discharge, riverine particles, diffusion from sediments, and bioturbation. Here we deduce the contribution from groundwater discharge by using existing estimates of the other sources of radium.

Rivers are poor in dissolved ^{228}Ra and transport ^{228}Ra mainly with the sediments they carry (Moore and Shaw, 2008). According to Moore et al. (2008), the average dissolved ^{228}Ra activity in rivers is 0.65–1.95 $\times$ 10^5 atoms l^{-1}. As rivers annually discharge 35000 km^3 of freshwater (Milliman, 2001), the dissolved riverine source lies between 2.3 and 6.8 $\times$ 10^{21} atoms yr^{-1}, which is less than 1% of the total flux. Nearly all the particulate radium is desorbed in the mixing zone, because of the salinity increase. According to various studies (Key et al., 1985; Moore et al., 1995; Krest et al., 1999), the amount of ^{228}Ra desorbed per gram of sediment lies in the range of 2.9 to 8.7 $\times$ 10^6 atoms. In this study, we follow Milliman (2001) who proposed a global river sediment flux of 1.8 $\times$ 10^{16} g yr^{-1}, divided into fluxes from six basins: South Atlantic, North Atlantic, South Pacific, North Pacific, Indian Ocean, and Arctic. This leads to a global ^{228}Ra river flux estimate of 0.53–1.60 $\times$ 10^{23} atoms yr^{-1}, significant but not dominant.

Radium-228 is released from the sediments by diffusion, bioturbation, and advection, the latter being associated with the SGD. Like Moore et al. (2008), we assume that the ^{228}Ra fluxes by diffusion and bioturbation from relict sands, composing 70% of the total continental shelf area, is weak, typically of the order of 10^9 atoms $\mathrm{m}^{-2}\,\mathrm{yr}^{-1}$ (Colbert, 2004; Hancock et al., 2006). Fluxes from continental shelf muds, which correspond to the

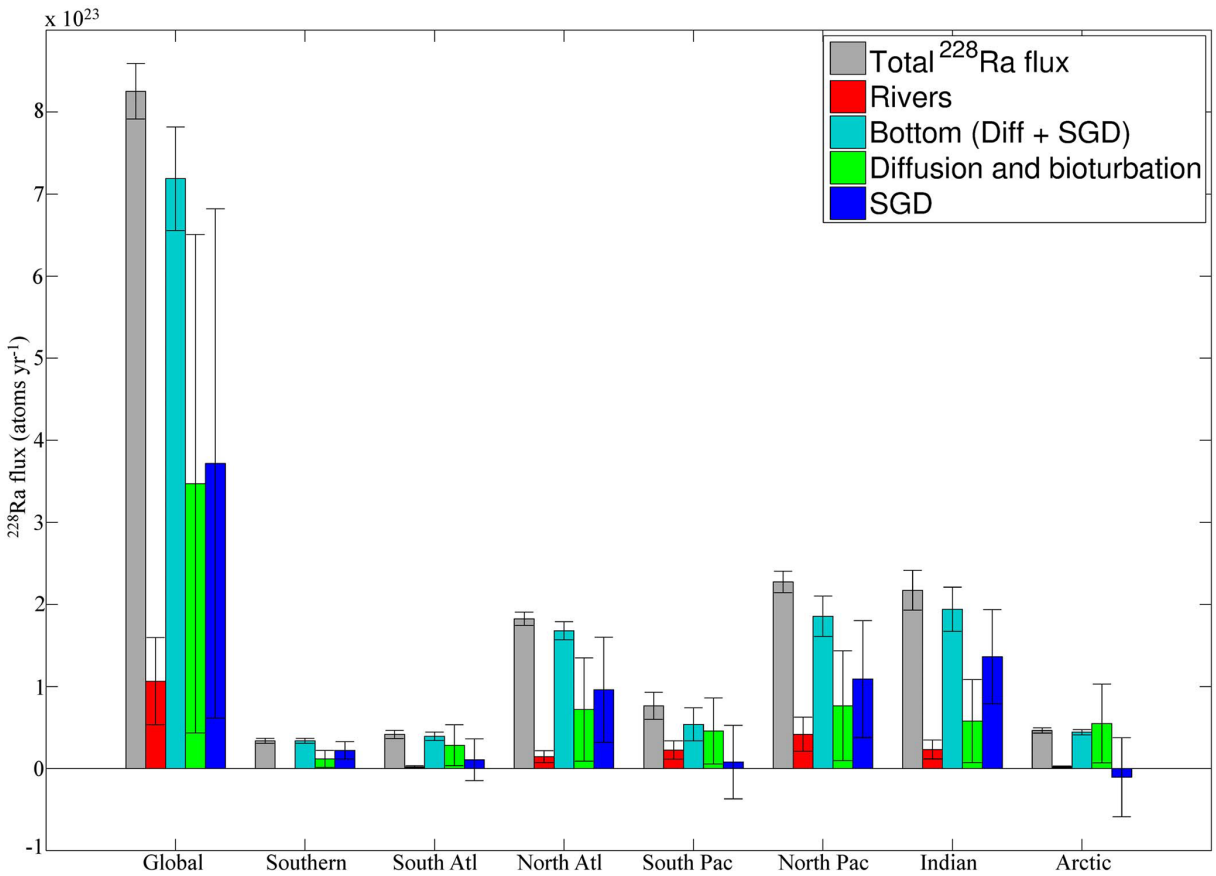

Figure 5.8: ^{228}Ra sources by basin, divided into riverine input, diffusion from sediment and SGD. Only logarithmic least-squares results are shown. Fluxes are divided the following way: Regions 1 and 38: Southern; 2–4: South Atl; 5–16: North Atl; 17–18 and 26–27: South Pac; 19–25: North Pac; 28–34: Indian; 35–37: Arctic.

remaining 30%, have been estimated by several studies using different methods (Table 6), such as inventories (Moore et al., 1995), benthic chambers (Hancock et al., 2000), sediment profiles (Hancock et al., 2000), or modeling (Hancock et al., 2006). But some of them were done at a time when SGD were not considered to be an important source of radium and may have included them in their estimates. These estimates should then be considered as an upper limit. Furthermore, their locations are often very close to the coast. Some recent studies, addressing diffusive fluxes (from muds or broader regions containing both types) separately, in order to estimate local groundwater discharge (Crotwell and Moore, 2003; Kim et al., 2005), used the simplified equation of diffusion from Krest et al. (1999) (requiring only water diffusion, sediment porosity, decay constants, and production rates) and pointed out to significantly lower values, but may not be representative of all continental shelves. So far, it is not possible to be very precise and a wide range has to be considered: from the low recent values, close to 5×10^9 atoms $m^{-2}\,yr^{-1}$, to the higher values typically ranging from 25 to 75×10^9 atoms $m^{-2}\,yr^{-1}$ (Moore et al., 2008). The full range is then 5–75×10^9 atoms $m^{-2}\,yr^{-1}$. As the continental shelf area in our model is 2.73×10^{13} m^2, this means a total flux due to diffusion and bioturbation ranging from 0.43 to 6.51×10^{23} atoms yr^{-1}. Then, using the logarithmic cost function, the SGD ^{228}Ra

Table 5.6: Estimates of ^{228}Ra diffusive fluxes (10^9 atoms m^{-2} yr^{-1}) from fine-grained sediments (muds) by different methods. The studies which do not separate SGD and diffusion are in bold.

Reference	Study area	Method	Flux
Santschi et al. (1979)	**Narragansett Bay**	**Inventory**	**52**
Moore et al. (1995)	**Amazon shelf**	**Inventory**	**110**
Rama and Moore (1996)	North Inlet	Sediment profile	5
Hancock et al. (2000)	Zecks Lagoon	Benthic chamber	80
		Sediment profile	80
Crotwell and Moore (2003)	Port Royal Sound Marsh	Krest formula	9
Hancock et al. (2006)	**Greet Barrier Reef**	**Modeling**	**26**

flux estimate varies between 0.62 and 6.82×10^{23} atoms yr^{-1}: these two fluxes are within the same range.

Figure 8 shows the ^{228}Ra fluxes for seven basins corresponding to the Southern Ocean and the six basins used by Milliman (2001) to define sediment inputs by rivers. The largest ^{228}Ra fluxes are found in the North Atlantic, the North Pacific, and the Indian Ocean, in roughly equal proportions, whereas those from the South Atlantic, the South Pacific, and the Arctic Ocean are far smaller. Fluxes from the last three regions are low enough in fact to be within the confidence intervals of riverine and diffusive sediment ^{228}Ra fluxes, so that the SGD confidence intervals include negative values, which are physically impossible.

SGD ^{228}Ra end-member concentration varies considerably from one aquifer to another, ranging from 0.04 to 125×10^6 atoms m^{-3} (Moore et al., 2008). Measurements so far have shown aquifer concentrations in the Atlantic Ocean higher than the average by typically 30% (Kwon et al., 2014). Following Kwon et al. (2014), we assume that the aquifer concentrations are log-normally distributed with an average of 0.98 to 1.15×10^3 dpm m^3. Taking a geometric mean rather than an arithmetic mean is implicitly assuming that aquifers characterized by high ^{228}Ra concentrations are emitting less water. It also suffers from wells being concentrated in developed countries. Using the results from the inversion technique based on the logarithmic cost function, the total SGD flux is estimated to 1.3–14.7×10^{13} m^3 yr^{-1}, to be compared with the global river flow of 3.5×10^{13} m^3 yr^{-1} (Milliman, 2001). As long as diffusion cannot be separated from SGD more efficiently and is not shown to be negligible, no precise SGD estimate based on ^{228}Ra can be produced. According to Taniguchi et al. (2007), there is only 2.6×10^{12} m^3 yr^{-1} of fresh groundwater discharge, representing between 2 and 20% of the SGD, and the remaining part is recirculated seawater.

In total, 63% of the ^{228}Ra flows into the Indian and Pacific basins, which is more than their share of the continental shelf (52%). As shown in Fig. 8, the estimated contributions of SGD to ^{228}Ra fluxes are in very similar proportions, with 68% going to the Indian and

Pacific basins. This represents more than 70% of all the groundwater discharge when the differences in groundwater ^{228}Ra concentration are considered. However, uncertainties on SGD distribution are high, because diffusion from sediment might not be identical in all basins. These results contrast with the other source of water, nutrients and trace elements to the ocean: 60% of the global river discharge flows to the Atlantic and Arctic basins (Milliman, 2001).

5.2.4 Discussion

5.2.4.1 Comparisons with previous studies

Our inversion estimates are in good agreement with previous regional studies of ^{228}Ra based on inventories. The ^{228}Ra inventory of the Mediterranean Sea computed by Rodellas et al. (2015) led to a total flux due to rivers, sediments and groundwater discharge of 1.86–2.48 $\times$ 10^{22} atoms yr^{-1}. This is compatible with our estimate based on $C_{\log}$, 1.96–2.28 $\times$ 10^{22} atoms yr^{-1}. Other cost functions produce an underestimation in the model by a factor 2.5 (ols) or 3.8 (prp). In the Yellow Sea, Kim et al. (2005) estimated a flux of 3.3 $\times$ 10^{15} dpm yr^{-1}, or 1.4 $\times$ 10^{22} atoms yr^{-1}. Expressed per unit of surface, it corresponds to 3.6 $\times$ 10^{10} atoms m^{-2} yr^{-1}. This is slightly lower than our flux for the larger region 23 (Sea of Japan, Yellow Sea, East China Sea) of 4.2–5.6 $\times$ 10^{10} atoms m^{-2} yr^{-1} based on $C_{\log}$, both these fluxes being larger than the global average. At larger scale, Moore et al. (2008) estimated the total ^{228}Ra flux over the Atlantic between 50° S and 80° N to be 2.8–4.2 $\times$ 10^{23} atoms yr^{-1}. Restricting the inversion to the Atlantic with $C_{\log}$ yields 2.64–2.92 $\times$ 10^{23} atoms yr^{-1}, in the lower range but compatible. At least two reasons can explain the difference. Moore et al. (2008) have included data down to 1000 m, which allowed them to estimate ^{228}Ra release from sediments down to that depth. The authors have estimated the sources between 200 and 1000 m deep to 0.13–0.37 $\times$ 10^{22} atoms yr^{-1}. Furthermore, in order to compute the total ^{228}Ra content of the Atlantic, they have performed a linear interpolation of the data, potentially leading to errors, especially in areas where measurements are sparse.

At the global scale, Kwon et al. (2014) have used a method which is quite similar to ours and they have computed a total global ^{228}Ra flux of 9.1–10.1 $\times$ 10^{23} atoms yr^{-1}, of which between 4.2 and 7 $\times$ 10^{23} atoms yr^{-1} are released by SGD. This corresponds to a global SGD flux of 9–15 $\times$ 10^{13} m^3 yr^{-1}. The flux of ^{228}Ra estimated by the present study is thus significantly lower than the estimates by Kwon et al. (2014), although our results include the Arctic and Antarctic sources (0.43–0.50 and 0.28–0.35 $\times$ 10^{23} atoms yr^{-1} respectively). Kwon et al. (2014) minimized an ordinary least-squares cost function with 50 regions. We have shown here that both a high number of source regions and the use of the ordinary least-squares cost function concur to produce a higher estimate. However, this is at the expense of a higher uncertainty and of producing unrealistic negative fluxes

in some source regions. Additional differences in Kwon's study may explain their higher estimates such as a different ocean circulation model, a coarser vertical resolution, and a bathymetry re-gridded onto the model domain. Finally, they added dust deposition and removed data higher than 140 dpm m^{-3}, but these two factors should rather tend to reduce their fluxes.

As recently proposed by Charette et al. (2016), shelf ^{228}Ra fluxes can be used as gauges of shelf fluxes of trace elements and isotopes, including nutrients, iron, and rare earth elements. ^{228}Ra is particularly relevant because it is chemically conservative and integrates information over annual to decadal timescales. At first approximation, the flux of TEIs is deduced from the ^{228}Ra flux and the ratio of the nearshore gradients. Limited for now due to the lack of nearshore measurements, this method could be more common in the future. As they are based on realistic assumptions on error statistics and have low uncertainties, our radium fluxes are able to improve the current estimates of all elements originating from the continental shelf.

In contrast, our uncertainties on groundwater discharge are large, even when compared to previous estimates. These larger uncertainties stem from the poor knowledge of the non-SGD sources of radium that we subtract from the total flux. As diffusion and bioturbation are expressed in flux per area, the mean SGD fluxes and their uncertainties depend to a large extent on the radium-emitting area we consider. Based on a more realistic refined bathymetry than Kwon et al. (2014) (2.73×10^{13} m^2 compared to 1.5×10^{13} m^2), our study also has a larger sedimentary flux, with an upper range close to the total ^{228}Ra flux. Thus, the lower range of SGD fluxes, 1.3×10^{13} $m^3\,yr^{-1}$, is very low, while the upper range, 14.7×10^{13} $m^3\,yr^{-1}$, is similar to other studies. The use of this model provides an upper estimate but cannot precisely compute the global SGD flux, and no inverse model can if the surface diffusive flux and the area emitting radium are not clarified. Our expectation is that the lower range of sedimentary flux is more likely, because it comes from studies where SGD is also considered and because it never produces negative regional fluxes. By contrast, the higher range is very similar to the total bottom flux, as expected when no distinction is made between diffusion and SGD.

Comparisons with local direct estimates of SGD based on seepage meters and piezometers are also possible but less conclusive because of the high spatial variability of SGD. Our global average SGD flux lies between 0.5 and 5.5 $m\,yr^{-1}$. Values from seepage meters and piezometers in the upper 200 m reported by Taniguchi et al. (2002) and Knee and Paytan (2011) range from 0.03 $m\,yr^{-1}$ in the Tokyo Bay (Taniguchi et al., 2002) to 1790 $m\,yr^{-1}$ near Mauritius (Burnett et al., 2006). Most measurements have been performed in shallow coastal areas, less than 10 m deep, and range from 1 to 50 $m\,yr^{-1}$, 1 order of magnitude higher than our averages on all the seafloor down to 200 m deep. Thus, this range is very wide and many local studies span several orders of magnitude. At a global scale, Taniguchi et al. (2009) produced an estimate of the global SGD flux,

6.1–12.8 $\times 10^{13}$ $m^3\,yr^{-1}$, in the upper range of our global estimate, by extrapolating seepage measurements. However, it suffers from most measurements being concentrated in developed countries.

The spatial distribution of the fluxes in this study is consistent with Kwon et al. (2014), with two-thirds of radium-228 flowing to the Indian and Pacific basins and also quite high fluxes in the western North Atlantic. It turns out that these basins have the highest riverine sediment loads (Milliman, 2001). However, we have shown that rivers could account for 7 to 20 % of ^{228}Ra fluxes only, which does not exclude an indirect impact on the other sources through the geology of the continental shelf. A difference among basins in the quantity of radium diffusion, which is poorly known, is also possible. If it is not the case, then the SGD are significantly higher in East Asia than in other regions. SGD can be driven by as many factors as storms, waves, tides, and thermal gradients, and depend on the permeability and structure of coastal and shelf sediments (Moore, 2010a). Comparative data on these factors in several basins will be necessary to explain the origin of the observed differences.

5.2.4.2 Model biases

Our model of ^{228}Ra is based on a circulation model and assumptions on the cycle of this isotope. Both are potential sources of errors.

Dust has not been included in the model. The model then replaces them with other sources, potentially leading to an overestimation. At global scale, it represents 1.7 $\times$ 10^{21} atoms yr^{-1} (Kwon et al., 2014), less than 0.2% of the total flux and less than most individual source regions, which cannot create large biases. Nevertheless, the largest dust deposition is associated to Saharan dust transported to the North Atlantic, in the Canary upwelling region (Mahowald et al., 2005). In this region, dust may have some impact on the ^{228}Ra distribution, since it brings this isotope directly to the open ocean. Its absence in our study might explain the overestimation by our model near the coast of region 6 and underestimation offshore. Yet, the exclusion of dust deposition in our analysis cannot explain the largest bias in the North Atlantic: the overestimation in the Gulf Stream coupled with an underestimation just southeast (see Sect. 3.2), because the area where the model cannot transport radium is located west of the maximum of dust input and displays higher concentration.

Scavenging is a neglected potential sink in this study. As the residence time related to scavenging is approximately 500 years (Moore and Dymond, 1991), it accounts for between 1 and 2% of all sinks. Thus, its inclusion in our computations would increase the source intensity necessary to maintain global balance. Contrary to radioactivity, scavenging is highly heterogeneous, most intense where primary productivity and particle concentrations are highest. Fluxes from the high latitudes of the North Atlantic are

thus potentially more underestimated than fluxes in other regions, since they are areas of intense biological activity during spring blooms. As the actual total lifetime of ^{228}Ra is overestimated when scavenging is not taken into account, the gradient between coast and open ocean could be too low. However, as the horizontal mixing timescale of the ocean is a few decades, the relative overestimation of open ocean concentrations is less than 10%.

The contribution of rivers to radium fluxes is considered when estimating the SGD, but only at a basin-wide scale. As most riverine ^{228}Ra travels attached to particles and is desorbed in the mixing zone, we have based our computation on the sediment loads of Milliman (2001), which are basin-wide. Although NEMO 3.6 takes rivers into account for their impact on salinity (Madec, 2015), for now no information at the model grid scale is available on their sediment loads. If this information existed, we would have been able to estimate the contribution of rivers, and consequently sediments and SGD, in the ^{228}Ra fluxes for each of the 38 regions. Some local SGD fluxes close to large rivers (Amazon, Congo, Yellow River, etc.) could then appear to be significantly lower than their shares of the total ^{228}Ra fluxes suggest.

The other part of the model is the circulation model. The climatological circulation of NEMO 3.6 was not optimized in this study. However, the residuals after inversion show that some regions are associated with spatially structured residuals. There are good reasons to incriminate the ocean circulation. Because of the low resolution of the model (2°), isopycnal diffusion has been used to parameterize sub-grid processes and mixing (Redi, 1982) with a constant eddy diffusivity of 2000 $m^2\,s^{-1}$. Nevertheless, in very energetic regions, such as the western boundary currents (WBCs; e.g., the Gulf Stream and the Kuroshio), higher eddy diffusivity might be needed to enhance the exchanges with the open ocean, possibly improving the fit with the observations. Furthermore, it is well known that the mean currents are also dependent on this low resolution (impacting for instance the position and intensity of the WBCs). Although it cannot solve all the flaws of the circulation, improvements could thus be brought by an increase of the resolution towards eddy resolving models. However, as 100 years of simulation are needed at a global scale for each source region, this would be computationally expensive.

Other sources of errors are the four statistical assumptions on the errors: errors are assumed to have zero expectation, no correlation, a normal distribution, and variances depending on the concentrations in a way specific to each cost function. Systematic biases on data or model are not corrected by least-squares algorithms. They increase or decrease values without leaving clues. However, the model conserves mass: the quantity of radium present in the ocean from each model tracer is precisely known and if concentration is too high at some place, it will be too low elsewhere. As for the measurements, their uncertainty is generally around 10% or lower, and cruises take them independently from each other, making the assumption of zero expectation on the observational errors reasonable. The second assumption is the absence of prior correlation. If prior uncertainties of neighboring

data are correlated, it means that the errors are likely to be of the same sign whatever the solution, and that multiplying measurements in this area does not multiply information proportionally. Where measurements are dense, with residuals far from the expected white noise, for instance in the North Atlantic, there may be correlation and uncertainties may be underestimated. The last assumptions are about the structure of variance. We have shown that logarithmic residuals were almost normally distributed and independent from concentrations (see Sect. 3.2), justifying the choice of $C_{\log}$ as a cost function. C_{ols} leads to higher uncertainties, especially for small sources, and C_{prp} to systematic underestimation, but both are useful for comparison, in order to identify regions where physical assumptions are inaccurate (see Sect. 3.1).

5.2.4.3 What new data would be most useful ?

Observations are not evenly distributed. Some coastal regions cannot be constrained properly because ^{228}Ra data are lacking. Improving the coverage would increase the quality of the inversion in two ways: it would reduce the uncertainties and make it possible to divide wide regions into smaller regions as long as they have distinct footprints. For instance, the Philippines, Papua, or the Gulf of Guinea, whose footprints are very different from the Indonesian seas and the southwestern coast of Africa, could be considered as independent regions. More samples in the Indian Ocean, the South Atlantic (south of 30° S), the Southern Ocean, and the western equatorial Pacific are priorities. All these regions will be sampled by upcoming GEOTRACES cruises shown in Fig. 9. At the same time, deep samples will be taken outside of the Atlantic, enabling a more comprehensive global inversion with extra source regions at greater depths. This would improve our knowledge of the contribution of deeper sediments.

Most direct submarine groundwater discharge measurements have been performed in developed countries, with a focus on the North Atlantic and the Mediterranean Sea (Taniguchi et al., 2002). At the same time, measurements are completely lacking over large regions. More SGD studies in areas where they are potentially the highest, namely the Bay of Bengal, the Indonesian seas and the China seas, would produce more representative estimates of the ^{228}Ra content of SGD around the world and direct estimates of local SGD magnitude to be compared with regional inversion results. They have begun more recently (Knee and Paytan, 2011) and are still sparse.

Information contained in ^{228}Ra might be completed with ^{226}Ra concentrations, measured during the same campaigns and for this reason available with a similar coverage. Associated with the same source as ^{228}Ra, but with a much longer half-life, 1602 year, ^{226}Ra would constrain deeper sources and would help in assessing the quality of the thermohaline circulation and deep ventilation of the circulation model. However, inverting ^{226}Ra data would require a precise modeling of scavenging, which is not negligible at these

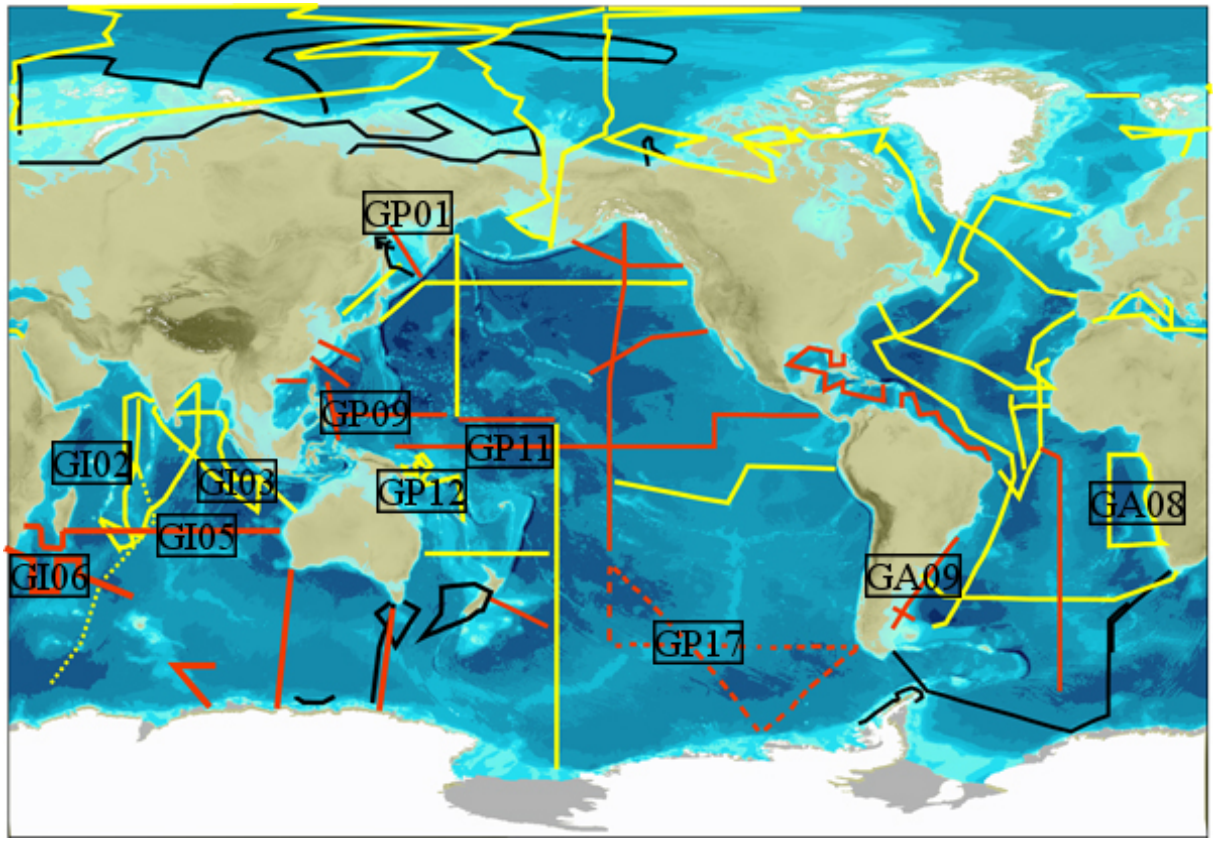

Figure 5.9: Map of GEOTRACES cruises (from http://www.geotraces.org/cruises/cruise-summary). Planned sections are in red, completed sections in yellow, International Polar Year sections in black. Names in rectangles correspond to cruises potentially bringing the largest extra information on ^{228}Ra fluxes because they are performed in places lacking measurements.

longer timescales, as well as a much longer integration duration in order to get steady state distribution.

5.2.5 Conclusions

Based on inverse modeling, we have computed a global ^{228}Ra flux from continental shelves of 8.01–8.49 $\times 10^{23}$ atoms yr^{-1}, with the largest sources in the western Pacific, the western North Atlantic, and the Indian oceans and the smallest sources in the eastern Pacific. The Arctic and Antarctic sources have been estimated for the first time, accounting for 0.43–0.50 and 0.28–0.35 $\times 10^{23}$ atoms yr^{-1} respectively. These precise estimates are obtained by minimizing the squared differences between model and observed concentrations on a logarithmic scale. We think this cost function is more realistic than a linear least-squares one because it assumes that the error standard deviation is proportional to ^{228}Ra concentration, rather than constant, which proves to be more accurate. It is also better than a "proportional" cost function, weighted by the inverse of the observed concentration, which tends to produce underestimations of concentrations and fluxes. Given

the number of available measurements, we were able to constrain 38 regional fluxes. The shelf fluxes produced using these optimal parameters are around 20% lower than previous estimates. In a near future, they will enable us to quantify continental shelf fluxes of trace elements and isotopes to the oceans at any place where nearshore gradients are measured (Charette et al., 2016). The estimated global SGD is far less precise, ranging between 1.3 and 14.7×10^{13} $m^3\,yr^{-1}$, because of the very large uncertainty on the two other sources of ^{228}Ra – i.e., riverine particles and most of all diffusion from bottom sediments, also located on the continental shelf. Only the upper range is compatible with previous estimates. These results mean that all the studies which have used or will use ^{228}Ra to estimate SGD will suffer from a very high uncertainty until diffusion is properly estimated or proven to be negligible. After inversion, we were able to reproduce the basin-scale patterns of ^{228}Ra distribution with nevertheless systematic biases in several regions, especially in the Arctic, and west of the subtropical gyres. Shortcomings in the circulation model are the most probable explanation of these biases (too weak exchanges between continental shelves and open ocean). Extensive regions are lacking observations, mostly in the Southern Hemisphere (Pacific, Indian, and mostly Southern Ocean, as well as western equatorial Pacific Ocean), and better coverage in basins where SGDs are known to be influential and to produce large horizontal gradients is also needed (such as in South Asia). But the main impediment to achieve precise estimates of global Ra SGD fluxes comes from the very poor knowledge of diffusive sedimentary fluxes: without a proper way to separate diffusion and SGD, inversions can compute the total bottom flux but are not able to precisely evaluate these two components.

Code and data availability. The source code of NEMO is available on the NEMO website (http://www.nemo-ocean.eu). Studies providing data are listed in Table S1 in the Supplement. The inversion code and data used in this study can be obtained directly by contacting the authors.

Appendix A: Error statistics

This section describes the way regional ^{228}Ra flux estimates and their error bars are computed. The inverse problem is the following one: using p measurements of oceanic ^{228}Ra concentrations, their n sources must be traced back, by means of a circulation model. The model produces n ^{228}Ra concentration fields, one from each of the source regions. It is run through steady state, the ith field reaching concentration A_i. The model concentration is a linear combination of the latter:

$$[^{228}\mathrm{Ra}]^{\mathrm{mod}} = \sum_{i=1}^{n} A_i x_i.$$

Inversion requires fitting the model concentration to the observations. As the expression of model concentration is linear in terms of the unknowns, the problem can be written

$$\mathbf{A}\boldsymbol{x} = \boldsymbol{b} + \boldsymbol{\eta},$$

where $\boldsymbol{b} \in \mathcal{M}_{p,1}$ is the vector of the p measured radium concentrations, $\boldsymbol{x} \in \mathcal{M}_{n,1}$ is the unknown and the vector of the n source intensities, $\mathbf{A} \in \mathcal{M}_{p,n}$ is the footprint matrix, composed of the A_i at each data point, and $\boldsymbol{\eta} \in \mathcal{M}_{p,1}$ is the vector of residuals, accounting for the misfits, which are inevitable in our over-constrained problem ($p > n$).

We want to minimize the distance between data and model concentrations, summed up in a cost function. The ordinary least-squares cost function we first used is given by

$$C_{\mathrm{ols}}(\boldsymbol{x}) = (\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b})^\top (\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b}).$$

The cost function has to be minimal at the optimal x, called $\boldsymbol{x}_{\mathrm{opt}}$, implying, in the absence of inequality constraints,

$$\boldsymbol{\nabla} C_{\mathrm{ols}}(\boldsymbol{x}_{\mathrm{opt}}) = 2\mathbf{A}^\top(\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b}) = \mathbf{0}.$$

As the n ^{228}Ra concentration fields are independent from each other, $\mathbf{A}^\top\mathbf{A}$ is invertible. Then,

$$\begin{aligned} \boldsymbol{x}_{\mathrm{opt}} &= \mathbf{A}_{\mathrm{inv}}\boldsymbol{b} \\ \mathbf{A}_{\mathrm{inv}} &= (\mathbf{A}^\top\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^\top. \end{aligned} \tag{5.4}$$

$\mathbf{A}_{\mathrm{inv}}$ is the pseudo-inverse of $\mathbf{A}$, transforming the consequences into their most probable causes and justifying the word "inversion". Equation (5.4) corresponds to (2.95) in Wunsch (2006). In practice, fluxes are constrained to be positive. This is managed by just reducing the number of source regions if necessary, without changing the principle of the inversion.

Matrix $\mathbf{H}$ is defined by

$$\mathbf{H} = \mathbf{A}(\mathbf{A}^\top\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^\top = \mathbf{A}\mathbf{A}_{\text{inv}}.$$

As $\mathbf{H}^2 = \mathbf{H}^\top = \mathbf{H}$, $\mathbf{H}$ is an orthogonal projector on a subspace of dimension n. As $\mathbf{A}\boldsymbol{x}_{\text{opt}} = \mathbf{H}\boldsymbol{b}$, the model concentration is the projection of the observations on this subspace whereas the vector of residuals is the projection on the complementary subspace. Simple algebraic transformations yield:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}\mathbf{A} &= \mathbf{A}(\mathbf{A}^\top\mathbf{A})^{-\mathbf{1}}\mathbf{A}^\top\mathbf{A} = \mathbf{A} \\
\mathbf{A}_{\text{inv}}\mathbf{A} &= (\mathbf{A}^\top\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^\top\mathbf{A} = \mathbf{I}_n \\
\mathbf{A}_{\text{inv}}\mathbf{A}_{\text{inv}}^\top &= (\mathbf{A}^\top\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^\top\mathbf{A}(\mathbf{A}^\top\mathbf{A})^{-1} = (\mathbf{A}^\top\mathbf{A})^{-1}.
\end{aligned} \tag{5.5}$$

Uncertainties on $\boldsymbol{x}$ resulting from uncertainties on data ($\boldsymbol{b}$) and model ($\mathbf{A}$) must now be evaluated. By principle of the ordinary least-squares cost function, the error covariance of $(\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b})$ is considered to be a constant diagonal matrix:

$$\langle(\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b})(\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b})^\top\rangle = \sigma^2\mathbf{I}_p.$$

The posterior covariance matrix of $\boldsymbol{x}$ is

$$\begin{aligned}
\mathbf{V}_{xx} &= \langle(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_{\text{opt}})(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_{\text{opt}})^\top\rangle \\
&= \langle(\mathbf{A}_{\text{inv}}\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \mathbf{A}_{\text{inv}}\boldsymbol{b})(\mathbf{A}_{\text{inv}}\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \mathbf{A}_{\text{inv}}\boldsymbol{b})^\top\rangle \\
&= \mathbf{A}_{\text{inv}}\langle(\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b})(\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b})^\top\rangle\mathbf{A}_{\text{inv}}^\top \\
&= \sigma^2\mathbf{A}_{\text{inv}}\mathbf{A}_{\text{inv}}^\top.
\end{aligned} \tag{5.6}$$

Equation (A3) corresponds to (2.102) in Wunsch (2006).

σ^2 is related to the root mean square of residuals v_η the following way:

$$\begin{aligned}
v_\eta &= \langle(\mathbf{A}\boldsymbol{x}_{\text{opt}} - \boldsymbol{b})^\top(\mathbf{A}\boldsymbol{x}_{\text{opt}} - \boldsymbol{b})\rangle \\
&= \langle(\mathbf{H}\boldsymbol{b} - \boldsymbol{b})^\top(\mathbf{H}\boldsymbol{b} - \boldsymbol{b})\rangle \\
&= \langle((\mathbf{I}_p - \mathbf{H})(\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b}) + (\mathbf{H}\mathbf{A} - \mathbf{A})\boldsymbol{x})^\top((\mathbf{I}_p - \mathbf{H})(\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b}) + (\mathbf{H}\mathbf{A} - \mathbf{A})\boldsymbol{x})\rangle \\
&= \langle(\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b})^\top(\mathbf{I}_p - \mathbf{H})(\mathbf{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b})\rangle \\
&= \sigma^2\frac{p-n}{p}.
\end{aligned} \tag{5.7}$$

Then, using Eqs. (A5.5), (A5.6) and (A5.7), we can compute $\mathbf{V}_{xx}$:

$$\mathbf{V}_{xx} = \frac{p}{p-n}v_\eta(\mathbf{A}^\top\mathbf{A})^{-1}. \tag{5.8}$$

The diagonal terms of $\mathbf{V}_{xx}$ are the squared uncertainties on $\boldsymbol{x}$ whereas the other terms are covariances, indicating source regions with similar footprints.

The result can be extended to cases where the cost function is weighted, such as the proportional least-squares inversion, by just normalizing matrix $\mathbf{A}$ and vector $\boldsymbol{b}$. Extension to logarithmic inversion is done by linearizing $\log(\mathbf{A}\boldsymbol{x}) - \log(\boldsymbol{b})$ to $\mathbf{F}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{\beta}$ with $\boldsymbol{\beta} = \log(\boldsymbol{b}) + \mathbf{F}\boldsymbol{x}_{\text{opt}} - \log(\mathbf{A}\boldsymbol{x}_{\text{opt}})$, assuming a small error.

Supplement

Table 5.7: Global list of ^{228}Ra data sources. Sources not previously used are in bold

Location	Reference
Atlantic ocean	*Broecker et al. (1973)*
	Moore (1981)
	Reid and Sackett (1982)
	Key et al. (1985)
	Moore (1987)
	Moore and Todd (1993)
	Moore and Shaw (1998)
	Nozaki et al. (1998)
	Rasmussen (2003)
	Moore (2006)
	Charette et al. (2007)
	Moore (2007)
	van Beek et al. (2007)
	Moore and de Oliveira (2008)
	Moore et al. (2008)
	van Beek et al. (2009)
	Schmidt et al. (2011)
	Smoak et al. (2012)
	Charette et al. (2015)
	Rodellas et al. (2015)
	TTO [1981-1989]
North Pacific Ocean	*Moore (1969)*
	Broecker et al. (1973)
	Kaufman et al. (1973)
	Knauss et al. (1978)
	Okubo (1980)
	Yamada and Nozaki (1986)
	Nozaki et al. (1990)
	Ku et al. (1995)
	Luo et al. (1995)
	Yeh and Chung (1997)
	Huh and Ku (1998)
	Nozaki et al. (1998)
	Nozaki and Yamamoto (2001)
	Cai et al. (2002)
	Kim et al. (2005)

	Kawakami and Kusakabe (2008)
	Chen et al. (2010)
	Liu et al. (2012)
	Su et al. (2013)
	Lee et al. (2014)
	Moore et al. [unpublished]
	van Beek et al. [unpublished]
South Pacific Ocean	*Moore (1969)*
	Broecker et al. (1973)
	Kaufman et al. (1973)
	Knauss et al. (1978)
	Ku et al. (1995)
	Luo et al. (1995)
	Charette et al. [unpublished]
	Moore et al. [unpublished]
	GEOTRACES GP16 [unpublished]
Indian Ocean	*Moore (1969)*
	Broecker et al. (1973)
	Kaufman et al. (1973)
	Moore (1997)
	Nozaki et al. (1998)
	Nozaki and Yamamoto (2001)
	Rengarajan et al. (2002)
	Loveless et al. (2008)
	Koch-Larrouy et al. (2015)
	Moore et al. [unpublished]
Arctic Ocean	*Broecker et al. (1973)*
	Kaufman et al. (1973)
	Rutgers van der Loeff et al. (1995)
	Rutgers van der Loeff et al. (2003)
	Smith et al. (2003)
	Kadko and Muench (2005)
	Rutgers van der Loeff et al. (2012)
Southern Ocean	*Kaufman et al. (1973)*
	Hanfland (2002)
	van Beek et al. (2008)
	Dulaiova et al. (2009)
	Annett et al. (2013)
	Sanial et al. (2014)
	Sanial et al. (2015)
	Charette et al. [unpublished]

Chapitre 6

Pompe biologique du carbone et thorium 234

6.1 La pompe biologique du carbone (PBC) 127
6.1.1 Définition 127
6.1.2 Quelques méthodes d'estimation 131
6.2 Méthodes fondées sur le thorium 135
6.2.1 Estimations des flux de carbone 135
6.2.1.1 Modèle à un réservoir et export 135
6.2.1.2 Modèles à plusieurs réservoirs et dynamique particulaire . 139
6.2.2 Estimations des coefficients de partage 143
6.2.2.1 Définition 143
6.2.2.2 Mesures en laboratoire 146
6.2.2.3 Mesures in-situ 147
6.2.3 La modélisation inverse 3D du ^{234}Th à l'échelle mondiale : pour quoi faire ? 149

Le thorium est un élément non-conservatif : il participe à certaines réactions chimiques de l'océan. Du fait de sa très faible solubilité dans l'eau de mer, il est adsorbé par les particules et exporté vers le fond lorsque ces dernières coulent, réduisant d'autant sa concentration. Sa distribution spatiale et temporelle contient donc une information sur la dynamique des particules. Quatre isotopes de thorium sont utilisés en océanographie : le ^{234}Th, le ^{232}Th, le ^{230}Th et le ^{228}Th. Ils sont supposés réagir tous de la même manière avec les particules mais diffèrent par leur demi-vie et par leurs sources. Le ^{234}Th présente un intérêt particulier car sa source, la désintégration de l'uranium 238, est très bien connue, et sa demi-vie, 24,1 jours, est comparable au temps de résidence du thorium dans la couche de surface. Il constitue donc un proxy idéal d'un processus important pour le climat et bon nombre de cycles biogéochimiques : la pompe biologique du carbone.

Dans ce chapitre, nous expliquerons le concept de pompe biologique du carbone et la raison pour laquelle elle est souvent estimée à partir du ^{234}Th. Les interactions entre le thorium et les particules ainsi que la manière dont elles sont utilisées pour contraindre la dynamique des particules en général et la pompe biologique du carbone en particulier seront détaillées. Ceci permettra de replacer le modèle inverse de ^{234}Th construit au cours de cette thèse dans son contexte et d'expliquer son intérêt.

6.1 La pompe biologique du carbone (PBC)

6.1.1 Définition

Le cycle du carbone joue un rôle très important pour les organismes vivants, qui en consomment, et pour le climat, qui est en partie déterminé par la concentration de l'atmosphère en dioxyde de carbone (CO_2) (Stocker et al., 2013). La concentration de l'atmosphère en CO_2 est contrôlée par les échanges de carbone avec les autres réservoirs, comme le sol, le sous-sol (notamment les roches carbonatées et les hydrocarbures), la biomasse et l'océan (Fig 6.1). L'océan contient de 40 à 50 fois plus de carbone que l'atmosphère, essentiellement sous forme de dioxyde de carbone dissout, d'ions hydrogénocarbonate et d'ions carbonate, trois espèces chimiques collectivement appelées « carbone inorganique dissout » ou « DIC » (Dissolved Inorganic Carbon). Une petite modification de la concentration de l'océan en DIC peut donc modifier très fortement la concentration de l'atmosphère en (CO_2). On estime ainsi que l'océan a pu absorber un quart du CO_2 émis par les activités humaines depuis le début de l'ère industrielle (Orr et al., 2001). Il suffit de quelques années pour que la concentration de DIC dans l'océan de surface et la concentration de (CO_2) dans l'atmosphère s'équilibrent. Mais c'est de loin l'océan profond qui a les plus grandes capacités de stockage du fait de son très grand volume. La concentration en DIC y est plus élevée qu'en surface. On appelle « pompes du carbone » les processus qui contrôlent ce surplus. Les pompes du carbone piègent des milliers de gigatonnes de carbone (GtC) à l'écart de l'océan de surface, de la biosphère

terrestre et de l'atmosphère, soit plus que la quantité de carbone de l'atmosphère. Elles jouent donc un rôle essentiel dans le cycle du carbone.

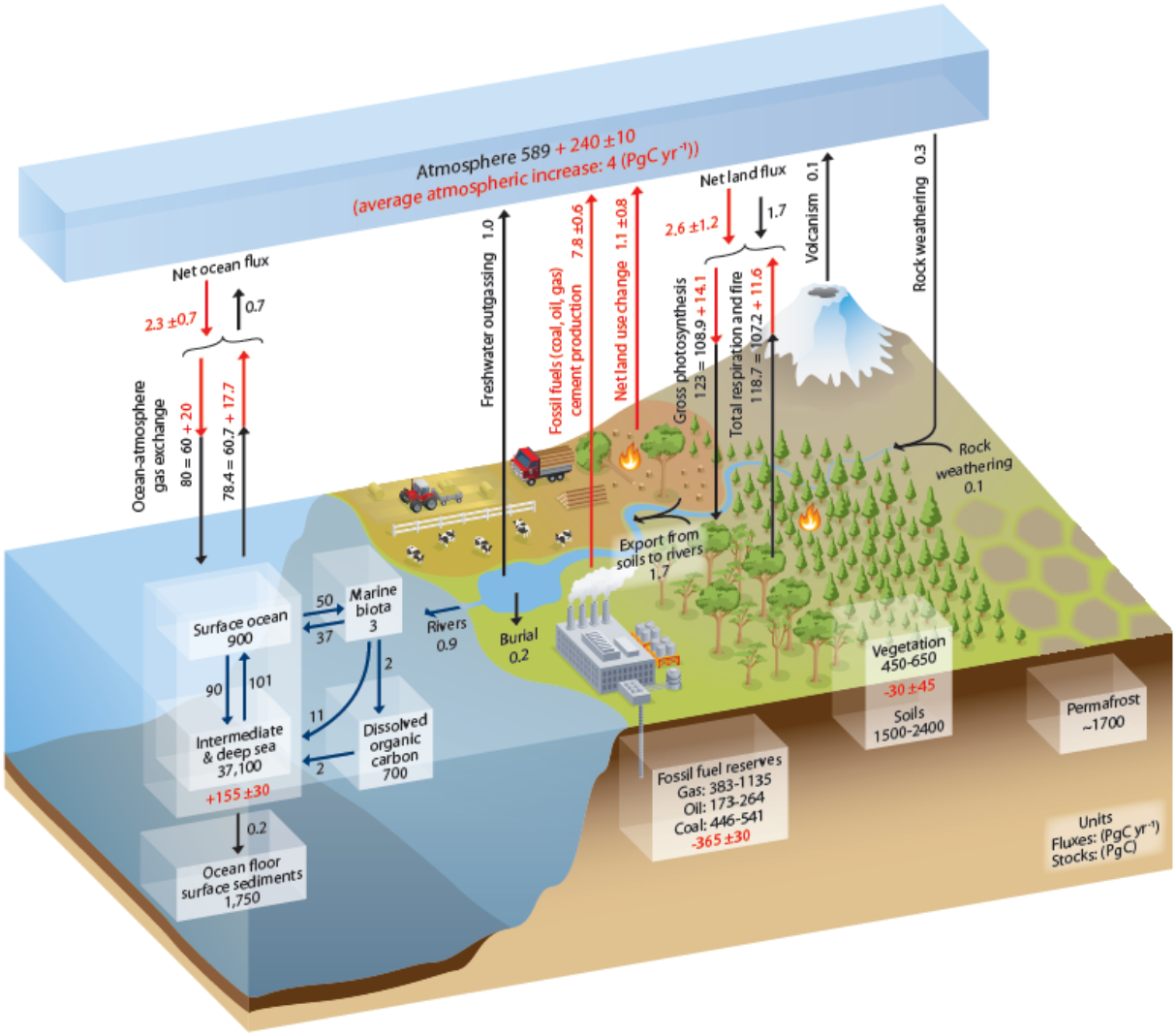

Figure 6.1: Schéma du cycle du carbone (Stocker et al., 2013). Les perturbations de flux dues aux activités humaines sont en rouge.

On distingue deux pompes du carbone. L'une d'elle est contrôlée uniquement par des processus physiques, tandis que l'autre a pour origine l'activité des microorganismes marins. Le CO_2, comme tous les gaz, est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude. En particulier, les eaux de l'Atlantique Nord et de l'océan Austral sont plus riches en CO_2 que la moyenne des eaux de surface. Or ce sont ces eaux froides qui plongent et remplissent l'océan profond, ce qui contribue à la présence de plus fortes concentrations en DIC en profondeur qu'en surface. Ce processus, appelé « pompe par solubilité », expliquerait environ 30 à 40% du gradient vertical de DIC (Toggweiler et al., 2003; Schmittner et al., 2007). Les 60 à 70% restants seraient dus à la « pompe biologique du carbone » (PBC). La PBC, étudiée depuis la fin des années 1970 (Eppley and Peterson, 1979), est le flux de carbone de la surface vers l'océan profond dû à l'activité biologique. On estime que

ce flux est composé de particules détritiques (Volk and Hoffert, 1985), mais aussi, pour environ 20%, de carbone organique dissout (Hansell and Carlson, 1998), et pour 10 à 50% de la migration verticale d'organismes qui se nourrissent en surface mais excrètent en profondeur (Bianchi et al., 2013). La PBC exporte en profondeur la matière organique produite dans les eaux superficielles par tous les êtres vivants : c'est la pompe des tissus mous, la plus importante. Elle exporte aussi des particules de carbone inorganique (surtout du carbonate de calcium) produites par certains organismes marins comme les coccolithophores et les foraminifères : c'est la pompe des carbonates. La PBC se déroule conceptuellement en trois étapes (Fig 6.2).

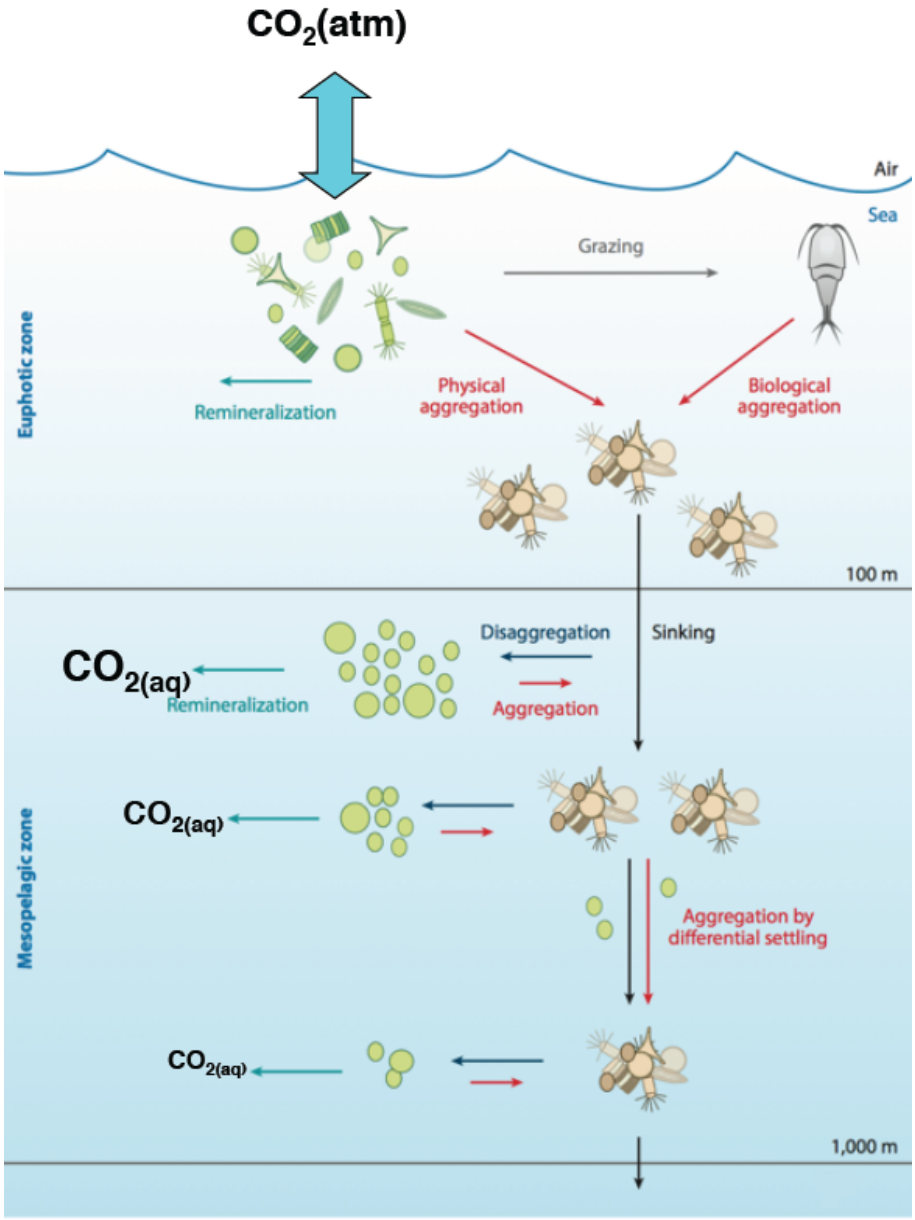

Figure 6.2: Schéma de la pompe biologique du carbone (Lam and Marchal, 2015)

La première étape consiste à transférer des atomes de carbone du DIC vers des espèces chimiques organiques : c'est la « production primaire » (PP). On distingue deux formes de PP : la production primaire brute ou GPP (Gross Primary Production) est la quantité totale de matière organique produite, tandis que la production primaire nette ou NPP (Net Primary Production) est égale à la GPP moins la respiration par les producteurs primaires. La NPP est fondamentale pour les écosystèmes marins car elle peut être consommée par des producteurs secondaires pour fabriquer leur propre matière organique. Les principaux producteurs primaires sont les végétaux, qui produisent leur matière organique et du dioxygène par photosynthèse, à partir d'eau et de dioxyde de carbone, en utilisant l'énergie lumineuse. Dans l'océan, la photosynthèse est essentiellement l'œuvre du phytoplancton (algues unicellulaires) et ne peut avoir lieu que dans la couche dite « euphotique » où la lumière du Soleil pénètre en assez grande quantité. Une partie des particules carbonatées est aussi produite dans cette couche. L'épaisseur de la couche euphotique dépend de la transparence du milieu. Elle est souvent de l'ordre de 100 m dans l'océan ouvert. Depuis les années 1950, on sait estimer la production primaire locale en fournissant du carbone 14 au phytoplancton et en mesurant son assimilation par photosynthèse (Steemann Nielsen, 1952). Aujourd'hui, des modèles utilisant les données satellitaires ou un modèle de circulation générale sont utilisés pour extrapoler les mesures locales et produisent des estimations de la NPP annuelle mondiale de l'océan de l'ordre de 40 et 70 gigatonnes de carbone (GtC) (Carr et al., 2006), soit le même ordre de grandeur que la NPP par la végétation terrestre (Field et al., 1998).

La deuxième étape de la PBC est l'export du carbone organique et des carbonates sous la couche euphotique. Les écosystèmes marins produisent en permanence des particules (cellules mortes, agrégats, pelotes fécales ...) qui, plus denses que l'eau, coulent. Leur vitesse de chute est d'autant plus rapide qu'elles sont de grande taille, conformément à la loi de Stokes. Ainsi, d'après McCave (1975), les particules sphériques de 350 µm de diamètre coulent d'environ 100 m par jour, tandis que celles de 3 µm de diamètre coulent plutôt de 10 cm par jour, soit 1000 fois moins vite. Cette dépendance est très forte mais n'explique pas entièrement la vitesse de chute. Cette dernière dépend aussi de la forme des particules et de leur nature chimique : ainsi une particule riche en minéraux de ballast comme le carbonate de calcium ou la silice coulera plus vite qu'une particule composée uniquement de matière organique. En conséquence, la majorité de l'export se fait sous forme de particules de grandes taille ou riches en minéraux, tandis que les petites particules doivent former des agrégats pour pouvoir couler. La majorité de la matière organique ne coule pas assez vite pour atteindre la profondeur de 100 m et est reminéralisée près de la surface : le zooplancton et les bactéries la consomment et reconstituent ainsi des espèces minérales, dont le dioxyde de carbone. Cette matière reste donc dans la couche euphotique et peut entrer dans un nouveau cycle. La matière organique exportée sous la couche euphotique est elle aussi reminéralisée mais elle n'est pas disponible immédiatement pour un autre cycle. La quantité de carbone exportée à l'échelle mondiale est connue avec une

précision assez faible. Elle est estimée selon les études entre 5 GtC (Henson et al., 2011) et 12 GtC (Laws et al., 2000) par an, soit entre 10% et 25% de la production primaire marine. On dit que l' « efficacité » de la PBC est comprise entre 10% et 25%. Cette proportion est généralement plus élevée aux hautes qu'aux basses latitudes (Fig 6.3).

La troisième et dernière étape de la PBC est le stockage du carbone en profondeur. Plus la reminéralisation et la dissolution des particules sont lentes, plus le carbone atteint des profondeurs importantes et plus il est piégé pendant une longue durée avant que la circulation ne lui permette de remonter vers les eaux superficielles. Dans certains bassins, il est possible de piéger le carbone jusqu'à 1500 ans s'il atteint le fond (DeVries and Primeau, 2011), mais la durée moyenne de stockage du carbone d'origine biologique sous la couche euphotique est plutôt de l'ordre de quelques centaines d'années (DeVries et al., 2012). Plus le carbone est piégé pour une longue durée, à flux égal, plus le gradient vertical créé par la PBC est grand et plus la quantité de carbone piégée sera importante à l'état stationnaire.

Comme le phytoplancton n'est pas limité par le DIC, relativement abondant dans l'eau de mer, on considère généralement que l'augmentation de la concentration atmosphérique en CO_2 depuis le début de l'ère industrielle a eu peu d'impact sur la PBC jusqu'à présent et que seule la pompe par solubilité a été affectée. À l'avenir cependant, le réchauffement climatique pourrait perturber la PBC, par exemple en stratifiant davantage les océans et en accélérant la consommation de carbone organique par respiration (Wohlers et al., 2009).

6.1.2 Quelques méthodes d'estimation

Il existe plusieurs méthodes pour estimer l'intensité de la pompe biologique du carbone, localement ou à l'échelle mondiale. La plus simple consiste à mesurer directement le flux descendant de particules au moyen d'un piège à particules. Cette méthode est couramment employée pour estimer le flux vertical de carbone à plus de 1000 m de profondeur (Scholten et al., 2001; Honjo et al., 2008). Cependant, elle est difficile à appliquer près de la surface car elle y souffre de trois biais importants (Lampitt et al., 2008). Le premier biais est de nature hydrodynamique : les pièges à particules perturbent le courant autour d'eux. Dans l'océan de surface, cette perturbation peut être plus importante que la vitesse de chute des particules. Le deuxième biais est de nature biologique : le zooplancton est attiré par les pièges à particules et peut modifier leur contenu en s'y alimentant ou en les contaminant par des carcasses, des excréments et des mues. Enfin, les particules piégées aux faibles profondeurs subissent une dissolution substantielle. Outre ces biais, les mesures directes sont localisées dans le temps et dans l'espace. Or la pompe biologique est très variable, ce qui rend difficile toute estimation de sa moyenne globale à partir de mesures locales.

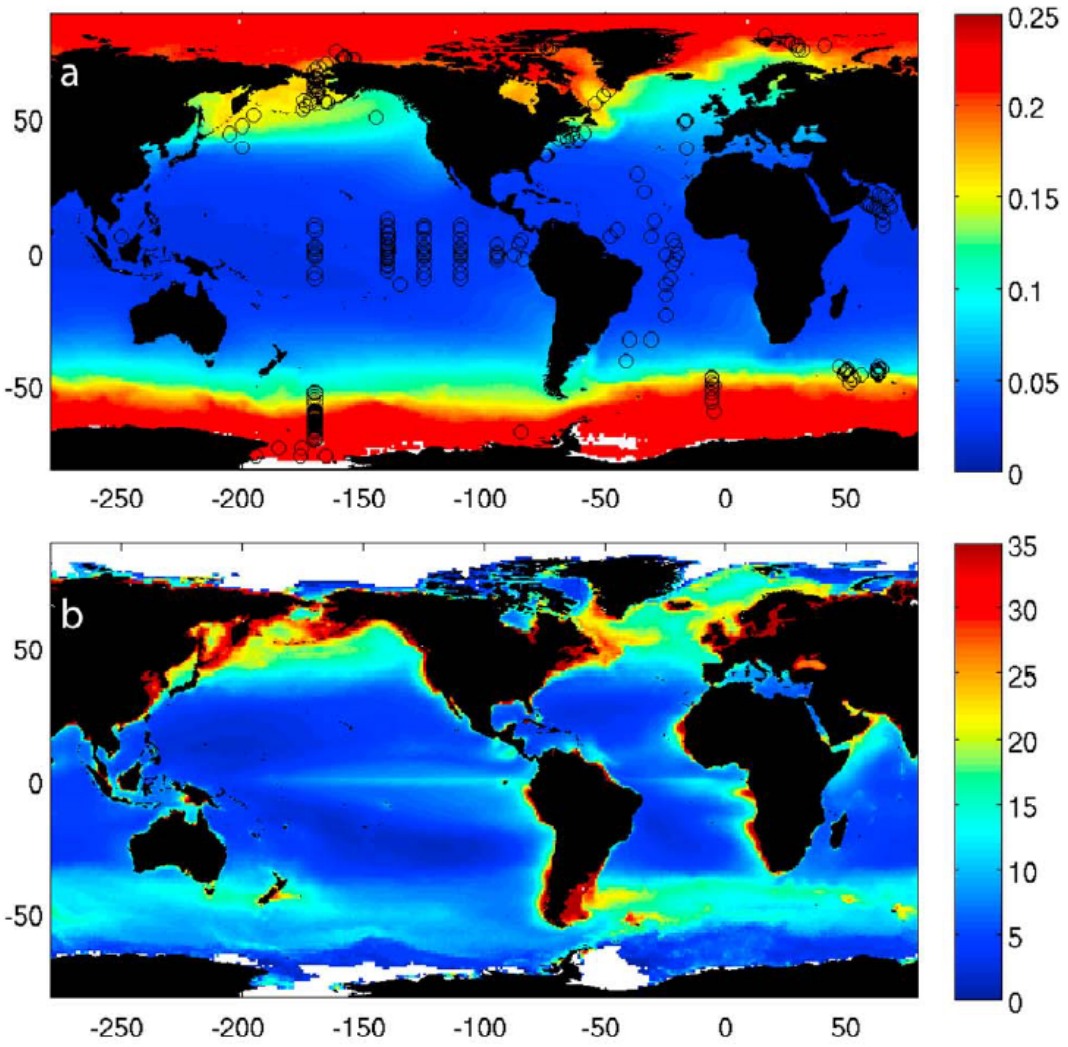

Figure 6.3: (a) Efficacité d'export d'après le modèle de Henson et al. (2011). Les cercles représentent les mesures de ^{234}Th utilisées. (b) Moyenne annuelle d'export de carbone d'après le même modèle (en $\mathrm{gC\,m^{-2}\,a^{-1}}$).

L'export de carbone en-dessous de la couche euphotique a bien plus souvent été estimé par des méthodes indirectes, fondées sur des bilans de traceurs chimiques dissouts, car celles-ci présentent de nombreux avantages. En particulier, les traceurs contiennent une information moyennée sur un certain intervalle de temps et d'espace, accessible en une unique mesure ponctuelle. Les méthodes indirectes les plus courantes sont fondées sur le cycle de l'azote et l'activité du ^{234}Th.

Le cycle de l'azote a souvent été utilisé car il permet de faire la distinction entre deux types de production primaire : la production nouvelle et la production régénérée (Dugdale and Goering, 1967). Le phytoplancton assimile des nutriments pour produire sa matière organique. Lorsque la matière organique est dégradée, les nutriments sont reconstitués et peuvent entrer dans un nouveau cycle en étant à nouveau consommés. On appelle « production régénérée » la production primaire à partir de nutriments recyclés directement dans la couche euphotique où vit le phytoplancton, et « production

nouvelle » celle qui utilise des nutriments d'une autre origine, comme l'océan profond, l'atmosphère ou les continents. L'azote est un nutriment qui présente la particularité d'être assimilable sous plusieurs formes chimiques d'origines différentes (Fig 6.4). Dans l'océan de surface, le recyclage de l'azote produit de l'ammonium et des molécules organiques simples sources d'azote, comme l'urée et les acides aminés. Ces nutriments alimentent la production régénérée. En-dessous de la couche euphotique, la matière organique est reminéralisée en ammonium, puis cet ammonium est oxydé en nitrate par un processus appelé « nitrification » avant de remonter en surface. D'autres sources d'azote existent, comme les nitrates des eaux souterraines ou la fixation du diazote de l'atmosphère par certains organismes. La fixation est aujourd'hui estimée à 140 TgN par an (Voss et al., 2013), ce qui correspond environ à 0,9 GtC par an (en supposant un rapport C:N de 122:16 pour la production régénérée). Souvent, la production nouvelle a été reliée exclusivement aux nitrates émanant de l'océan profond et les autres sources ont été négligées. Dans ce cas, à l'état stationnaire et dans une région assez grande pour négliger le transport latéral, chaque atome d'azote qui remonte des profondeurs sous forme d'ion nitrate doit être compensé par la chute d'un atome d'azote sous la couche euphotique. Si le rapport C:N des particules est connu, il est alors possible de déduire le flux d'export de carbone de la consommation d'ions nitrate dans la couche euphotique. En utilisant un isotope lourd d'azote, l'azote 15, pour calculer la vitesse d'absorption des différentes formes d'azote (Neess et al., 1962; Dugdale and Goering, 1967), on peut estimer la production exportée (Eppley and Peterson, 1979; Wilkerson et al., 1987; Sanders et al., 2005). En s'appuyant sur des dizaines d'études de ce type et en extrapolant à l'aide de données satellitaires, Laws et al. (2000) ont estimé que l'export de carbone organique était de 12 GtC par an. Mais on sait aujourd'hui que cette méthode souffre d'un biais très important : la nitrification n'a pas seulement lieu en-dessous de la couche euphotique. La moitié des ions nitrate seraient même produits dans l'océan de surface (Yool et al., 2007). Ce biais conduit à une surestimation de la pompe biologique, car une partie de la production régénérée est identifiée à tort comme nouvelle.

Le ^{234}Th fournit une approche alternative qui permet d'éviter ce biais. L'existence d'un déficit de ^{234}Th comparé à l'^{238}U dans les couches supérieures de l'océan est connue depuis 1967 (Bhat et al., 1969). Ce déficit signifie que la désintégration radioactive du ^{234}Th ne compense pas sa production : il existe donc un autre puits. Le thorium, insoluble dans l'eau, est adsorbé par les particules, nombreuses dans la couche euphotique, et sédimente avec elles. Il est donc très lié à la PBC. On peut estimer le flux d'export de carbone à une profondeur z à partir du déficit de ^{234}Th de la surface jusqu'à z et du rapport C:^{234}Th des particules, comme nous le montrerons par le calcul dans la section suivante. L'écart entre le flux de carbone déduit du déficit et celui collecté par les pièges à particules permet même de déterminer l'efficacité de ces derniers et le facteur de correction à leur appliquer. Matsumoto (1975) a mesuré que l'activité médiane en ^{234}Th dans les 200 premiers mètres du Pacifique Nord était égale à 80% de l'activité de l'^{238}U et en a déduit que le temps de

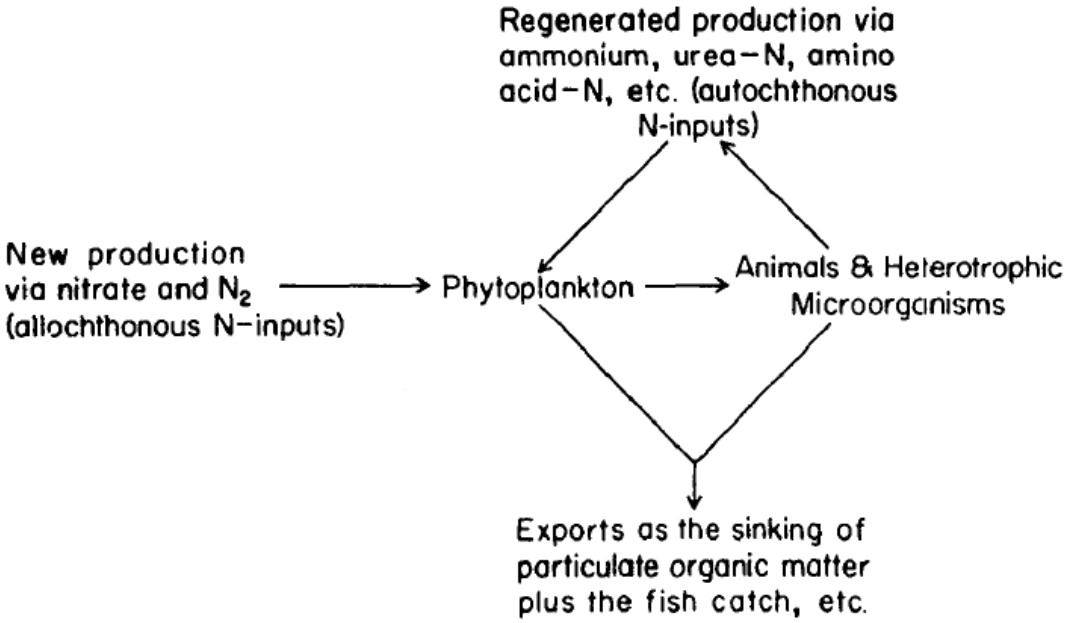

Figure 6.4: Schéma du cycle de l'azote dans l'océan de surface (Eppley and Peterson, 1979)

résidence moyen du ^{234}Th vis-à-vis du lessivage par les particules (« scavenging ») était de 0,38 ans. Cela rend ce traceur particulièrement adapté pour étudier l'export de carbone dans cette partie de l'océan. En revanche, le ^{234}Th semble contenir peu d'information sur l'océan profond, où les particules sont bien plus rares, le temps de résidence du thorium plus élevé, et l'activité en ^{234}Th plus proche de l'équilibre séculaire. En utilisant la méthode du ^{234}Th, Henson et al. (2011) a calculé que le flux d'export de carbone à 100 m de profondeur était de 5 GtC par an. La dynamique des particules ne se limite pas au seul flux d'export de carbone à la base de la couche euphotique. Comme nous le verrons, le ^{234}Th permet de calculer le flux d'export à n'importe quelle profondeur et certains taux de la dynamique particulaire. Mais cette méthode a ses propres limites. Elle ne prend pas en compte l'export sous forme de carbone organique dissout. Elle nécessite de déterminer le rapport C:^{234}Th des particules, ce qui, comme nous le verrons dans la section suivante, est une tâche difficile. Elle partage par ailleurs deux défauts avec les autres méthodes indirectes : elle tend à négliger (i) les variations dans le temps des flux étudiés et (ii) l'effet du transport par advection et diffusion.

D'autres méthodes indirectes existent, mais elles sont plus rares. Il est par exemple possible de calculer le flux d'export de carbone à partir du taux d'utilisation de l'oxygène en-dessous de la couche euphotique, si la vitesse de ventilation de la masse d'eau étudiée est connue (Jenkins, 1982).

6.2 Méthodes fondées sur le thorium

6.2.1 Estimations des flux de carbone

6.2.1.1 Modèle à un réservoir et export

La méthode la plus simple et la plus répandue pour exploiter l'information contenue dans les mesures de ^{234}Th est le modèle à un réservoir, nommé ainsi parce qu'il considère uniquement l'activité volumique totale en ^{234}Th, sans faire de distinction entre la phase dissoute et la phase particulaire. Le modèle à un réservoir, utilisé par des dizaines d'études depuis les années 1980 (Murray et al., 1989), permet d'estimer une seule quantité : le flux d'export de carbone particulaire , souvent exprimé en milligramme de carbone par mètre carré et par jour ($\mathrm{mgC\,m^{-2}\,j^{-1}}$) (Le Moigne et al., 2013a). Ce modèle nécessite de mesurer le déficit de ^{234}Th par rapport à l'^{238}U et le rapport C:^{234}Th des particules dans une colonne d'eau, puis d'y écrire un bilan de ^{234}Th.

Considérons dans un premier temps un volume infinitésimal d'eau quelconque (de dimensions dx, dy et dz) et écrivons son bilan en ^{234}Th total. Quatre termes peuvent y faire varier l'activité du ^{234}Th : la production par la désintégration de l'^{238}U ($\lambda_{Th}U$), la désintégration radioactive du ^{234}Th ($-\lambda_{Th}Th$), l'export net par les particules (E_{Th}) et le transport (V_{Th}) par advection et diffusion.

$$\frac{\partial Th}{\partial t} = \lambda_{Th}(U - Th) + E_{Th} + V_{Th} \tag{6.1}$$

Notons $F_{Th}(z)$ le flux descendant de ^{234}Th particulaire à la profondeur z. L'export net est la différence entre le flux rentrant par le haut du volume, $F_{Th}(z)dxdy$, et le flux sortant par le bas, $F_{Th}(z+dz)dxdy$. Exprimé par unité de volume, il est égal à :

$$E_{Th} = -\frac{\partial F_{Th}}{\partial z} \tag{6.2}$$

Le transport se compose de six termes : un terme d'advection et un terme de diffusion selon chacune des trois directions de l'espace. Il dépend des vitesses des courants (v_x, v_y, v_z) et des coefficients de diffusion turbulente (K_x, K_y, K_z) :

$$\begin{aligned} V_{Th} = &-\left(v_x\frac{\partial Th}{\partial x} + v_y\frac{\partial Th}{\partial y} + v_z\frac{\partial Th}{\partial z}\right) \\ &+ \frac{\partial}{\partial x}\left(K_x\frac{\partial Th}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(K_y\frac{\partial Th}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(K_z\frac{\partial Th}{\partial z}\right) \end{aligned} \tag{6.3}$$

Intégrons maintenant cette équation sur une colonne d'eau de la surface à une profondeur z_0. Comme le flux en surface est nul ($F_{Th}(0) = 0$), on a :

$$\int_0^{z_0} \frac{\partial Th}{\partial t} dz = \int_0^{z_0} \left(\lambda_{Th}(U - Th) + V_{Th}\right) dz - F_{Th}(z_0) \tag{6.4}$$

L'export à la profondeur z_0 peut ainsi être relié au déficit entre z_0 et la surface :

$$F_{Th}(z_0) = \int_0^{z_0} \left(\lambda_{Th}(U - Th) - \frac{\partial Th}{\partial t} + V_{Th}\right) dz \tag{6.5}$$

$F_{Th}(z_0)$ est le flux d'export de ^{234}Th à la profondeur z_0, qui est souvent prise proche de 100 m. Il est généralement situé entre 0 et 4000 $\mathrm{dpm\,m^{-2}\,j^{-1}}$ (Le Moigne et al., 2013a). $F_{Th}(z_0)$ dépend de beaucoup de variables, dont certaines, comme les coefficients de diffusion turbulente, sont très difficiles à estimer. Dans la plupart des modèles à un réservoir, deux hypothèses fortes sont faites pour simplifier le problème. La première hypothèse est celle d'état stationnaire : l'activité en ^{234}Th est supposée ne pas varier en fonction du temps ($\frac{\partial Th}{\partial t} = 0$). La deuxième consiste à négliger l'advection et la diffusion ($V_{Th} = 0$). Le problème est de ce fait réduit à une seule dimension : la verticale. Le bilan ne contient plus que deux termes qui doivent se compenser : la radioactivité nette, proportionnelle au déficit en ^{234}Th intégré de la surface à la profondeur z_0, et l'export de ^{234}Th en z_0.

$$F_{Th}^{SS,V=0}(z_0) = \int_0^{z_0} \lambda_{Th}(U - Th) dz \tag{6.6}$$

L'hypothèse d'état stationnaire n'est valide que si le flux d'export est approximativement constant. Si le flux d'export augmente, par exemple au début d'une efflorescence de phytoplancton, l'activité en ^{234}Th ne diminue pas instantanément. Les pertes sont alors temporairement trop importantes pour être compensées par la radioactivité nette ($\int_0^{z_0} \lambda_{Th}(U - Th) dz < F_{Th}(z_0)$) et l'activité décroît ($\frac{\partial Th}{\partial t} < 0$), ce qui permet d'atteindre le nouvel équilibre, mais seulement au bout de plusieurs demi-vies du ^{234}Th, c'est-à-dire de plusieurs mois. À l'inverse, lorsque le flux d'export diminue, par exemple en fin d'efflorescence, l'activité doit croître ($\frac{\partial Th}{\partial t} > 0$). Pendant le temps d'ajustement, le déficit peut être complètement déconnecté de l'export. La figure 6.5 (Martin et al., 2011) en est un exemple : elle montre l'établissement d'un déficit important de ^{234}Th en seulement 6 jours

dans l'Atlantique Nord. Cette durée est bien trop courte pour atteindre l'équilibre. Si on essayait de calculer l'export à 100 m en observant seulement le profil du 13 mai 2008, le résultat serait de l'ordre de 1000 dpm $m^2 j^{-1}$, un flux assez moyen, mais le flux réel doit être environ 5 fois plus élevé pour retirer autant de ^{234}Th de la couche de surface en aussi peu de temps. L'hypothèse d'état stationnaire lisse toutes les variations saisonnières d'autant plus qu'elles sont rapides.

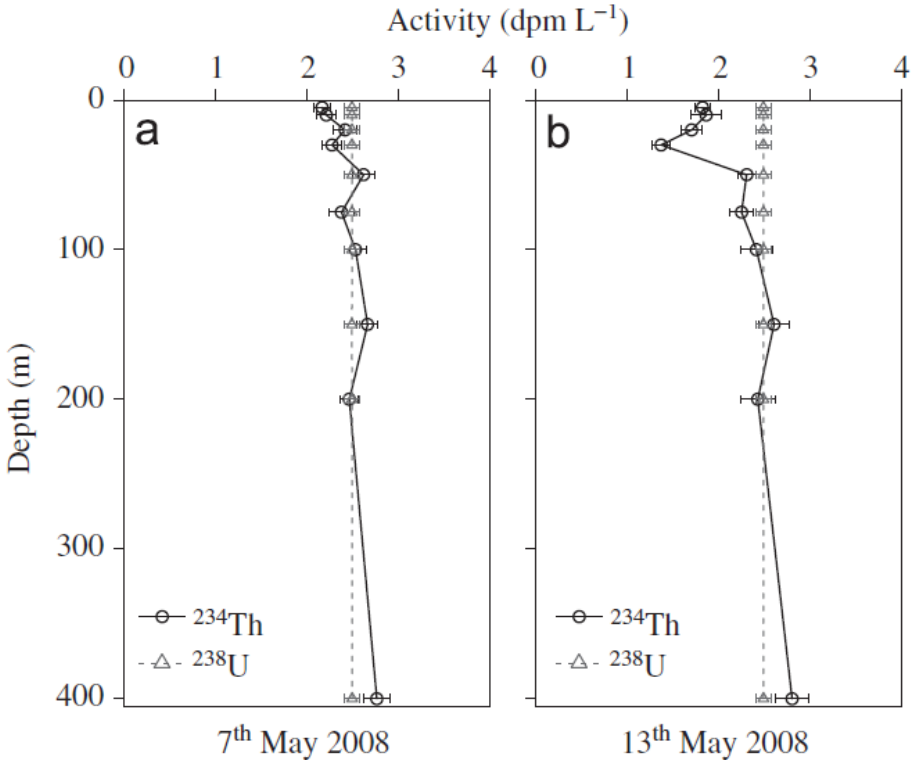

Figure 6.5: Deux profils d'^{238}U et de ^{234}Th pris à proximité d'une même bouée dérivante dans l'Atlantique Nord en mai 2008 lors d'une efflorescence de diatomées (Martin et al., 2011)

Il est possible de relâcher l'hypothèse d'état stationnaire en prenant deux profils séparés de quelques semaines (de 10 jours à deux mois), ce qui permet d'estimer la dérivée temporelle. Le flux non-stationnaire ou NSS (Non-Steady-State) est :

$$F_{Th}^{NSS,V=0}(z_0) = \int_0^{z_0} \left(\lambda_{Th}(U - Th) - \frac{\partial Th}{\partial t} \right) dz \tag{6.7}$$

Cela est rarement fait dans les études, car il faut revenir aux stations ou aux masses d'eau déjà échantillonnées, ce qui est incompatible avec la logistique de la plupart des campagnes océanographiques (Savoye et al., 2006). De plus, il a été montré que le modèle non-stationnaire sans transport causait dans certaines conditions plus d'erreurs que le

modèle stationnaire car il interprétait à tort le transport en provenance de régions plus riches ou plus pauvres en ^{234}Th comme une dérivée temporelle (Resplandy et al., 2012).

L'advection et la diffusion sont également loin d'être négligeables. Ainsi, Buesseler et al. (1995) ont montré que dans le Pacifique, au niveau de l'équateur, la remontée de ^{234}Th profond avec l'upwelling équatorial était aussi importante que la radioactivité nette (Fig 6.6). Négliger l'advection verticale aurait conduit à sous-estimer l'export d'un facteur deux. Pourtant, l'advection verticale n'est prise en compte que dans les régions d'upwelling et les autres composantes du transport sont rarement évaluées aux sites où les mesures de ^{234}Th sont effectuées. Il faudrait idéalement connaître les vitesses, les coefficients de diffusion turbulente et les gradients de ^{234}Th dans les trois dimensions spatiales pour établir un bilan complet du ^{234}Th.

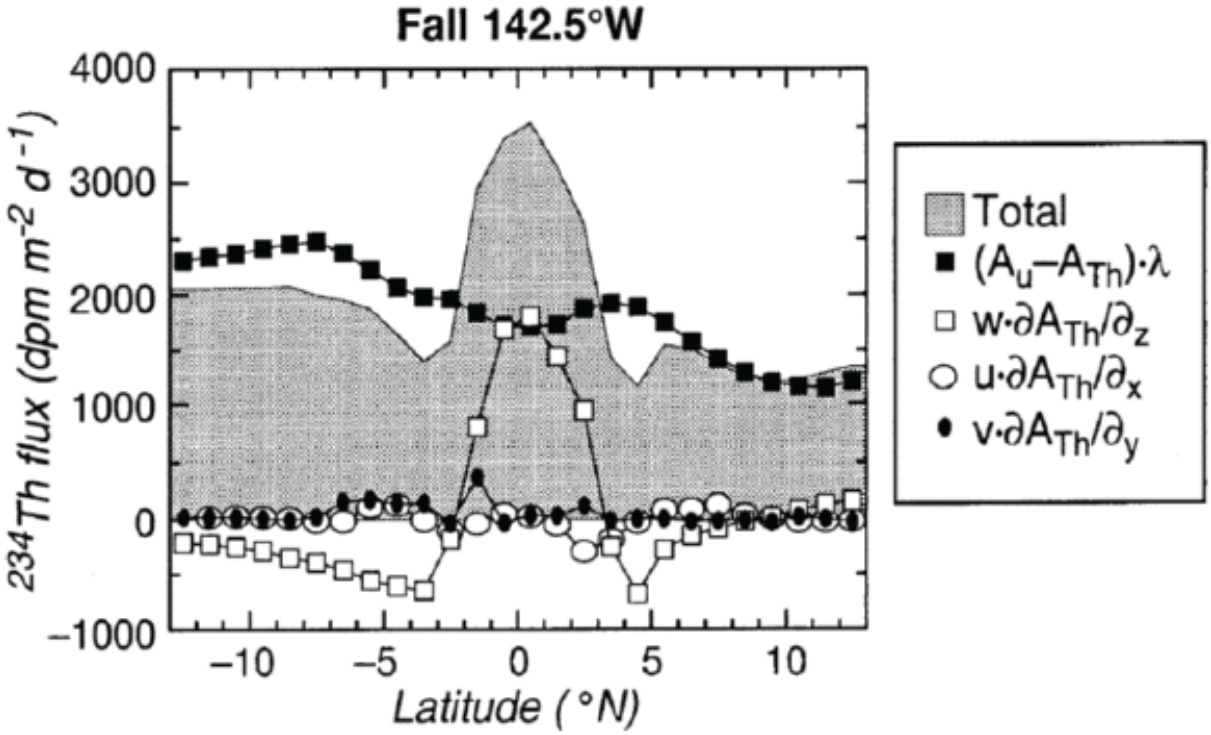

Figure 6.6: Comparaison des termes du flux vertical de ^{234}Th d'un modèle régional 3D du Pacifique équatorial (Buesseler et al., 1995).

Connaître le flux d'export de thorium a assez peu d'intérêt en soi. Le ^{234}Th est utilisé en océanographie pour contraindre les flux de carbone. Le flux d'export de carbone à la profondeur z_0, noté $F_c(z_0)$, peut être estimé à partir du flux de ^{234}Th et du rapport C :^{234}Th des particules à la profondeur z_0 :

$$F_C(z_0) = F_{Th}(z_0)\left(\frac{C}{^{234}Th}\right)(z_0) \tag{6.8}$$

Plus précisément, le rapport recherché est le rapport moyen des particules qui chutent

à la profondeur z_0. C'est aussi le rapport moyen des particules présentes à la profondeur z_0 pondéré par les vitesses de sédimentation. Ce rapport est mal connu, bien que plusieurs manières de l'estimer existent. Certaines études se contentent d'une moyenne sur l'ensemble des particules récoltées par bouteille (Zhou et al., 2012) ou à l'aide d'une pompe (Shimmield et al., 1995; Cai et al., 2010). Comme les grandes particules sédimentent plus vite que les petites, la taille moyenne des particules en suspension est beaucoup plus petite que celle des particules exportées. Une erreur importante peut donc être faite si le rapport C:^{234}Th dépend de la taille des particules. Comme les grandes particules ont un rapport surface sur volume plus faible que les petites, il semblerait logique qu'elles aient un rapport C:^{234}Th plus élevé que la moyenne, ce qui a parfois été observé (Charette et al., 1999; Planchon et al., 2013). Si cette hypothèse est vérifiée, alors le rapport est sous-estimé et avec lui le flux d'export de carbone. D'autres études prennent le rapport C :^{234}Th des particules capturées par les pièges à sédiments (Murray et al., 1989; Santschi et al., 1999). C'est un choix plus intéressant car les pièges à sédiments captent le flux descendant de particules. Cependant, les pièges sont plus difficiles à déployer en grand nombre que les bouteilles ou les pompes et ils ont leur propre biais : comme vu précédemment, ils modifient les courants et attirent le zooplancton tandis que les particules peuvent s'y reminéraliser avant d'y être mesurées (Lampitt et al., 2008), processus qui peuvent modifier la distribution en taille et la nature chimique des particules et donc leur rapport C:^{234}Th. La majorité des études a fait un autre choix. Considérant que seules les grandes particules coulent, elles utilisent le rapport C:^{234}Th des particules plus grandes qu'une certaine limite de taille, fixée le plus souvent à 53 µm, et parfois à 70 µm. Plus simple que le déploiement des pièges à sédiments et plus ciblée que la moyenne de toutes les particules, cette méthode empirique suppose toutefois que les particules exportées ont la même taille moyenne dans tout l'océan. Des études récentes ont noté que les particules de moins de 50 µm pouvaient localement contribuer à l'export de carbone et de ^{234}Th dans les mêmes proportions que les grandes particules (Richardson and Jackson, 2007; Hung et al., 2012), ce qui tend à remettre en cause cette méthode. Les trois méthodes résumées ci-dessus partagent par ailleurs le défaut de mesurer le rapport à l'instant présent, alors que le déficit trace l'effet cumulé de plusieurs semaines d'export.

Des centaines d'estimations de flux de carbone ont été obtenues à partir de modèles à un réservoir, en particulier aux hautes latitudes, dans l'Atlantique et dans le Pacifique équatorial (Fig 6.7). Ces estimations s'étalent sur une grande gamme de valeurs, allant de 1 $\mathrm{mgC\,m^{-2}\,j^{-1}}$ à quelques milliers de $\mathrm{mgC\,m^{-2}\,j^{-1}}$.

6.2.1.2 Modèles à plusieurs réservoirs et dynamique particulaire

Le modèle à un réservoir résume la pompe biologique du carbone à un seul nombre : le flux d'export. Il ne dit rien sur la dynamique des particules, qui sont pourtant les vecteurs de la PBC. Si le thorium dissout, le thorium particulaire et la concentration en particules

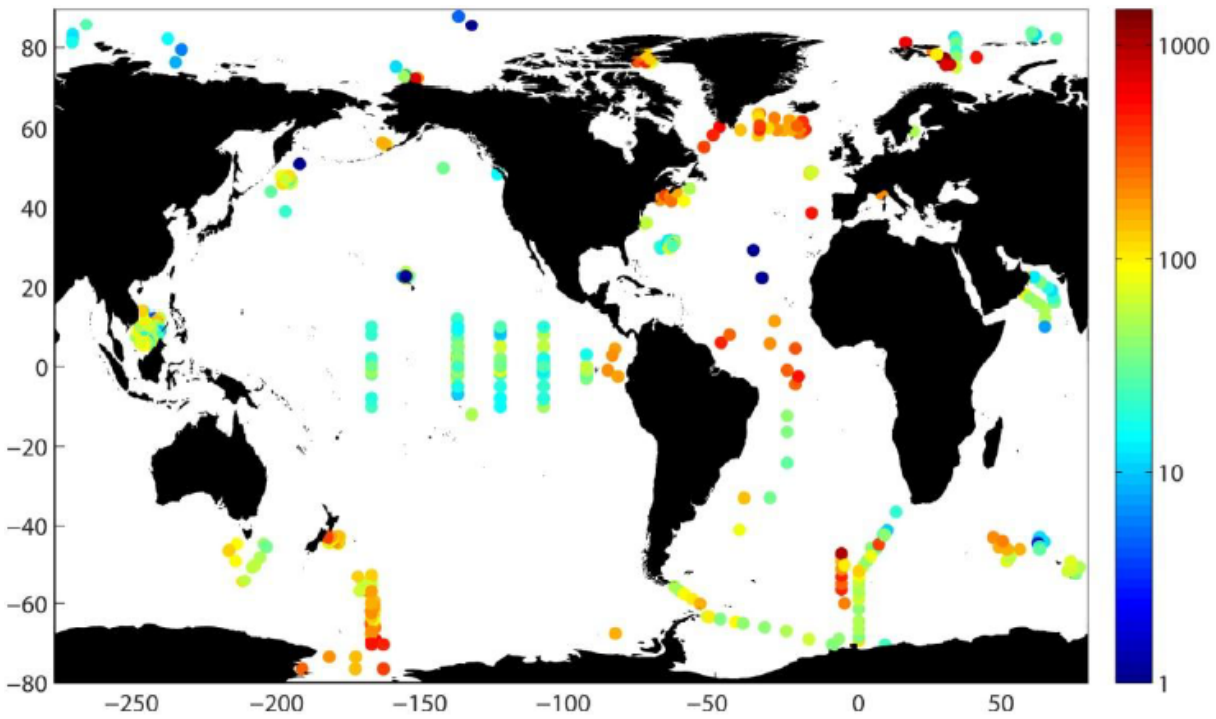

Figure 6.7: Carte des exports de carbone ($\mathrm{mgC\,m^{-2}\,j^{-1}}$) vers 100 m de profondeur déduits de profils verticaux de ^{234}Th (Le Moigne et al., 2013a)

sont mesurés séparément, une information bien plus complète peut être obtenue. On parle de modèle à plusieurs réservoirs, dont un réservoir est la phase dissoute et les autres sont un ou plusieurs types de particules. Ces modèles ont été décrits par exemple par Clegg and Whitfield (1991), puis par Murnane et al. (1994), et ont été utilisés par des études plus récentes (Savoye et al., 2006; Lerner et al., 2016).

Un modèle à deux réservoirs (Fig 6.8) permet d'estimer, en plus du flux d'export, les taux d'adsorption (k_1) et de désorption (k_{-1}) du thorium sur les particules, le taux de reminéralisation des particules (β_{-1}) et leur vitesse de sédimentation (w_p). Plaçons-nous à une profondeur z donnée, en-dessous de la couche euphotique, et considérons trois bilans : ceux de l'isotope i de thorium dans la phase dissoute ($Th_{d,i}$) et dans la phase particulaire ($Th_{p,i}$), et celui des particules p. À cette profondeur, la production de particules est supposée négligeable. La concentration C_p en particules ne peut donc être modifiée que par les flux verticaux, la dégradation des particules ($\beta_{-1}C_p$) et le transport (V). Le ^{i}Th est produit en phase dissoute à un taux P_i par la désintégration de son isotope père, échangé entre les phases dissoute et particulaire lors de l'adsorption ($k_1 Th_{d,i}$) et de la désorption ($k_{-1}Th_{p,i}$) et se désintègre dans les deux phases. Il est de plus lui-aussi affecté par la sédimentation et la dégradation des particules ainsi que par le transport. Supposons pour l'instant que le système est à l'état stationnaire et que le transport par la circulation est négligeable. Les bilans s'écrivent alors :

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} - V(C_p) = 0 = -\beta_{-1}C_p - \frac{\partial(w_p C_p)}{\partial z} \tag{6.9}$$

$$\frac{\partial\ {}^{i}Th_d}{\partial t} - V({}^{i}Th_d) = 0 = P_i - (k_1 + \lambda_i)\ {}^{i}Th_d + (k_{-1} + \beta_{-1}){}^{i}Th_p \tag{6.10}$$

$$\frac{\partial\ {}^{i}Th_p}{\partial t} - V({}^{i}Th_p) = 0 = k_1\ {}^{i}Th_d - (k_{-1} + \beta_{-1} + \lambda_i)\ {}^{i}Th_p - \frac{\partial(w_p\ {}^{i}Th_p)}{\partial z} \tag{6.11}$$

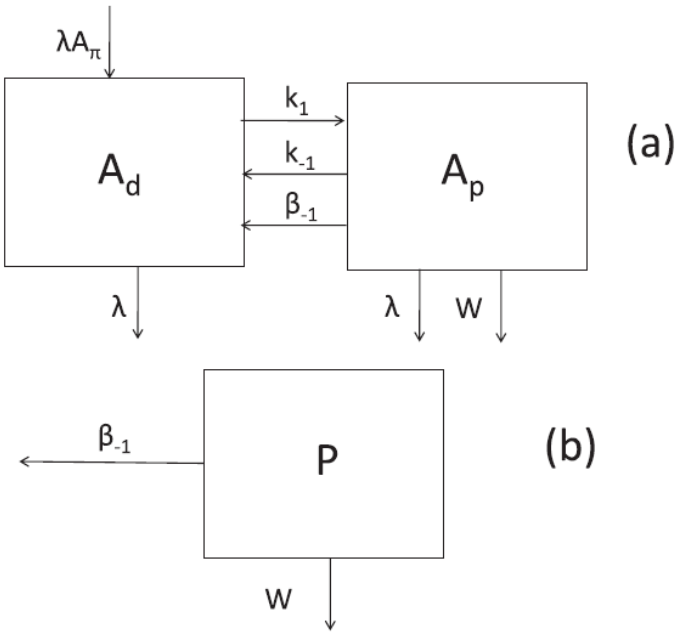

Figure 6.8: Schéma du cycle du thorium (a) et des particules (b) en-dessous de la couche euphotique dans un modèle avec un seul type de particules. P et A représentent respectivement la concentration en particules et l'activité du Th dans les phases dissoute (d) et particulaire (p). k_1 et k_{-1} sont les taux d'adsorption et de désorption, β_1 est le taux de dégradation des particules et w est leur vitesse de chute. λ est la constante de désintégration radioactive (Lerner et al., 2016).

On notera que les constantes k_1 et k_{-1} sont supposées ne dépendre que des propriétés chimiques du thorium et des particules mais pas de l'isotope. Seuls le taux de production P_i et la constante de désintégration λ_i dépendent de l'isotope. Il est donc particulièrement intéressant d'utiliser simultanément l'information contenue dans plusieurs isotopes pour mieux contraindre les constantes.

Les paramètres cinétiques (k_1, k_{-1}, β_{-1}, w_p) peuvent être estimés en chaque point de mesure du profil vertical au moyen d'une méthode des moindres carrés non-linéaires. Si trois isotopes, par exemple le ^{228}Th, le ^{230}Th et le ^{234}Th, sont considérés en m points de mesure à une station donnée, alors il y a 7m équations (une pour les particules et deux pour chaque isotope en chaque point) pour 4m constantes (k_1, k_{-1}, β_{-1} et w_p en chaque point) à déterminer. Cela fait plus d'équations que d'inconnues : le problème est donc formellement surdéterminé. Mais les équations (6.9) à (6.11) sont elles-mêmes incertaines à cause des erreurs de mesure, de la simplicité du modèle et du peu d'information sur le transport et

les dérivées temporelles. Les erreurs sur les estimations des paramètres cinétiques peuvent donc être est importantes. Pour les limiter, Lerner et al. (2016) et Marchal and Lam (2012) (dans le cadre d'un modèle plus complexe) utilisent des estimations a priori des constantes, extraites de publications antérieures, et font entrer l'écart à ces estimations dans la fonction de coût, ce qui limite la possibilité de valeurs extrêmes. Ils autorisent aussi les termes de droite des équations à ne pas être exactement nuls. Soit $\boldsymbol{x}$ le vecteur des inconnues, qui regroupe les 4 constantes et les concentrations et activités du modèle aux différentes profondeurs. Notons $\boldsymbol{x}_0$ le vecteur contenant les estimations a priori des paramètres cinétiques et les observations, et $\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x})$ le vecteur contenant les termes de droite de chaque équation. La matrice des incertitudes sur les composantes de $\boldsymbol{x}$ est notée $\mathbf{C_0}$, et la matrice des incertitudes sur les équations est notée $\mathbf{C_f}$. La fonction de coût J à minimiser est alors :

$$J(\boldsymbol{x}) = (\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_0)^\top \mathbf{C_0^{-1}} (\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_0) + f(\boldsymbol{x})^\top \mathbf{C_f^{-1}} f(\boldsymbol{x}) \tag{6.12}$$

Si $\mathbf{C_0}$ et $\mathbf{C_f}$ sont prises diagonales, la fonction de coût se simplifie en :

$$J(\boldsymbol{x}) = \sum_i \left(\frac{x_i - x_{0,i}}{\sigma_{0,i}} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{f_j(\boldsymbol{x})}{\sigma_{f,i}} \right)^2 \tag{6.13}$$

Des modèles avec des dynamiques plus détaillées existent aussi. Le modèle à deux réservoirs suppose que toutes les particules sédimentent à la même vitesse, ce qui est très loin d'être le cas : les plus petites particules ne sédimentent presque pas, les plus grosses sédimentent à des vitesses pouvant atteindre plusieurs centaines de $\mathrm{m\,j^{-1}}$. La vitesse de chute unique obtenue par inversion est beaucoup plus proche de celle des petites particules que de celle des grandes, car la concentration en petites particules est de loin la plus élevée. Par exemple, avec une seule classe de particules, Lerner et al. (2016) obtiennent par inversion une vitesse de sédimentation de l'ordre de 3 $\mathrm{m\,j^{-1}}$ (Fig 6.9), une vitesse relativement faible. Or les grandes particules, du fait de leur grande vitesse de chute, exportent généralement plus de carbone que les petites. Pour décrire plus finement cette réalité, il existe des modèles avec plusieurs classes de particules, de taille et de vitesse de chute différentes (Fig 6.10). Certains modèles imposent même que seules les particules les plus grosses chutent. Les modèles à trois réservoirs Marchal and Lam (2012) ou plus permettent d'estimer un autre aspect de la dynamique particulaire, l'agrégation et la désagrégation des particules, représentées respectivement par les taux β_2 et β_{-2}.

Les modèles à plusieurs réservoirs présentent plusieurs limitations importantes. (i) Ils dépendent d'estimations a priori des constantes et de matrices d'incertitudes, qui ont une part d'arbitraire et peuvent modifier les résultats. (ii) Tout comme les modèles

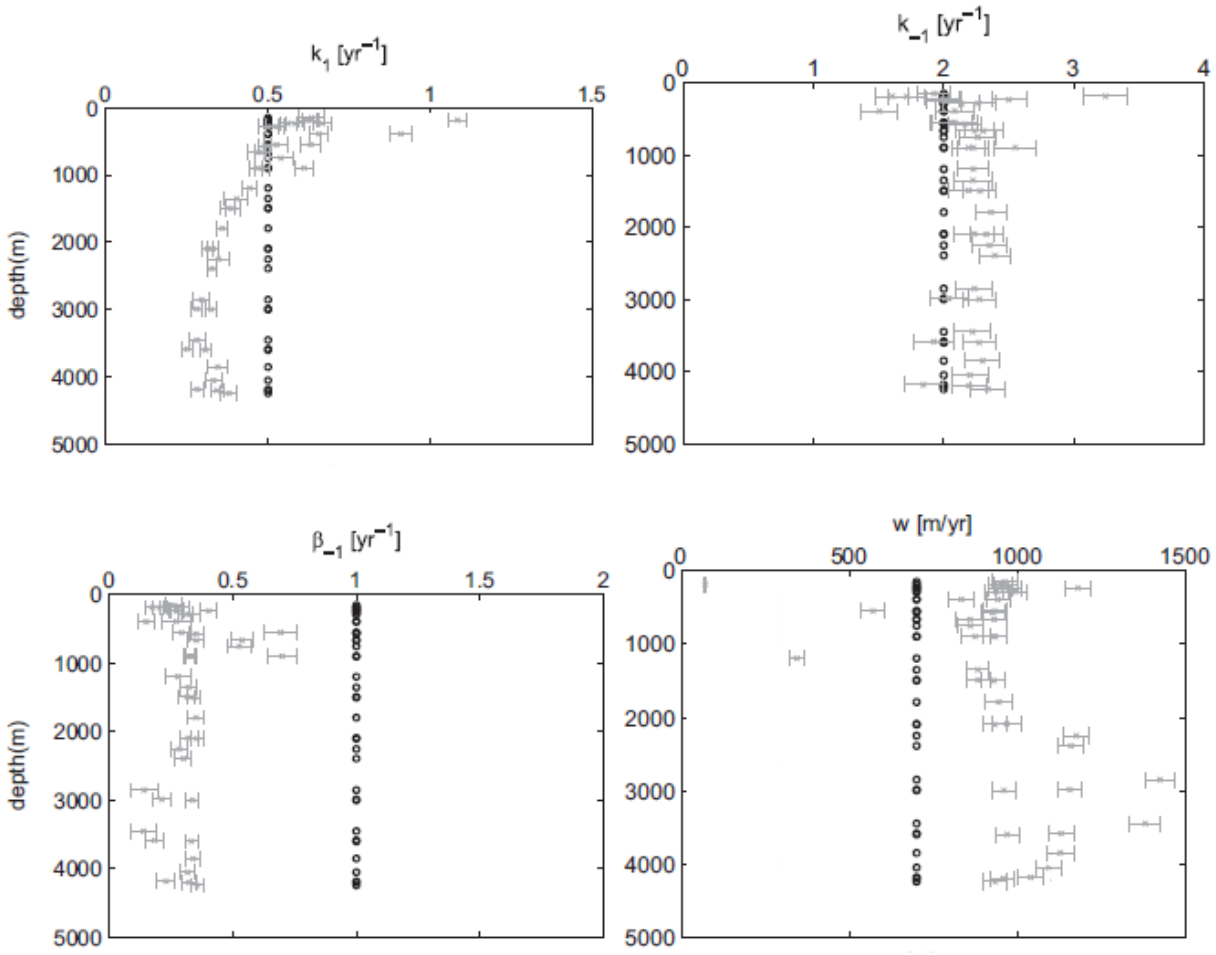

Figure 6.9: Paramètres des cycles du thorium et des particules à la station GT11-22 (Atlantique Nord) estimés par modélisation inverse (Lerner et al., 2016). Les cercles sont les estimations a priori, les barres grises les estimations après inversion.

à un réservoir, ils présupposent l'état stationnaire, ce qui peut conduire à des erreurs importantes en début et fin d'efflorescence, et négligent la circulation. (iii) Ils nécessitent de mesurer plusieurs isotopes de thorium dans la phase dissoute et sur au moins une classe de particules, ce qui est pour l'instant beaucoup moins courant que les mesures de ^{234}Th total. En particulier, les mesures sur plusieurs classes de particules sont très rares, ce qui limite pour l'instant la portée des modèles à trois réservoirs ou plus. Les natures chimiques des différentes classes de particules ne sont pas prises en compte, alors qu'elles peuvent avoir un effet sur les paramètres cinétiques.

6.2.2 Estimations des coefficients de partage

6.2.2.1 Définition

L'estimation du flux d'export de carbone dépend d'une grandeur mal connue : le rapport C:^{234}Th des particules exportées. Comme nous l'avons vu, toutes les études ne mesurent pas le rapport sur les mêmes particules. La méthode la plus courante utilise le

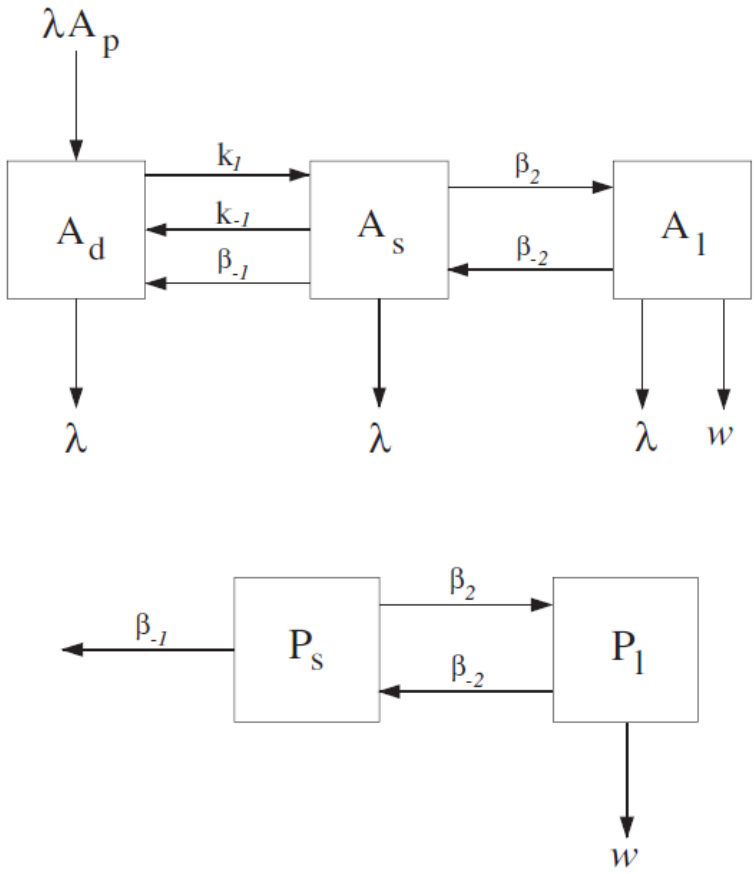

Figure 6.10: Même figure que (6.8) mais avec deux types de particules. Deux nouveaux paramètres apparaissent : les taux d'agrégation des petites particules (β_2) et de désagrégation des grosses particules (β_{-2}). Figure extraite de Marchal and Lam (2012).

rapport C:^{234}Th moyen sur les particules de plus de 53 µm. Cette approximation est-elle valide ? Pour pouvoir répondre à cette question, il faut déterminer quels types de particules exportent du thorium. Les particules solides de l'océan sont très variées. Elles peuvent être détritiques ou vivantes, se composer de matière organique, ou être riches en minéraux comme le carbonate de calcium ou la silice. Leur taille et leur vitesse de sédimentation peuvent varier. Parallèlement à l'estimation du flux d'export de thorium, de nombreuses études ont cherché à déterminer par quels types de particules il était adsorbé. Pour cela, la grandeur la plus souvent calculée est le coefficient de partage. Le coefficient de partage d'un isotope de thorium i sur un type de particule p est le rapport entre l'activité en ^{i}Th dans la phase particulaire (^iTh_p, exprimée en dpm m^{-3}) et dans la phase dissoute (^iTh_d), normalisé par la concentration massique en particules (C_p, exprimée en kg kg^{-1}) :

$$K^d_{i,p} = \frac{^iTh_p}{^iTh_d C_p} \tag{6.14}$$

On peut aussi voir $K^d_{i,p}$ comme le rapport entre l'activité sur les particules par unité de

masse de particules $\left(\frac{Th_{i,p}}{\rho_{eau}C_p}\right)$ et l'activité dans la phase dissoute par unité de masse d'eau $\left(\frac{Th_{i,d}}{\rho_{eau}}\right)$, avec ρ_{eau} la masse volumique de l'eau. C'est donc un nombre sans dimension, très lié au rapport C:Th et plus facile à estimer que les taux k_1 et k_{-1}. À l'état stationnaire, l'équation (6.11) permet de relier le coefficient de partage aux paramètres cinétiques :

$$K^d_{i,p} = \frac{k_{1,p}}{k_{-1,p} + \beta_{-1,p} + \lambda_i} \cdot \frac{1}{C_p} \tag{6.15}$$

Cette équation représente l'équilibre entre l'adsorption, la désorption, la dissolution et la désintégration radioactive. Cet équilibre est approximativement vérifié si les processus précédents sont rapides par rapport au transport par la circulation, à l'export par les particules et aux variations saisonnières d'activité en thorium. Si de plus l'adsorption du thorium par les particules suit une cinétique d'ordre 1, c'est-à-dire si le taux d'adsorption $k_{1,p}$ est proportionnel à la concentration en particules C_p, alors les coefficients de partage doivent être des constantes, d'où leur intérêt. Sous ces hypothèses, ils ne dépendent pas du temps ni de l'espace. Chaque coefficient de partage estimé est donc une information sur le cycle du thorium dans tout l'océan. En revanche, les K^ds dépendent du type de particules (à travers $k_{1,p}$, $k_{-1,p}$ et $\beta_{-1,p}$) et, contrairement aux constantes d'adsorption et de désorption, de l'isotope (à travers λ_i). Comme le montre l'équation (6.15), un isotope de thorium a des coefficients de partage d'autant plus élevés que sa demi-vie est longue. En effet, le thorium est produit sous forme dissoute, et les isotopes de longue demi-vie ont plus de temps pour s'adsorber sur les particules que les isotopes de courte demi-vie. Comme le ^{234}Th a une constante radioactive environ 5 fois plus élevée que la constante de désorption, ses coefficients de partage doivent en théorie être bien plus élevés que ceux du ^{230}Th. Ce résultat est confirmé par des observations. Par exemple, à plus de 1000 m de profondeur dans les bassins du Panama et du Guatemala Bacon and Anderson (1982) observent que 4% du ^{234}Th est attaché aux particules de plus de 1 µm contre 17% du ^{230}Th.

En réalité, cet équilibre idéalisé n'est jamais parfaitement atteint. Le ^{234}Th atteint l'équilibre en quelques demi-vies, soit quelques mois, et le ^{230}Th a besoin d'au moins une année, comme le montrent les constantes k_1 et k_{-1} de la figure 4.9. Or l'activité en thorium et en particules connaît des variations saisonnières tandis que le transport et l'export ne sont pas négligeables sur de telles échelles de temps. Une variation importante de la concentration en particules C_p sur une durée plus courte n'a pas d'effet immédiat sur Th_p et Th_d. Les coefficients de partage en sont alors modifiés, comme le montre leur définition (équation 6.14) : ils varient ainsi dans le temps. De plus, les particules produites en surface adsorbent du thorium tout au long de leur sédimentation : les coefficients de partage augmentent donc avec la profondeur.

Les observations ont également montré que les K^ds étaient plus faibles aux fortes

concentrations en particules. Plusieurs causes à ce phénomène ont été proposées, et la question reste ouverte jusqu'à aujourd'hui. D'après Honeyman (Honeyman et al., 1988; Honeyman and Santschi, 1989), l'erreur pourrait venir du fait que les mesures de ^{234}Th « dissout » incluent à la fois le ^{234}Th réellement dissout et le ^{234}Th attaché aux colloïdes, de très petites particules qui passent à travers les filtres. Les K^ds seraient donc sous-évalués, particulièrement quand les concentrations en particules et en colloïdes sont élevées. D'après Chase et al. (2002), le thorium réagit moins avec la silice qu'avec les autres phases, et les plus grosses concentrations en particules correspondent aux efflorescences de diatomées, donc à des particules riches en silice, ce qui peut aussi expliquer une partie de la corrélation entre K^d et concentration en particules.

De nombreuses études ont cherché à déterminer les coefficients de partage du ^{234}Th et, plus souvent encore, du ^{230}Th, sur différents types de particules. Les effets de la taille et de la chimie des particules ont été étudiés, mais rarement ensemble. Les résultats sont étalés sur cinq ordres de grandeurs, de 10^4 à 10^9, et varient d'étude en étude.

6.2.2.2 Mesures en laboratoire

Geibert and Usbeck (2004) ont mesuré les coefficients de partage du ^{230}Th pour des particules minérales de 0.2 µm. Le dioxyde de manganèse (MnO_2) a le plus grand K^d, de $2,6 \times 10^7$ à $1,1 \times 10^8$, suivi de la smectite (argile), de la calcite et enfin de la silice, dont le K^d ne dépasse jamais 2×10^6. Pour le thorium 234, Guo et al. (2002) a trouvé un K^d de $6,0 \times 10^7$ pour un polysaccharide acide, le carraghénane, et de $1,4 \times 10^6$ pour le dioxyde de manganèse, mais de seulement 10^4 pour la silice.

Lin et al. (2015) ont mesuré les coefficients de partage du ^{234}Th pour de la matière organique colloïdale et pour des particules minérales de 20 nm. Les K^ds pour les nanoparticules minérales seules sont faibles, variant entre $2,5 \times 10^4$ pour le dioxyde de titane et 3.9×10^5 pour l'oxyde de fer(III). Le K^d sur les colloïdes organiques est souvent plus élevé, allant jusqu'à $7,9 \times 10^6$ pour les acides humiques et $5,8 \times 10^6$ pour les polysaccharides acides. Quand des substances minérales et organiques sont présentes, les particules minérales ont des coefficients de partage de l'ordre de 10^7, ce qui est interprété comme l'effet d'un revêtement organique, qui a plus d'importance que la nature chimique des particules. Ceci doit être gardé en considération quand les K^ds sur des particules minérales sont calculés. Quigley et al. (2002) obtiennent aussi un coefficient de partage élevé, de l'ordre de 10^8, pour les colloïdes organiques riches en polysaccharides et estiment qu'ils jouent un rôle important dans l'adsorption du thorium sur les particules.

L'avantage de ces mesures en laboratoire est qu'elles peuvent identifier le K^d associé à une composition chimique particulière. Leur inconvénient est qu'elles ne peuvent probablement pas reproduire la complexité des conditions réelles. Elles doivent donc être complétées par des études de terrain.

6.2.2.3 Mesures in-situ

Plusieurs études ont essayé de déterminer les coefficients de partage d'isotopes de thorium directement dans l'océan, par des méthodes statistiques.

Dans l'Atlantique Nord (campagne GEOTRACES GA03), Hayes et al. (2015) ont estimé en plus de 200 points les coefficients de partage du ^{230}Th et du ^{231}Pa sur la base des fractions massiques f d'oxydes de fer, d'oxydes de manganèse, d'opale (silice biogénique), de calcite, de carbone organique et de matière lithogénique mesurées par Lam et al. (2015) (Fig 6.11). Le coefficient de partage au point i est décrit par ces auteurs comme une combinaison linéaire de coefficients de partage idéaux associés chacun à une phase particulaire :

$$K_i^d = f_{lith}^i K_{lith}^d + f_{CaCO_3}^i K_{CaCO_3}^d + f_{opal}^i K_{opal}^d + f_{POM}^i K_{POM}^d + f_{Fe(OH)_3}^i K_{Fe(OH)_3}^d + f_{MnO_2}^i K_{MnO_2}^d \tag{6.16}$$

Il est alors possible de déterminer le coefficient de partage associé à chaque classe de particules. Au moyen d'une méthode des moindres carrés, Hayes et al. (2015) ont obtenu comme résultat que l'opale et la matière organique n'adsorbaient presque pas de ^{230}Th et que les coefficients de partage les plus élevées sont de très loin ceux des oxydes de manganèse ($1,16 \times 10^9$) et des hydroxydes de fer ($3,28 \times 10^8$). Mais comme ces deux dernières substances sont rares, la majorité du ^{230}Th serait liée aux particules lithogéniques et à la calcite. D'autres mesures de terrain ont confirmé que le coefficient de partage du ^{230}Th sur la silice était faible et que cet isotope réagissait davantage avec les particules lithogéniques (Chase et al., 2002; Luo and Ku, 2004).

Roy-Barman et al. (2005) ont montré qu'en mer Méditerranée, la concentration de ^{230}Th dans les particules était corrélée à la fraction massique de matière lithogénique, de silice et d'oxyde de manganèse mais pas à la fraction de carbone organique ni à celle de calcite, tandis que le ^{234}Th est très corrélé à la fraction de carbone organique mais très peu à celles des autres substances. Ceci laisse penser que, malgré leurs propriétés chimiques identiques, le ^{230}Th et le ^{234}Th ne sont pas adsorbés par les mêmes types de particules. Une explication avancée est que le ^{234}Th, de courte demi-vie, est surtout adsorbé dans les eaux superficielles, où l'adsorption est rapide grâce aux ligands organiques puissants produits par l'activité biologique, tandis que le ^{230}Th est adsorbé sur toute la colonne d'eau. En mer de Chine, l'activité en ^{234}Th particulaire est corrélée à la matière organique et aux carbonates (Yang and Zhang, 2009).

Les études statistiques ont l'avantage de prendre en compte la diversité de tailles et de natures chimiques des particules et d'utiliser leurs concentrations océaniques réelles.

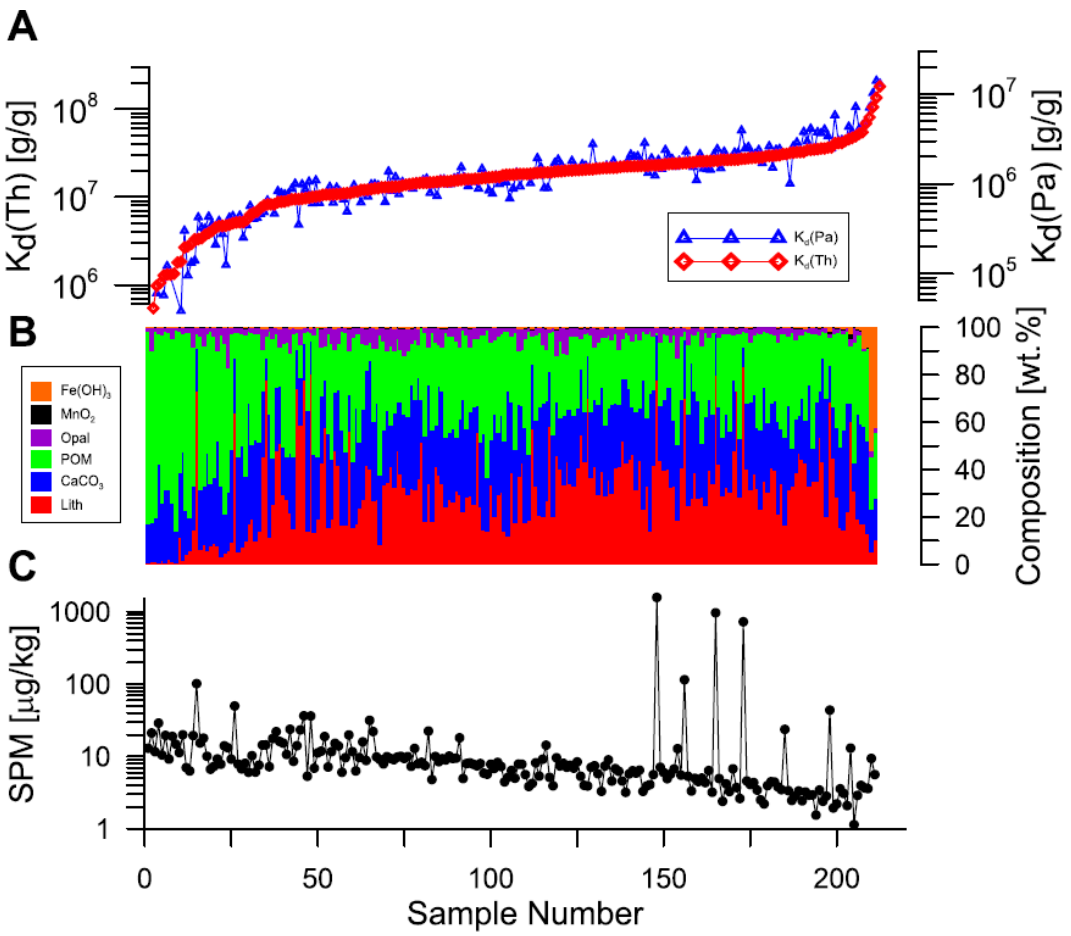

Figure 6.11: (A) K^d du ^{230}Th et du ^{231}Pa dans l'Atlantique Nord rangés par ordre croissant des K^d_{Th}s (Hayes et al., 2015). (B) Composition des particules correspondantes (Lam et al., 2015). (C) Concentration en particules suspendues (Lam et al., 2015).

Mais elles reposent sur des hypothèses fortes. Elle supposent que le K^d ne dépend pas directement de la concentration en particules mais seulement de leur nature chimique. Souvent, elles ne concernent qu'une seule région, ce qui ne permet pas de généraliser à tout l'océan. De plus, le faible nombre de données et les corrélations entre les distributions des différents types de particules réduisent la précision des résultats obtenus.

La variation du coefficient de partage avec la taille des particules peut quant à elle être directement mesurée, mais les résultats sont contradictoires. Certaines études obtiennent un coefficient de partage plus élevé sur les petites particules (Charette and Moran, 1999; Hung et al., 2012; Planchon et al., 2013), d'autres sur les grandes (Buesseler et al., 1995; Moran et al., 2003). L'augmentation du coefficient de partage avec la profondeur est par contre clairement établie par toutes les données de ^{234}Th utilisées dans le cadre de cette thèse (cf supplément du chapitre 7).

6.2.3 La modélisation inverse 3D du ^{234}Th à l'échelle mondiale : pour quoi faire ?

Dans le cadre de cette thèse, nous proposons une nouvelle méthode pour déterminer les coefficients de partage, fondée sur le modèle 3D de ^{234}Th océanique décrit dans la section (3.1.3.2). Les inconnues du modèle sont les coefficients de partage pour 9 types de particules : le nanophytoplancton, les diatomées, le microzooplancton, le mésozooplancton, les petites particules de carbone organique, les grandes particules de carbone organique, la calcite, la silice biogénique, et la poussière lithogénique. Les 9 champs de particules sont extraits d'une simulation de PISCES, qui prend en compte la production, l'agrégation, la reminéralisation et la sédimentation des particules, ainsi que le transport par la circulation. Le ^{234}Th total et le ^{234}Th particulaire ont été comparés à des milliers d'observations. Une méthode des moindres carrés non-linéaires a permis de contraindre 5 K^ds, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

Pourquoi le ^{234}Th ? C'est l'isotope le plus mesuré. C'est aussi le plus adapté au calcul de la pompe biologique du carbone. Il serait toutefois possible dans le cadre d'un modèle plus complexe de combiner cette information avec celles d'autres isotopes de thorium, à commencer par le ^{230}Th, qui est lui-aussi produit dans l'océan par la désintégration d'un isotope d'uranium.

Pourquoi un modèle 3D couplé circulation - biogéochimie ? Le modèle fondé sur la circulation de l'OGCM NEMO-OPA et la biogéochimie de PISCES a un coût calculatoire bien plus élevé que les modèles 1D, mais il permet de prendre en compte les termes négligés par les autres méthodes que sont les dérivées temporelles et le transport du ^{234}Th par advection et diffusion. Il offre la possibilité d'estimer les erreurs faites par la plupart des études de la pompe biologique du carbone fondées sur le ^{234}Th. Par ailleurs, PISCES produit des informations absentes de la plupart des séries de données sur la nature des particules, ce qui rend possible d'attribuer l'export de ^{234}Th à certaines particules plutôt qu'à d'autres. Il est par exemple possible de vérifier si le ^{234}Th est seulement exporté par les particules de plus de 53 µm, comme cela est souvent supposé.

Pourquoi la dynamique particulaire n'est-elle pas contrainte par ce modèle ? Il est difficile de contraindre simultanément les coefficients de partage et les paramètres de la dynamique particulaire avec le seul ^{234}Th. En effet, la quantité de ^{234}Th sur les particules de la classe p et le flux vertical correspondant sont tous les deux proportionnels au produit $\sum_p K_p^d C_p$. Autrement dit, n'importe quelle erreur sur K^d peut être confondue avec une erreur sur la concentration en particules. Une seule des deux grandeurs peut donc être déterminée par inversion. Dans la mesure où les concentrations en particules de PISCES ont déjà été validées par des données et où, au contraire, l'incertitude sur les K^ds est très élevée, ce sont ces derniers qui ont été estimés en considérant les premiers comme

exacts. Il serait théoriquement possible de corriger la dynamique particulaire en utilisant l'information contenue dans plusieurs isotopes et dans des mesures des concentrations en particules. Mais le nombre de paramètres de PISCES contrôlant la dynamique des particules et du plancton est beaucoup plus élevé que dans les modèles à plusieurs réservoirs présentés précédemment et il est difficilement envisageable de tous les déterminer par inversion.

Pourquoi estimer les coefficients de partage plutôt que les taux d'adsorption et de désorption ? Comme nous l'avons vu, supposer que le coefficient de partage de chaque classe de particules est constant dans le temps et l'espace est une hypothèse forte. Mais elle simplifie beaucoup le problème. Cette hypothèse divise par deux le nombre d'inconnues à déterminer et réduit le nombre d'itérations nécessaires avant convergence. Elle permet surtout d'exprimer exactement l'activité en thorium des 10 phases (le dissout et les 9 types de particules) en fonction de la seule activité totale. Les coûteux calculs de transport par la circulation n'ont donc besoin d'être menés que sur le ^{234}Th total. De plus, un modèle plus complexe n'est pas forcément plus précis, car certains paramètres sont mal déterminés par les données et risquent d'être utilisés par l'algorithme inverse pour corriger des erreurs dont ils ne sont pas la cause. Dans notre cas, la désintégration radioactive est un puits de ^{234}Th particulaire plus important que la désorption, ce qui rend la détermination de cette dernière très difficile avec cet isotope. Même si un isotope de plus longue demi-vie était utilisé, l'effet sur les activités d'une variation de k_{-1} serait encore difficile à distinguer de l'effet d'une variation du taux de dégradation β_{-1}.

La modélisation inverse permet de regrouper l'information contenue dans un grand nombre de données pour estimer des coefficients de partage caractéristiques d'un type de matériau. Les K^ds doivent rendre compte à la fois des rapports C:^{234}Th observés et des déficits en ^{234}Th dans la couche euphotique, et ceci dans tous les océans.

Chapitre 7

Modélisation inverse du thorium 234

7.1 Résumé 155
7.2 An estimate of thorium 234 partition coefficient through global inverse modeling 156
7.2.1 Introduction 156
7.2.2 Methods 160
7.2.2.1 Thorium 234 dataset 160
7.2.2.2 Forward ^{234}Th model 162
7.2.2.3 Inverse method 165
7.2.2.4 List of inversions 168
7.2.3 Results 169
7.2.3.1 Model sensitivity and correlation: which partition coefficients can be constrained ? 169
7.2.3.2 Partition coefficients and residuals after inversion 172
7.2.3.3 Inversions with depth-dependent partition coefficients . . 176
7.2.4 Discussion 178
7.2.4.1 Comparisons with other partition coefficient estimates . . 178
7.2.4.2 Evaluation of 1D ^{234}Th-based carbon export models . . . 181
7.2.5 Particle export and ^{234}Th inverse modeling 184
7.2.6 Conclusions 187

Rentrons maintenant dans les détails de la modélisation inverse du thorium 234. Ce chapitre explique comment, dans le cadre de cette thèse, le coefficient de partage du thorium sur plusieurs types de particules et à différentes profondeurs a été estimé. Il s'agit d'une nouvelle méthode pour la résolution de ce problème qui a surtout été abordé jusqu'à présent par des études de terrain ou en laboratoire. Nous verrons que notre modèle permet aussi d'estimer les erreurs dues à certaines simplifications couramment faites dans les estimations de la pompe biologique du carbone fondées sur le ^{234}Th. Nous nous appuierons sur le deuxième article écrit dans le cadre de cette thèse, qui sera prochainement soumis dans JGR Oceans. Cet article est provisoirement intitulé : « An estimate of thorium 234 partition coefficient through global inverse modeling »

7.1 Résumé

Le thorium 234 (^{234}Th), un radio-isotope insoluble adsorbé par les particules marines, peut être utilisé comme proxy de la pompe biologique du carbone (PBC), à condition que sa concentration sur les particules soit connue. Sa distribution dépend des coefficients de partage entre les phases particulaires et la phase dissoute, paramètres qui ne sont pas connus avec une grande précision. Dans cette étude, les coefficients de partage du ^{234}Th sur cinq types de particules, qui diffèrent par leur taille et leur composition chimique, sont calculés par modélisation inverse. Cette méthode consiste à ajuster un modèle 3D de ^{234}Th fondé sur le modèle couplé de circulation générale de l'océan et de biogéochimie NEMO-PISCES (à une résolution de 2°) à un jeu de données à l'échelle mondiale (contenant des données de GEOTRACES). Les coefficients de partage obtenus en surface vont de 0,79 à 16,7 $\times$ 10^6. La silice biogénique a les plus petits coefficients de partage, autour de 10^6, tandis que les deux types de particules à faible vitesse de chute que sont les petites particules de carbone organique et la poussière lithogénique ont les plus grands. Les coefficients de partage varient avec la profondeur : ils augmentent d'un ordre de grandeur entre la surface et 1000 m de profondeur. Nos résultats quantifient aussi les biais associés à trois approximations courantes dans les estimations de la PBC. Premièrement, du fait de leur grand coefficient de partage et malgré leur faible vitesse de sédimentation, les petites particules représentent en moyenne plus du tiers de l'export de thorium dans l'océan mondial, et plus de 90% au centre des gyres subtropicaux. Les négliger conduit à surestimer le rapport carbone sur thorium et donc l'export de carbone. Deuxièmement, l'export de carbone est souvent calculé en supposant que la colonne d'eau est à l'état stationnaire et en négligeant le transport de ^{234}Th par advection et diffusion. Notre modèle 3D à l'échelle mondiale montre qu'une telle approximation crée un biais dépendant de la saison sur l'estimation de l'export qui peut atteindre 50%, en particulier aux hautes latitudes.

7.2 An estimate of thorium 234 partition coefficient through global inverse modeling

Abstract

Thorium-234 (^{234}Th), an insoluble radioisotope scavenged by marine particles, can be used as a proxy of the biological carbon pump (BCP), provided its concentration on particles is known. Its distribution depends fon the partition coefficients between particulate and dissolved phases, parameters that are not very precisely known. In this study, the ^{234}Th partition coefficients for five particle types, differing by their size and chemical composition, are estimated by inverse modeling. This method consists in fitting a global 3D ^{234}Th scavenging model based on the coupled ocean general circulation-biogeochemistry model NEMO-PISCES (at a resolution of 2°) to a global ^{234}Th dataset (including GEOTRACES data). Surface partition coefficients are found to lie between 0.79 and 16.7 $\times$ 10^6. Biogenic silica has the smallest partition coefficients, around 10^6, whereas the two slowly sinking particle types, small particulate organic carbon and lithogenic dust, have the largest partition coefficients. Partition coefficients vary with depth: they increase by one order of magnitude from surface to 1000 m deep. Our results also quantify the biases introduced by three common assumptions made in BCP studies. First, because of their large partition coefficients and despite sinking slowly, small particles account for more than one third of ^{234}Th export in the global ocean, and more than 90% at the centers of the subtropical gyres. Neglecting small particles would lead to an overestimation of the carbon to ^{234}Th ratio and thus the carbon export flux at the base of the euphotic zone. Furthermore, carbon sinking flux estimates often assume steady state and neglect transport by advection and diffusion. Our time-dependent global 3D model shows that these two assumptions can bias fluxes by as much as 50%, especially at high latitudes, depending on the season.

7.2.1 Introduction

The biogeochemical cycles of carbon and macronutrients (nitrogen, phosphorus and silicon) are complex, depending on many sources and sinks, associated with biological (photosynthesis, respiration ...), chemical (dissolution, adsorption ...), and physical (sedimentation, aggregation ...) processes. The distribution of these elements cannot be directly related to specific sources or sinks. In contrast, some trace elements and isotopes (TEIs) are affected by a relatively small number of source and sinks. This is why their distribution contain workable information on key oceanic processes.

The international program GEOTRACES has been designed to improve our knowledge on TEIs cycles and the oceanic processes controlling their distribution, by means of

observations, modeling and laboratory experiments. Since 2006, tens of TEIs have been measured by GEOTRACES oceanographic cruises. Some of them are studied because they constitute essential micronutrients for life in the ocean, such as iron (Fe), zinc (Zn) and copper (Cu). Others, on the contrary, are pollutants, such as lead (Pb) and cadmium (Cd). Finally, several TEIs are used as proxies because of their relatively simple behavior in the ocean. For instance, radium-228 is a proxy of submarine groundwater discharge (Moore et al., 2008; Kwon et al., 2014; Le Gland et al., 2017), and the neodymium isotope ratio is related to the exchange between continental margins and open ocean (Jeandel et al., 2007). One trace isotope of particular interest is thorium-234 (^{234}Th), a proxy of particle fluxes to the deep ocean. Thorium-234 has often been used to estimate a key flux in the global carbon cycle: the biological carbon pump (BCP).

The biological carbon pump is defined as the biological flux of detritic carbon from the ocean surface to the ocean interior (Volk and Hoffert, 1985). It is composed of a soft-tissue pump, exporting organic carbon produced by phytoplankton through photosynthesis, and a carbonate pump, where the exported particles are inorganic carbon compounds, chiefly calcium carbonate ($CaCO_3$), produced by some marine organisms including coccolithophores and foraminifera. Depending on the depth reached by the sinking particles before remineralization, carbon is sequestered from a few years (close to surface) to submillenium timescales, which is the time required for meridional overturning circulation to bring deep waters back to the surface (DeVries and Primeau, 2011; DeVries et al., 2012). The BCP is an important part of the natural carbon cycle. It might decrease in the future due to global warming (Wohlers et al., 2009). The precise intensity of the BCP is still poorly known. Laws et al. (2000) used field estimates, most of them based on nitrate uptake, to relate carbon export to total primary production (PP) and sea surface temperature (SST). The BCP was then extrapolated using satellite data of SST and PP, producing a global estimate of 11 $\mathrm{GtC\,yr^{-1}}$. But the BCP can also be estimated using ^{234}Th deficit. Henson et al. (2011) found a much lower value of 5 $\mathrm{GtC\,yr^{-1}}$ using this approach.

Thorium-234 is related to the biological carbon pump because of its low solubility. It is produced by the radioactive decay of uranium-238 (^{238}U). As ^{238}U is soluble in seawater and has a half-life of 4.47×10^9 yr, far longer than any oceanic process, it is distributed in the ocean in a nearly uniform way. Uranium-238 concentration was shown to be proportional to salinity (Chen et al., 1986), because evaporation and precipitation concentrate and dilute the two solutes in the same way. If it were conservative, ^{234}Th would be at secular equilibrium with ^{238}U, i.e. both isotopes would have the same activity, around 2500 $\mathrm{dpm\,m^{-3}}$. However, being insoluble, thorium is adsorbed onto sinking particles and removed from the upper layer, creating a deficit compared to ^{238}U, at least in the upper 100 m of the ocean. Observations of this deficit can be used to estimate ^{234}Th export. The ^{234}Th export flux being known, the carbon export is estimated by taking into account

the carbon to thorium (C:^{234}Th) ratio of sinking particles.

Hundreds of local carbon export estimates have been produced using one-box models of ^{234}Th deficit (Le Moigne et al., 2013a). As ^{234}Th decays with a half-life of 24.1 d, information integrated over several weeks is available using only one profile. The full export flux F(z) at a depth z is:

$$F(z) = \int_0^z \left[\lambda_{Th}(U - Th) - \frac{\partial Th}{\partial t} - T \right] dz \tag{7.1}$$

In this equation, $\lambda_{Th} = \frac{ln2}{t_{1/2}} = 2.88 \times 10^{-2}$ d^{-1} is the decay constant of ^{234}Th, $\frac{\partial Th}{\partial t}$ represents tendency and T stands for transport by advection and diffusion. F(z) is usually estimated between 100 and 150 m. Transport is the most difficult term to estimate, as it depends on ^{234}Th activity gradients, seawater speed and diffusivity. It is often neglected. Tendency is another commonly neglected term. Tendency can be estimated by sampling twice at the same location in a few weeks (Buesseler et al., 1998). But in most cases, this approach is not applied because repeated occupation of the same station is considered too expensive and incompatible with the logistics of most open ocean cruises (Savoye et al., 2006). Instead, a simplified ^{234}Th export flux, $F_{SS}(z)$, based solely on the ^{234}Th cumulated deficit from the surface to the depth z, is computed:

$$F_{SS}(z) = \int_0^z \lambda_{Th}(U - Th) dz \tag{7.2}$$

The ^{234}Th export flux can be converted into a particle export flux if the amount of ^{234}Th adsorbed on particles is known. The affinity of ^{234}Th for particles is represented by a dimensionless number, the partition coefficient, or K^d, defined as the ratio of ^{234}Th activity on particles to ^{234}Th activity in seawater, normalized by the particle concentration:

$$K^d = \frac{Th_p}{Th_d C_p} \tag{7.3}$$

In the above equation, Th_p is the activity of particulate ^{234}Th per volume of seawater (in dpm m^{-3}), Th_d is the activity of dissolved ^{234}Th per volume of seawater (in dpm m^{-3}) and C_p is the mass concentration of particles (in kg kg^{-1}). The partition coefficient is often measured and used in models because, at equilibrium and under the assumption that adsorption, desorption and particle dissolution have first order kinetics, K^d is a constant, depending only on the nature of particles. The partition coefficient of each particle type then provides an information on the global behavior of oceanic ^{234}Th. Studies have documented a large variability of K^d in the ocean. The chemical composition of particles is generally considered to be the most important explanatory factor. Partition coefficients of different particle types have been determined both in the laboratory (Lin et al., 2015; Chuang et al., 2013) and using in situ data (Roy-Barman et al., 2005; Hayes et al., 2015).

The particle types generally considered in theses studies are organic molecules, opal, calcite and several metal oxides including manganese oxide. K^d estimates are generally in the broad range from 10^4 to 10^8, and differ from study to study, even for the same particle types. Particle size is also considered to have an impact on partition coefficients, but this has been far less investigated. In-situ measurements sometimes include two operationally defined size classes of particles. In this case, the division between small and large particles corresponds to filter size, e.g., 53 or 70 µm (Buesseler et al., 1995; Cochran et al., 2000). Smaller particles are expected to have a larger K^d because of their higher surface to volume ratio, and this has sometimes been evidenced (Charette and Moran, 1999; Planchon et al., 2013). But in some other cases, the contrary has been observed (Buesseler et al., 1995; Moran et al., 2003). There is thus no consensus on the effect of particle size on K^d.

The partition coefficients of the particle types containing carbon are closely related to the C:^{234}Th ratio, which is used in local studies to compute the carbon export flux. Simplifications are often used to estimate C:^{234}Th. In many cases, only particles larger then 53 µm, collected by in-situ pumps, are considered. This approach is accurate only if smaller particles have a similar K^d or if these are negligible contributors to the ^{234}Th export flux. In order to use ^{234}Th as a proxy of the BCP, the phases carrying and exporting this isotope must be identified first.

The goal of the present study is to improve our knowledge of thorium reactivity by providing global estimates of ^{234}Th partition coefficients for several particle types, and to evaluate the biases that simplifications of the thorium cycle can induce on carbon export estimates. An entirely new approach will be used to achieve this goal: three-dimensional time-dependent inverse modeling. Indeed, numerical modeling offers a unique opportunity to estimate the effect of transport and unsteadiness on the distribution of ^{234}Th and to separate the contributions of different particle types to scavenging. This article is organized as follows. In Sect. 2, we describe the three main requirements of our inverse model: a global dataset, a forward model of ^{234}Th behavior and an inverse algorithm. A detailed list of simulations is also provided. Section 3 presents the main results: the sensitivity of ^{234}Th concentrations to each K^d, the optimized K^d values and their uncertainties, and the residuals after inversion. Results are presented for several inversions. Section 4 compares our partition coefficients with previous studies, clarifies the implications of our results for the use of ^{234}Th as a proxy of the BCP and discusses the limitations of our approach.

7.2.2 Methods

7.2.2.1 Thorium 234 dataset

The first requirement of the inversion technique is a global dataset of ^{234}Th concentrations. In fact, for reasons of comparability with other isotopes, the measured quantity is the amount of radioactivity per unit of volume, called activity and expressed in disintegrations per minute per cubic meter or dpm m^{-3}. For a given isotope, the activity is the product of the concentration and the radioactive decay constant. Since 1969 (Matsumoto, 1975), ^{234}Th activity has been measured by tens of oceanographic cruises. The dataset used in this study includes data from the literature (detailed in Table 7.6), PANGAEA data publisher and five GEOTRACES cruises whose data are reported in the Intermediate Data Product 2014 (Mawji, 2015): GA02 (western Atlantic), GA03 (United States–Cape Verde–Portugal), GIPY11 (Arctic Ocean), GIPY4 and GIPY5 (Atlantic sector of the Southern Ocean). In a near future, GEOTRACES data from all major oceanic basins should be available. As observations deeper than 1000 m are scarce and potentially affected by hydrothermal vents (German et al., 1991) or nepheloid layers (Bacon and Rutgers van der Loeff, 1989) , our dataset has been restricted to data shallower than 1000 m.

The dataset is composed of 5460 observations of total ^{234}Th activity (Fig. 7.2) from the surface to 1000 m deep, 1649 of which are divided into a dissolved and one or two particulate pools. A number of 1643 are shallower than 50 m, 1209 are between 50 m and 100 m deep, 1757 are between 100 m and 300 m deep, and 851 are between 300 m and 1000 m deep. The Atlantic, Arctic and Southern oceans have been sampled more than the Pacific Ocean, and there are very few observations in the Indian Ocean. Globally, activities range from 280 to 3760 dpm m^{-3}, with more than 90% of them between 1200 and 2700 dpm m^{-3}. Most activities deeper than 100 m are close to 2500 dpm m^{-3}, which corresponds to the secular equilibrium with ^{238}U, whereas the upper 100 m tend to have lower activities of ^{234}Th, particularly at high latitudes. Measurements in the high latitudes are generally performed during Spring and Summer of the corresponding hemisphere, when biological activity is the highest.

Some cruises have also measured the ^{234}Th activity on particles. These activities lie between 10 and 2280 dpm m^{-3}, with 80% of them between 100 and 800 dpm m^{-3} (Fig. 7.3). This information complements total ^{234}Th because this element is mainly adsorbed onto small particles whereas particle export and thus the total thorium deficit is thought to be caused mainly by large particles that sink faster (McCave, 1975; Bishop et al., 1977; Fowler and Knauer, 1986). However, it should be noted that the size limit between the dissolved and particulate phases varies between 0.2 µm and 1 µm (see Table 7.6), making comparisons between different observations more difficult.

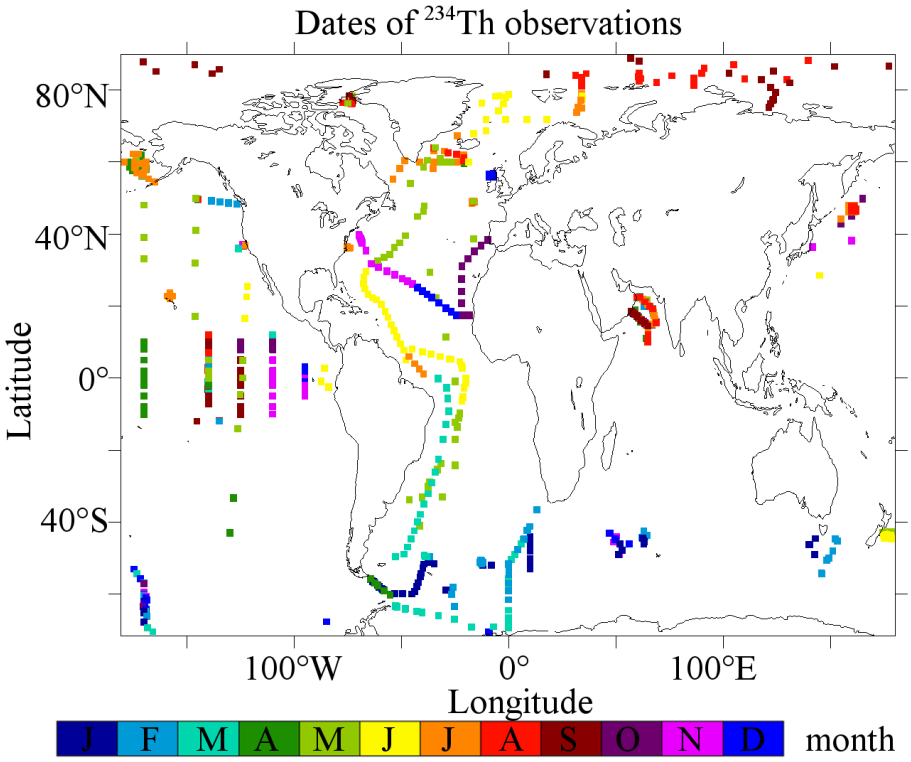

Figure 7.1: Location and month of the year of ^{234}Th activity observations

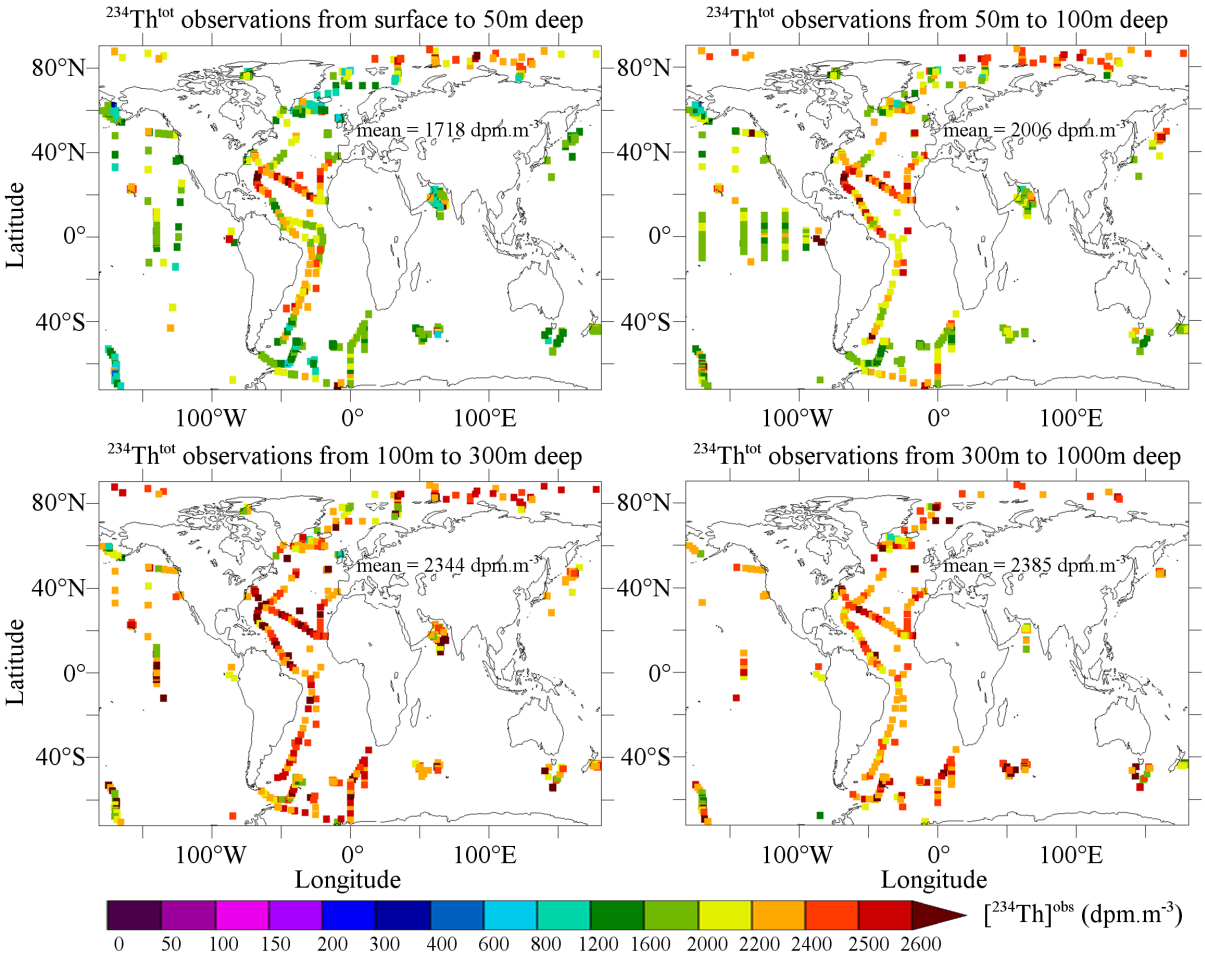

Figure 7.2: Total ^{234}Th activity observations

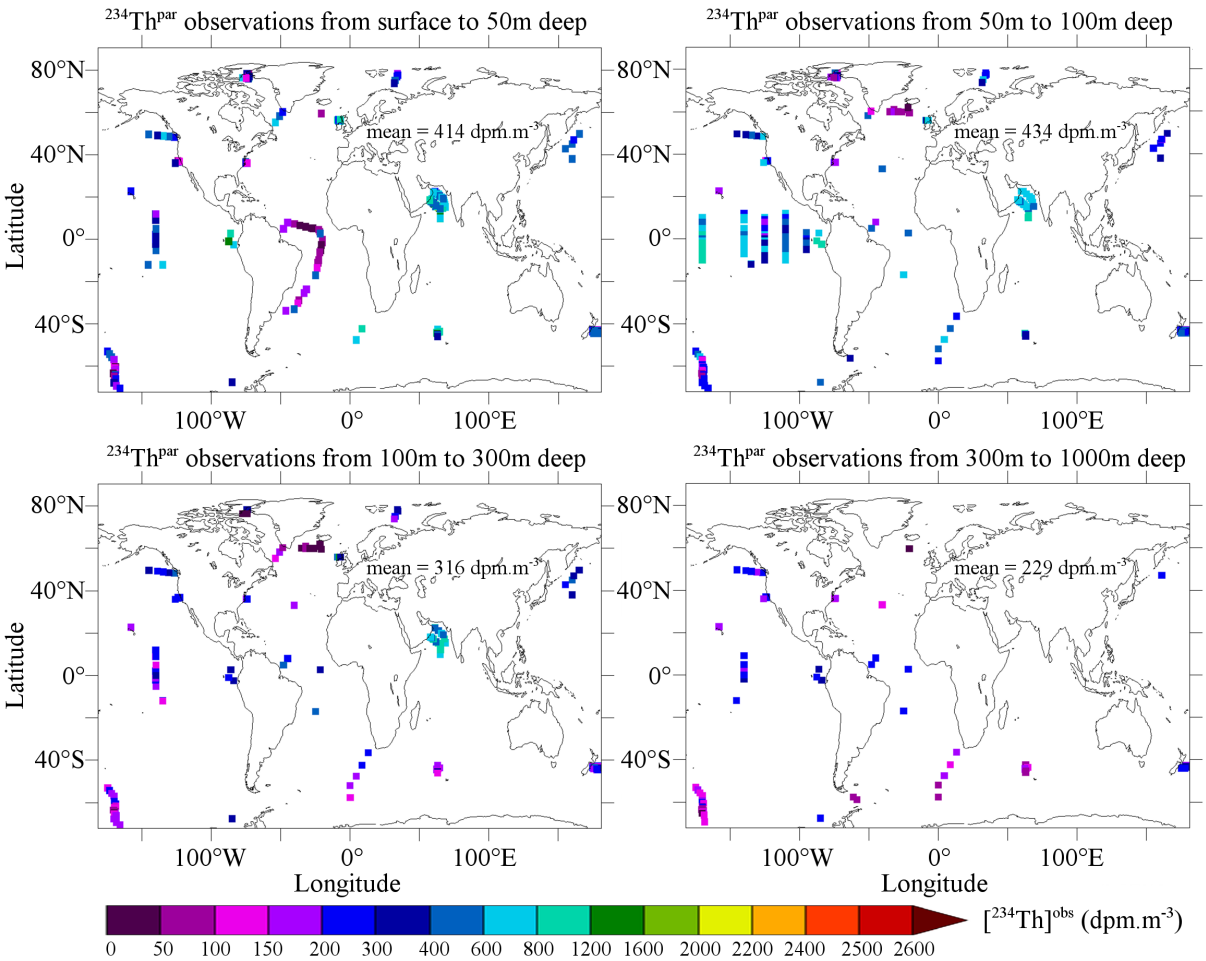

Figure 7.3: Particulate ^{234}Th activity observations

7.2.2.2 Forward ^{234}Th model

The second requirement of the inversion technique is to establish a link between the physical parameters to be estimated and the tracer activities: this is achieved through the forward model. This numerical model reproduces the spatial distribution of ^{234}Th activity based on the oceanic circulation and the sources and sinks of this isotope.

In this study, three processes impacting ^{234}Th are considered: net radioactive production (R), scavenging (S) and transport (T).

$$\frac{\partial Th_{tot}}{\partial t} = R - S + T \tag{7.4}$$

Radioactivity is the best constrained process affecting ^{234}Th. Thorium-234 is produced directly in the ocean, in dissolved form, by the decay of uranium-238 (^{238}U). As ^{238}U is chemically conservative and as its half-life (4.47×10^9 yr) is very long compared to the time scale of oceanic circulation (a few millenia according to DeVries and Primeau (2011)), the activity of ^{238}U should be nearly constant in the ocean. According to Chen et al.

(1986), it is approximately proportional to salinity, with a ratio of 70.65 dpm m^{-3} psu^{-1}. Thorium-234 is then removed by its own radioactive decay with a much shorter half-life: 24.1 d. The sum of the radioactive source and sink acts as a restoring term toward the ^{238}U activity. In the absence of any other sink, radioactivity would lead to secular equilibrium: the activities of ^{238}U and ^{234}Th would be identical, around 2500 dpm m^{-3}, which means that there are the same number of radioactive disintegrations creating and destroying ^{234}Th. The net radioactive production of ^{234}Th is:

$$R = \lambda_{Th}(U - Th_{tot}) \tag{7.5}$$

Scavenging is the process that disrupts the secular equilibrium. As Th is insoluble in seawater, it is readily adsorbed onto solid particles and removed from the particle-rich euphotic layer by particle sinking. Scavenging is a much less well understood process than radioactivity. Scavenging by particle type p depends on its sinking speed w_p and its particulate ^{234}Th activity Th_p. The export rate of ^{234}Th is:

$$S = \sum_p \frac{\partial(Th_p w_p)}{\partial z} \tag{7.6}$$

Thorium-234 activity on type p depends in turn on the dissolved ^{234}Th concentration Th_d, the particle concentration C_p and the partition coefficient of p: K_p^d. It is described as:

$$Th_p = C_p K_p^d Th_d = \frac{K_p^d C_p Th_{tot}}{1 + \sum_n K_n^d C_n} \tag{7.7}$$

A third term, transport by circulation, alters thorium distribution, making the link between ^{234}Th distribution and particle export less direct. For instance, horizontal transport can create a deficit in a region with little scavenging by bringing water from a neighboring region experiencing a stronger scavenging intensity. Vertical transport can reduce or deepen the surface deficit depending on its direction, potentially biasing carbon export estimates. Transport is composed of advection and diffusion, depending on water velocity $\boldsymbol{V}$ and diffusivity K, respectively:

$$T = -\boldsymbol{V}.\boldsymbol{\nabla} Th_{tot} + \boldsymbol{\nabla}.(K\boldsymbol{\nabla} Th_{tot}) \tag{7.8}$$

Modeling processes R, S and T requires a 3D model of oceanic circulation and particle dynamics. The ocean model used in this study is the NEMO 3.6 platform, using OPA 8.1 (Madec, 2015) for the general circulation and LIM3 (Vancoppenolle et al., 2009) for sea-ice. An ORCA2 grid is used, with a horizontal resolution of 2° in longitude by 2° $\cos\phi$

(where ϕ is the latitude), enhanced to 0.5° near the equator, in latitude. The mesh is tripolar in order to overcome singularities. The North Pole is replaced by two "inland poles" in the Northern Hemisphere. The ocean model has 31 vertical levels, ranging from the surface to 6000 m deep, and the upper layers have a thickness of around 10 m. The simulation is forced by a seasonal climatological dataset, based on NCEP/NCAR reanalysis and satellite data. The particle fields used to compute scavenging are produced by a biogechemical model coupled with NEMO: PISCES-v2 (Pelagic Interactions Scheme for Carbon and Ecosystem Studies) (Aumont et al., 2015) as modified by Aumont et al. (2017). PISCES simulates the lower trophic levels of the ocean (phytoplankton and zooplankton) and the cycles of carbon, oxygen, and the main limiting nutrients (NH_4^+, NO_3^-, PO_4^{3-}, $Si(OH)_4$ and Fe). For all plankton groups, constant Redfield C/N/P ratios are imposed, but iron and silica are explicitly computed. PISCES also computes dissolved inorganic carbon (DIC), dissolved organic carbon (DOC) and sinking particles. Nutrients, chlorophyll and alkalinity have been validated against measurements (Aumont et al., 2015). In this study, circulation and particle fields are averaged over periods of 5 d.

PISCES simulates nine particle types which are able to scavenge thorium. Four types correspond to living plankton, divided into nanophytoplankton (phy), diatoms (phy2), microzooplankton (zoo) and mesozooplankton (zoo2). Four others are detritus produced by plankton through mortality, egestion of fecal pellets, aggregation of phytoplankton and coagulation of dissolved organic carbon: these are particulate organic carbon (POC), divided in smaller (sPOC) and larger (bPOC) than 100 µm size classes, calcite ($CaCO_3$) and biogenic silica (bSi). Particulate organic carbon is modeled using the variable lability version, validated against profiles of observations from the Atlantic and Pacific basins (Aumont et al., 2017). Taking a continuum of POC lability into account increased POC concentration in the interior of the ocean by one or two orders of magnitude, making them much closer to observations than in previous model versions. The last scavenging particles are lithogenic dust (dus). In PISCES, plankton does not sink, sPOC and dust sink at a constant speed of 2 $\mathrm{m\,d^{-1}}$, bPOC, cal and bSi sink at 50 $\mathrm{m\,d^{-1}}$. The spatial distribution of each of the nine solid phases simulated by PISCES are shown on Figures 7.4 and 7.5. Each distribution is unique: phytoplankton groups and microzooplankton are found only very close to the surface in the euphotic zone whereas non living particles as well as mesozooplankton are found throughout the water column. Horizontally they can be ubiquitous (phy), very localized (dus), or mainly present at high latitudes (phy2 and bSi).

In our model, the affinity of each particle type for ^{234}Th is defined by a partition coefficient. Scavenging processes are not explicitly represented, but diagnosed from equations (6) and (7) using the concentrations and vertical speeds from PISCES. This approach greatly reduces the computational costs as only one tracer, total ^{234}Th, is transported. As the half-life of ^{234}Th is only 24.1 d, it cannot take more than one year to reach steady

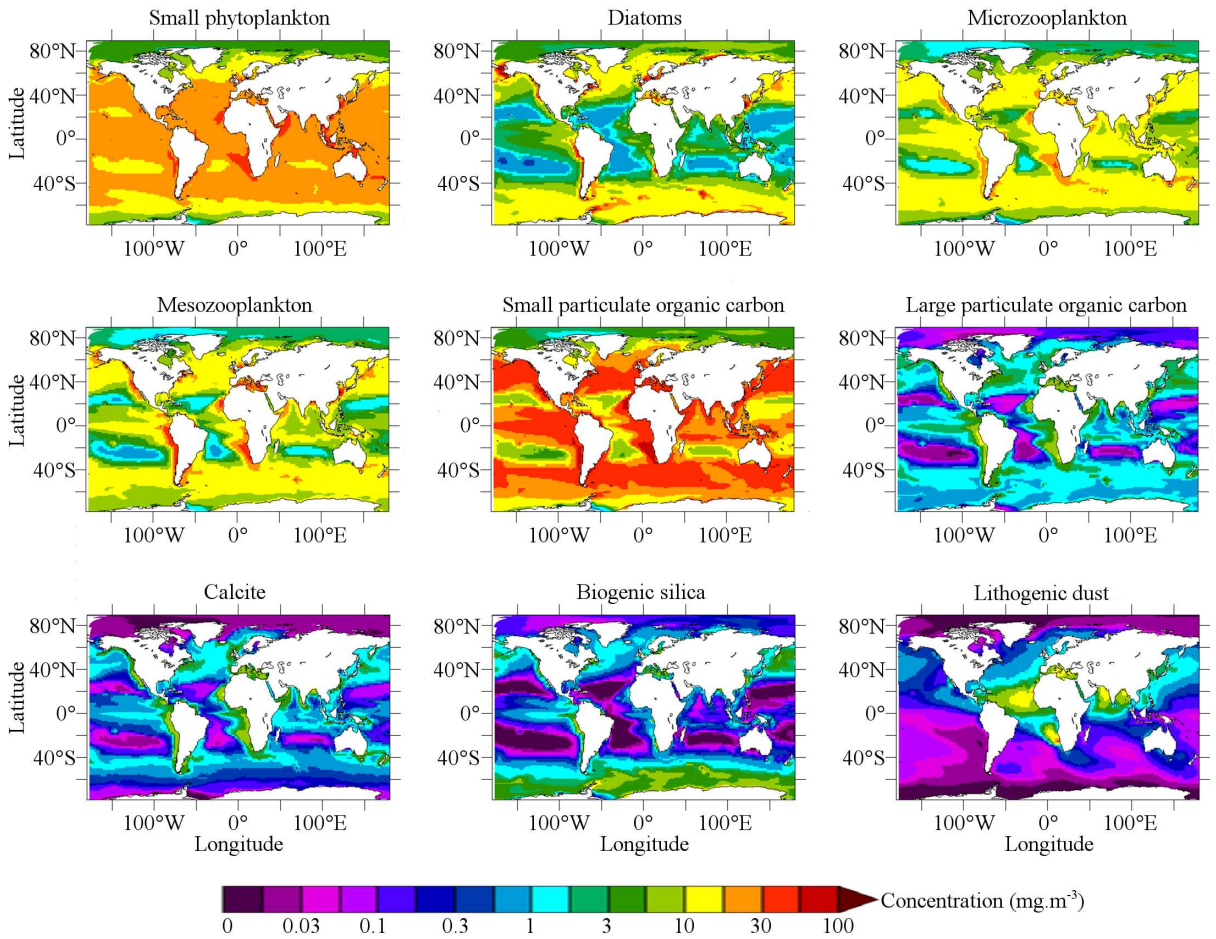

Figure 7.4: Particle concentrations simulated by PISCES, averaged from the surface to 100 m deep and over a year

state. This is why our model simulates 2 years of ^{234}Th dynamics. What we call "model results" from now on are the ^{234}Th activities of the second year. Following Resplandy et al. (2012), we define the "equilibrium depth" as the shallowest depth at which the thorium deficit $U - Th_{tot}$ is lower than 50 dpm m^{-3}, and all analyses of carbon export will be performed from the surface to this depth.

7.2.2.3 Inverse method

The goal of the inversion is to find a set of K_p^d values which makes our model results as close as possible to the observations. This is like using the model in a reverse mode, computing the unknown causal factors, i.e. the partition coefficients, by using their consequences, i.e. the ^{234}Th activities, justifying the adjective "inverse" for this type of method. The difference between model ^{234}Th and observations is described in the following equation:

$$\boldsymbol{Th^{mod}(K^d) = Th^{obs} + \eta} \tag{7.9}$$

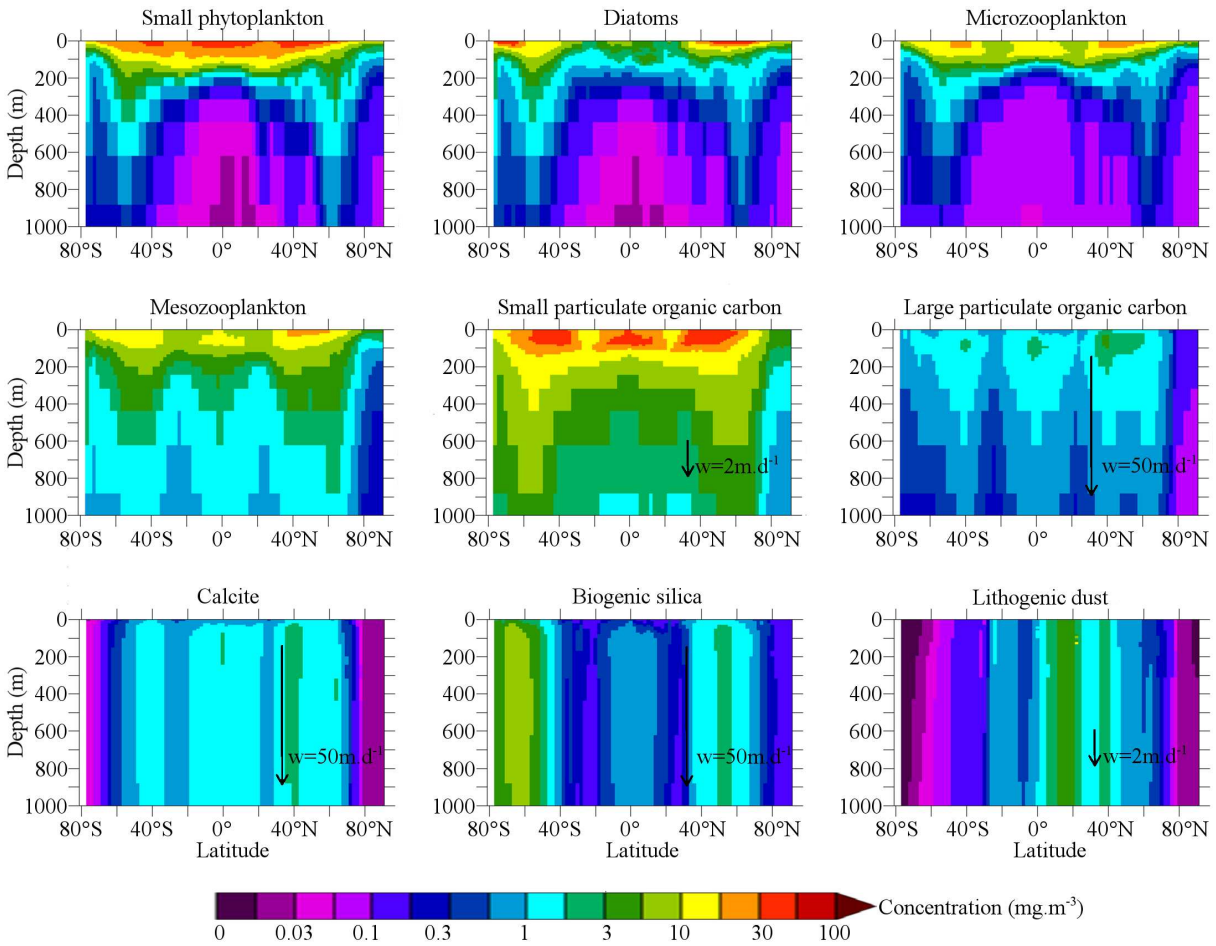

Figure 7.5: Particle concentrations simulated by PISCES, averaged zonally and over a year

Here, $\boldsymbol{Th^{obs}}$ is a vector including all ^{234}Th observations, $\boldsymbol{Th^{mod}}$ is the vector of ^{234}Th model outputs at the same locations as in $\boldsymbol{Th^{obs}}$, and $\boldsymbol{\eta}$ is the vector of residuals. Inversion consists in minimizing $\boldsymbol{\eta}$ by means of an algorithm. Model ^{234}Th is taken at the horizontal grid cells and days of year of the observations. As vertical gradients are strong and can be represented by the model, model ^{234}Th is vertically interpolated at the observation depths. Since the dynamical fields used in our forward model are annual averages, interannual variations are not taken into account.

As the problem is overdetermined, with 5460 ^{234}Th observations and 9 unknowns (the K_p^d values for each type of particle), it is impossible to exactly fit the model to the data. The optimal set of K_p^ds is found by minimizing a function of the residuals, called cost function. Two least-squares cost functions (see Appendix A) are considered: C_{tot} and C_{tp}. The first, C_{tot}, considers only the total ^{234}Th, which is the most commonly measured quantity and is used to compute carbon export in the deficit method. The second cost function, C_{tp}, also considers particulate ^{234}Th. The main advantage of C_{tp} is that particulate ^{234}Th contains information on the partition coefficients of non-sinking plankton and slowly-sinking small organic particles, which together constitute the vast majority of the particulate matter but contribute little to the total ^{234}Th deficit. Model

particulate ^{234}Th activity is computed using equation (7.7). Thus:

$$C_{tot}(\boldsymbol{K^d}) = \sum_i (Th_i^{tot,mod}(\boldsymbol{K^d}) - Th_i^{tot,obs})^2 \tag{7.10}$$

$$C_{tp}(\boldsymbol{K^d}) = \sum_i (Th_i^{tot,mod}(\boldsymbol{K^d}) - Th_i^{tot,obs})^2 + \sum_j (Th_j^{par,mod}(\boldsymbol{K^d}) - Th_j^{par,obs})^2 \tag{7.11}$$

The posterior uncertainties (i.e. uncertainties in the K_p^d values) are computed by assuming that errors on observed and modeled ^{234}Th, called prior errors, have zero expectation, no correlation, and the same variance (see Appendix A). On the one hand, several reasons can make a partition coefficient highly uncertain under this approximation. If a given particle class does not adsorb much thorium, because of either a low concentration or a low partition coefficient, the relative uncertainty on its partition coefficient will be higher. The relative scarcity of observations is another source of uncertainty, particularly affecting the most localized particle types such as dust and biogenic silica. When two particle classes have similar spatial distributions, their partition coefficients are said to be correlated (Gloor et al., 2001), increasing the uncertainties in both of them because some effects can be attributed equally to either of them. On the other hand, some types of errors are not taken into account in the estimated posterior uncertainties. Although they have a large impact on the thorium cycle, particle concentrations, vertical sinking speeds and the oceanic circulation are not determined by the inversion, but are directly taken from NEMO-PISCES. Errors in each of these physical quantities might bias the K_p^d estimates. Another neglected source of error on K_p^d values is the correlation of prior errors. Prior errors are assumed to be randomly distributed, like a white noise. If, on the contrary, they are correlated over large regions, the posterior uncertainties will be larger than estimated.

The second result of the inversion is the residuals. Residuals show what the model cannot fit. If they remain high and error variance cannot be reduced much, this would indicate that there are errors either in the observations or in the construction of the model. In an ideal case, residuals should be similar to a noise and present no coherent spatial or temporal pattern.

7.2.2.4 List of inversions

In this study, the results of seven inversions, listed in Table 7.1 by increasing complexity, are presented.

Table 7.1: List of inversions

	Control	Inv. T	Inv. TP	Inv. TZ	Inv. TPZ	Inv. TZM	Inv. TPZM
Cost function	C_{tot}	C_{tot}	C_{tp}	C_{tot}	C_{tp}	C_{tot}	C_{tot}
Particle classes	1	5	5	5	5	5	5
Sensitivity study	Yes	No	No	No	No	No	No
K_d varying with depth	No	No	No	Yes	Yes	Yes	Yes
Particle profile correction	No	No	No	No	No	Yes	Yes
Figures	6,7		8,9				10,11,12,13,14

The first three inversions are based on a constant K_p^d hypothesis. Their partition coefficients depend only on the nature of particles and do not vary with time and location. Adsorption dynamics is not considered: equilibrium is assumed to be achieved immediately. The first and simplest inversion is the Control one. Control uses C_{tot} as a cost function and determines only one partition coefficient, which applies to all particles. This simulation is used in two ways. First, its partition coefficient and cost functions after inversion are used as references for the other, more complex, inversions. Second, the sensitivity of the forward model to the partition coefficients is estimated around the values of the Control simulation. This step is required to decide which K_p^d can be determined by our inversions (see Section 7.2.3.1). The two other inversions are T and TP. They constrain the partition coefficients of five different particle pools and differ only in the cost function they minimize: C_{tot} (T) or C_{tp} (TP).

The remaining four inversions are based on a more complex ^{234}Th model, designed to reduce the vertical biases in the residuals. Both the modeled and observed particle concentrations decrease with depth because of remineralization or dissolution. Remineralization and dissolution should lead to a ^{234}Th excess below the equilibrium depth and to low particulate ^{234}Th activities at depth due to the lack of particles to adsorb onto. But large excesses compared to ^{238}U are rarely measured and particulate activities below the euphotic layer are relatively constant with depth, suggesting that variations in concentrations are compensated by variations in partition coefficients. For this reason, a new degree of freedom was added in inversions TZ, TPZ, TZM and TPZM, allowing the K_p^d of non-living particles to vary with depth. This is a way to relax the questionable equilibrium hypothesis without suffering from the cost and complexity of an explicit dynamics model. As Th adsorption onto particles can take months (Lerner et al., 2016), it is likely that sinking particles can continue to adsorb Th on their way. Plankton does not require depth-dependent K_p^d values because it is concentrated in the euphotic layer and does not

sink. This variability is implemented as a linear increase between 100 and 1000 m.

$$K_p^d = K_{p,sh}^d \qquad (z < 100\ m) \tag{7.12}$$

$$K_p^d = K_{p,sh}^d + \frac{z-100}{900}(K_{p,dp}^d - K_{p,sh}^d) \qquad (100\ m < z < 1000\ m) \tag{7.13}$$

The four inversions differ in the cost function they minimize and the particle fields they use. Inversions TZ and TZM minimize C_{tot}, whereas TPZ and TPZM minimize C_{tp}. Inversions TZ and TPZ use particle fields from PISCES at all depths, whereas TZM and TPZM replace PISCES particle concentrations below 100 m by a power function of depth constrained by observations, as described in Appendix B, in order to correct for known PISCES biases at these depths.

7.2.3 Results

7.2.3.1 Model sensitivity and correlation: which partition coefficients can be constrained ?

Although the problem is formally overdetermined, it does not imply that the K_p^d value for each of the nine particle types can be determined properly by the inversion technique. Poor determination can occur if a particle type has a negligible influence on the ^{234}Th cycle or if it is distributed in a very similar way to another particle type. A sensitivity analysis needs to be performed to determine the K_p^d values that can be independently constrained. The sensitivity of total and particulate ^{234}Th activities to each of the fourteen unknowns of our inversions have been computed. The unknowns are the partition coefficients for each of the 4 plankton types, and two partition coefficients for each of the 5 other particle types: one in the upper ocean, $K_{p,sh}^d$, and the other at 1000 m deep, $K_{p,dp}^d$, where p is the particle type (see Section 7.2.2.4). Fourteen forward model simulations have been carried out to compute sensitivity. In each simulation, one K_p^d is increased by 0.005% compared to the standard value determined in the Control inversion, and the sensitivity is computed by comparing the results to the standard ^{234}Th activity. At point i, the model sensitivity to the partition coefficient of the particle class p at depth j (sh or dp) is written the following way:

$$\sigma_{p,j}^i = \frac{\partial Th}{\partial K_{p,j}^d} \tag{7.14}$$

It has been checked that all steps from 0.0001% to 1% produce the same value for this derivative, and that the left-derivative was identical to the right-derivative. A positive (negative) sensitivity to a given K_p^d means that an increase in this K_p^d increases (decreases) the ^{234}Th activity. Particle classes with high sensitivities are likely to be important

carriers (large impact on particulate ^{234}Th) or exporters (large impact on total ^{234}Th) of the trace element, unless their K_p^ds are very small. Particle classes with low sensitivities are more poorly constrained, unless they have very high K_p^ds. Indeed, they might be used by the model for second order adjustments, potentially leading to spurious results. Sensitivity is a local quantity computed at each observation point. The total or particulate ^{234}Th sensitivities to each partition coefficient are shown on Figure 7.6. The ideal case to constrain a given partition coefficient is when at least some local activities are very sensitive to it, because a high sensitivity reduces the posterior uncertainty.

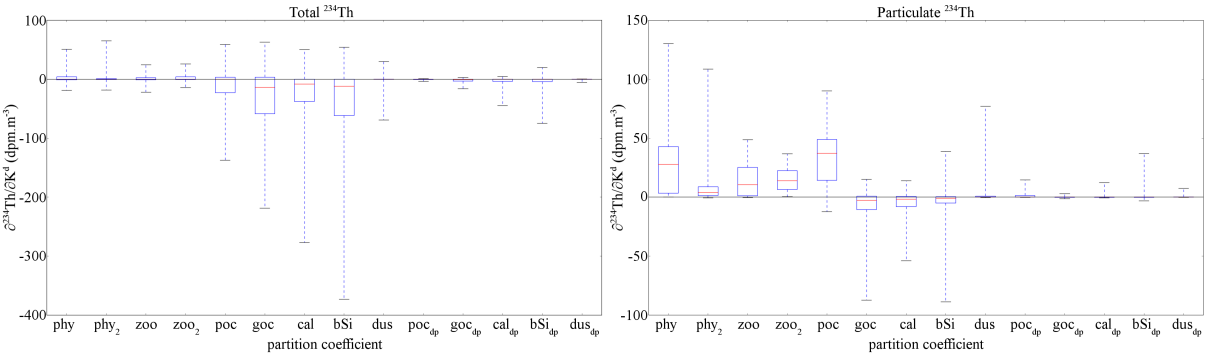

Figure 7.6: Sensitivity of total and particulate ^{234}Th activities to changes in the value of each partition coefficient. Boxes represent quartiles and dashed lines the whole range of values.

The fourteen sensitivity simulations can also be used to compute the correlation between the impacts each K_p^d has on the ^{234}Th activities. Correlation is a global quantity that is closely related to sensitivity:

$$C_{pq} = \frac{\sum_i \sigma_p^i \sigma_q^i}{\sqrt{\sum_i \left(\sigma_p^i\right)^2 \times \sum_i \left(\sigma_q^i\right)^2}} \tag{7.15}$$

Correlation between two particle classes is high (close to 1) when they have a similar distribution and role in the ^{234}Th cycle. As a consequence, the specific contribution of each of these classes may be difficult to determine, and they may need to be merged into a single pool with a single K_p^d. A negative correlation indicates particles with opposite effects on the ^{234}Th activity, which may also limit the ability of the inversion procedure to compute a precise K_p^d for these particles. In the ideal case for inversion, correlations are close to zero and the various K_p^ds can be inverted separately from each others, using their own specific data. The two correlation matrices, for total and particulate ^{234}Th, are shown on Figure 7.7.

Total and particulate ^{234}Th (Figure 7.6) have very different sensitivities, meaning they contain complementary information. On the one hand, total ^{234}Th depends primarily on the K_p^ds of sinking particles in the upper 100 m. Higher values of these K_p^ds lead to a

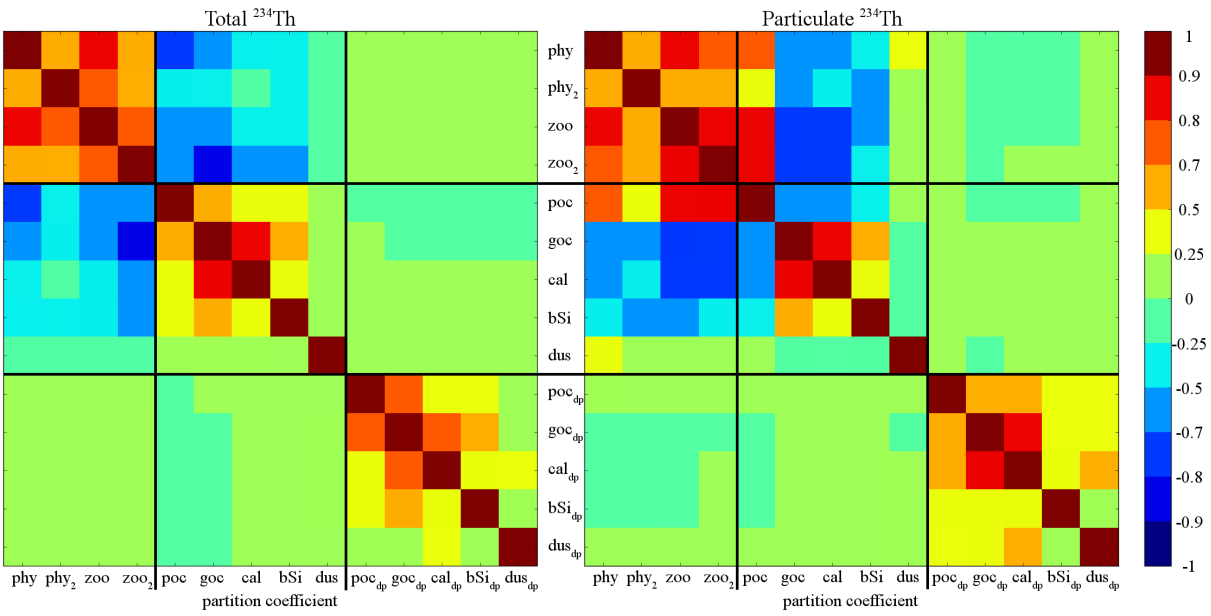

Figure 7.7: Correlation matrices of the sensitivity of total and particulate ^{234}Th activities to partition coefficients

stronger export and thus, to smaller total ^{234}Th activities in the upper ocean. Plankton has a smaller but non-negligible impact on total ^{234}Th with an opposite sign: as plankton does not sink, the thorium adsorbed on this phase is retained in the upper ocean. One the other hand, particulate ^{234}Th is most sensitive to the most abundant particles, which are small particulate carbon and plankton. Larger K_p^d values for these particle types increase the particulate ^{234}Th activity. The effect of fast-sinking particles is far smaller, sometimes even negative because they draw down total ^{234}Th activities. Thorium-234 is less sensitive to the K_p^d of lithogenic dust, which is both far less abundant than plankton and sPOC (Fig. 7.4) and slower to sink than bPOC, calcite and biogenic silica. For this reason, posterior uncertainty on this K_p^d is expected to be higher. The same problem occurs with partition coefficients at 1000 m. Particle concentrations below the euphotic layer are low, so that a large increase in deep K_p^ds has a small effect on ^{234}Th. Small observational or model errors on the deep ^{234}Th activities can largely deviate the deep K_p^ds computed by the inverse algorithm which, as a consequence, suffer from large uncertainties.

Correlation matrices of total and particulate ^{234}Th are rather similar (Fig. 7.7). Both underline a strong correlation between the four plankton classes since none of them sinks. In PISCES, large POC and calcite are similarly distributed in space and share the same sinking speed. As a consequence, their K_p^d values are also very correlated. Biogenic silica is somewhat correlated with the other sinking particles. However, this correlation is weaker because bSi has a different distribution, with the highest concentrations found in the high latitudes (Fig. 7.4). Dust is not correlated to the other materials because of its very specific distribution (Fig. 7.4). The K_p^ds values at 1000 m are relatively independent from the surface K_p^ds. Small POC exhibits very specific characteristics: its effect on total

^{234}Th is similar to that of the other sinking particles (more deficit) whereas its effect on particulate ^{234}Th looks like that of non-sinking plankton (more particulate ^{234}Th).

Three consequences arise from these results. First, total and particulate ^{234}Th contain complementary information. Adding particulate thorium in the cost function makes it possible to better constrain the partition coefficients of plankton and sPOC. Second, some K_p^d values cannot be determined individually. The four plankton types do not have distinct enough signatures to be considered separately. Thus, in the rest of this study, all plankton types are merged into a single pool with a unique K^d. For the same reason, bPOC and calcite are also merged. All other K_p^d values are determined individually. Finally, the K_p^ds of all particle types at 1000 m and of lithogenic dust at surface are expected to suffer from large uncertainties. However, estimating them should not have detrimental effects on the determinations of the other K^ds because they are controlled by different subsets of the observations.

7.2.3.2 Partition coefficients and residuals after inversion

Inversions T and TP produced a K_p^d estimate for each of the five following particle types: plankton, sPOC, bPOC/cal, biogenic silica and lithogenic dust (see Table 7.2). These partition coefficients are constant both in space and time. They differ between the two inversions because they are based on two different cost functions. The five K_p^d estimates are displayed in Table 7.2 with confidence intervals based on one standard deviation. The residuals of TP are shown in Fig. 7.8 (total ^{234}Th) and Fig. 7.9 (particulate ^{234}Th). Positive residuals indicate that the model overestimates ^{234}Th activity. In the case of total ^{234}Th, this means that export is underestimated, whereas in the case of particulate ^{234}Th, it means that the affinity of particles for ^{234}Th is overestimated.

Table 7.2: Constant partition coefficients after inversions Control, T and TP. Confidence intervals are based on one standard deviation.

Inversion	Cost function	K_p^d (10^6)				
		Plankton	sPOC	bPOC/cal	bSi	dust
Control	C_{tot}			1.95–2.02		
T	C_{tot}	7.51–9.05	8.36–9.66	2.14–2.33	1.10–1.29	10.8–15.5
TP	C_{tp}	1.80–2.07	3.93–4.32	1.90–2.03	1.29–1.44	14.0–16.7

The partition coefficient estimated in the Control inversion is 1.95–2.02 $\times$ 10^6. The K_p^d values estimated by inversions T and TP range between 1.1 $\times$ 10^6 and 16.7 $\times$ 10^6, confirming that thorium is a highly particle-reactive element. Two main results are established: biogenic silica has a lower affinity for thorium than the other phases and small particles have a higher affinity than large particles. The K_p^d estimates of the fast sinking particles are not very sensitive to the choice of the cost function. This result is consistent with our sensitivity analysis: these particles have a large impact on the total ^{234}Th

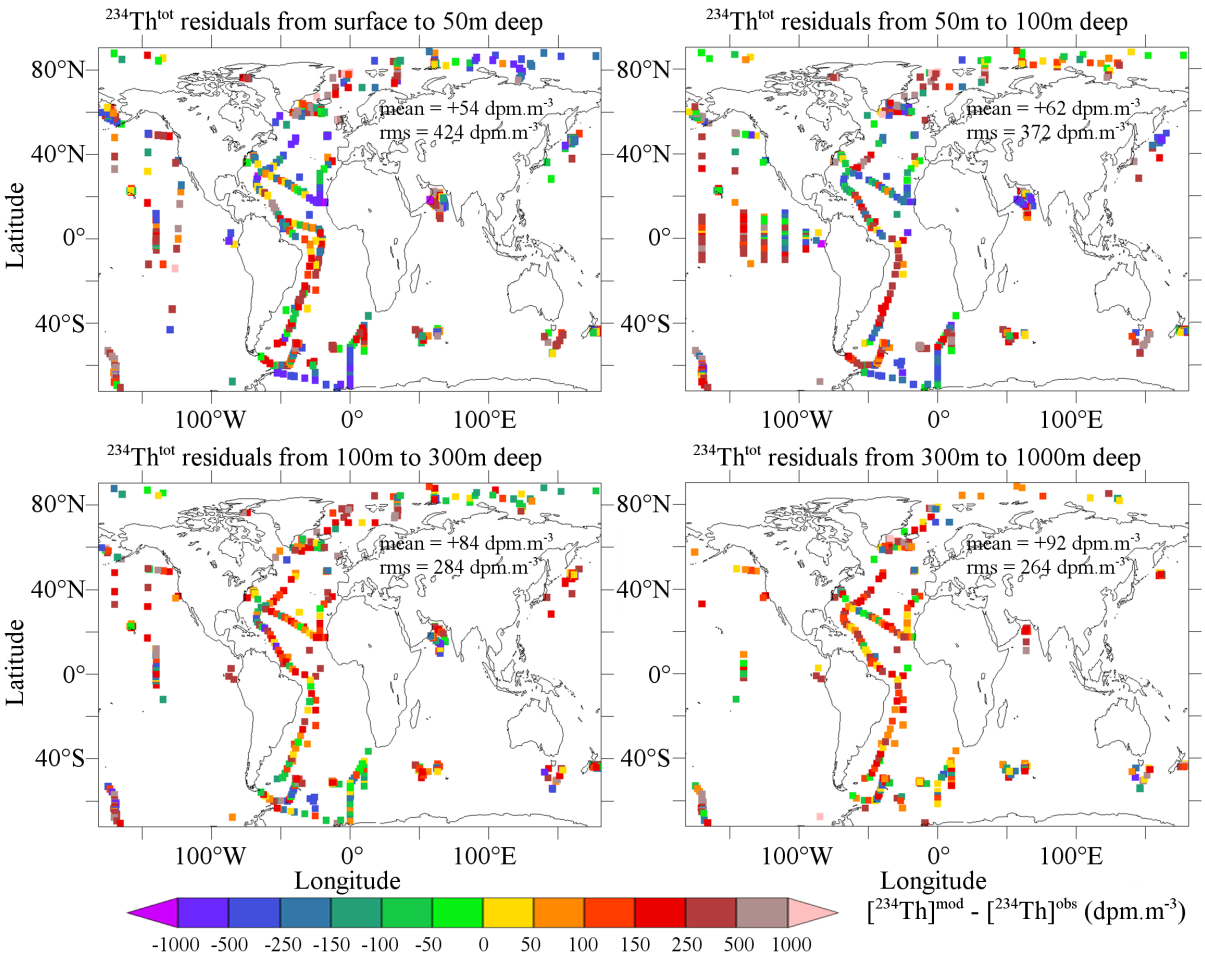

Figure 7.8: Total ^{234}Th residuals (mod - obs) after inversion. The cost function is C_{tp}. Partition coefficients do not vary with depth (inversion TP).

deficit, but a small impact on particulate ^{234}Th activities. The K_p^d for large POC and cal is 1.90–2.33 $\times$ 10^6, whereas the K_p^d for bSi is 1.10–1.44 $\times$ 10^6, about 40% lower. Plankton and slowly sinking particles have higher K_p^d, but their values depend on the chosen cost function. Lithogenic dust has the highest K_p^d, between 10.8 and 16.7 $\times$ 10^6. The K_p^d values of small POC and plankton produced by inversion T display much higher values (8.28–9.58 $\times$ 10^6 and 7.87–9.45 $\times$ 10^6 respectively) than those obtained with inversion TP (3.85–4.24 $\times$ 10^6 and 1.83–2.09 $\times$ 10^6). As explained in section 3.1, particulate ^{234}Th is more sensitive to these two partition coefficients than total ^{234}Th, making the results of inversion TP more reliable than those of T.

With the K_p^d estimates from inversion TP, 30.6% of ^{234}Th sinking below the equilibrium depth is exported by small POC, 25.8 % by large POC, 20.4 % by $CaCO_3$, 16.4 % by bSi and 6.8 % by dust. As a consequence of their higher K_p^ds and concentrations, small POC and dust drive 37.4 % of the total thorium export, despite having a much slower sinking speed. Down to the equilibrium depth, the global average total ^{234}Th activity is 2141 dpm m^{-3}, 17.1% of which is attached to particles. Most of this particulate ^{234}Th is carried by slow or non-sinking particles: 41.8 % is carried by plankton, 48.4 % by sPOC

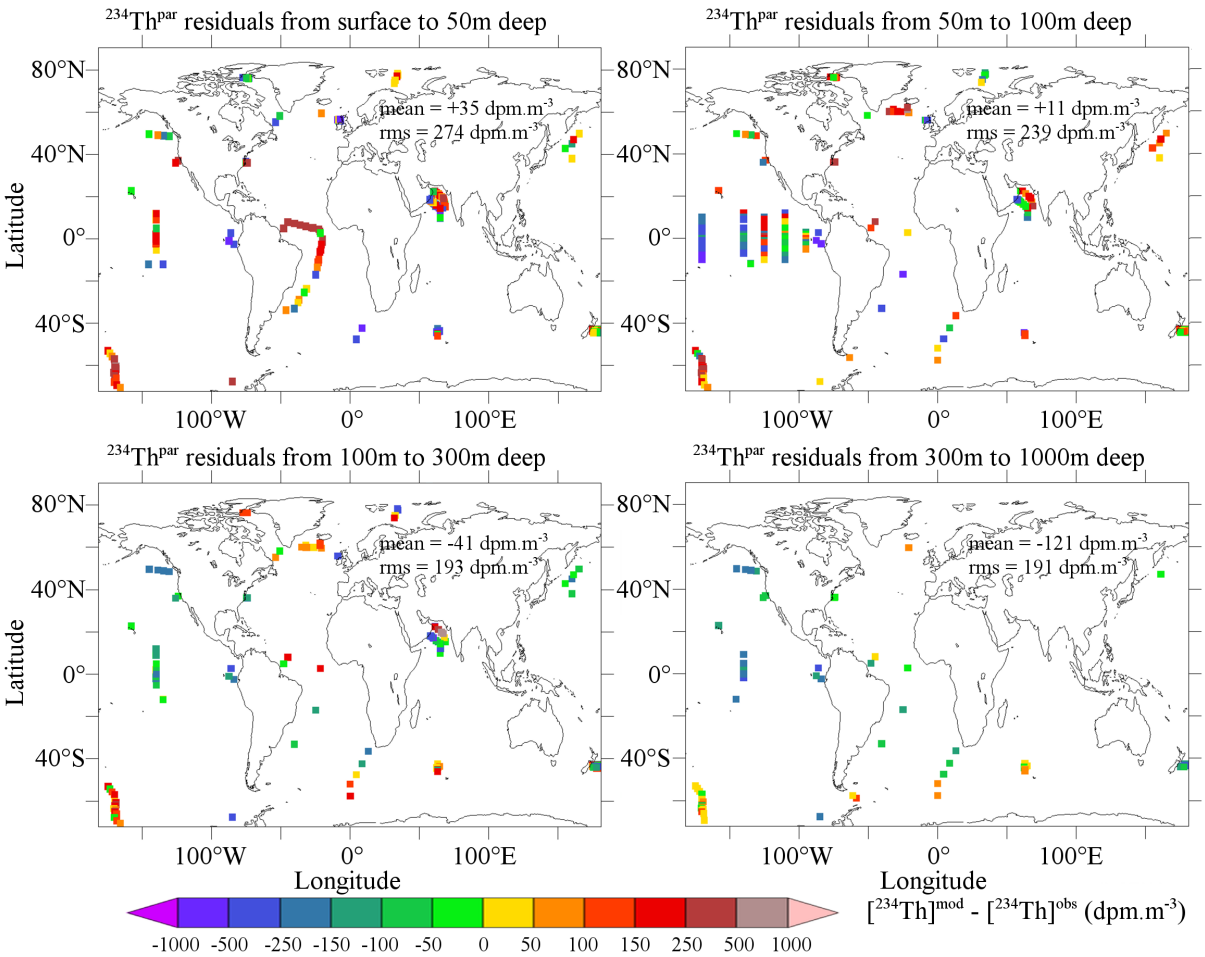

Figure 7.9: Particulate ^{234}Th residuals (mod - obs) after inversion. The cost function is C_{tp}. Partition coefficients do not vary with depth (inversion TP).

and 7.0 % by lithogenic dust, but only 1.2 % by bPOC, 0.9 % by $CaCO_3$ and 0.7 % by bSi.

The residuals constitute another very important source of information in inversions. The root mean square error (rmse), a proxy of the cost function representing the average distance between the model and the observations, remains high (see Table 7.3). The standard deviation computed from the observations of total ^{234}Th is 456.8 dpm m^{-3}. The root mean square of the residuals after the Control inversion is 19.5% lower: 356.4 dpm m^{-3}. In the case of inversion T, it is equal to 344.7 dpm m^{-3} (or 43% of explained variance), which is not a large gain compared to the Control experiment. As expected, the rmse of total ^{234}Th is higher in TP (348.5 dpm m^{-3}) than in T. However, the difference is small. On the other hand, the rmse of particulate ^{234}Th is almost two fold lower. Thus, a lot of additional information, especially on small particles, can be extracted from particulate ^{234}Th at the cost of only a slight reduction in the ability of the model to represent total ^{234}Th deficit.

Inspection of the residuals also reveals some systematic biases. For instance, in the

Table 7.3: Mean and root mean square residuals of total and particulate ^{234}Th after inversions Control, T and TP

Inversion	Cost function	Depth level (m)	mean (dpm m^{-3})		rms (dpm m^{-3})	
			total	particulate	total	particulate
Control	C_{tot}	z < 100	+82.7	-93.8	418.3	281.2
		100 < z < 1000	+67.9	-145.5	273.5	224.1
		all	+75.6	-113.9	356.4	260.5
T	C_{tot}	z < 100	+47.5	+439.6	396.7	525.7
		100 < z < 1000	+77.3	+147.2	277.1	297.6
		all	+61.8	+325.9	344.7	451.0
TP	C_{tp}	z < 100	+57.5	+20.7	403.0	255.0
		100 < z < 1000	+86.8	-63.5	277.3	192.4
		all	+71.6	-12.0	348.5	232.7

eastern equatorial Pacific, ^{234}Th observations between 20°N, 20°S, 95°W and 170°W are relatively homogeneous, but the inversion reveals negative residuals close to the western coast of America and positive residuals more offshore. This result suggests that, in the model, scavenging decreases too quickly toward the open ocean, which might be related to the particle fields of PISCES. Another pattern in the residuals is seen in the high latitudes, where the total ^{234}Th activities, generally measured in late summer, tend to be underestimated by the model, whereas the spring and early summer activities tend to be overestimated. In the South Atlantic subtropical gyre, the total ^{234}Th observations acquired during GEOTRACES GA02 exhibit neither very low nor very high values, which suggests moderate scavenging. Yet, the model predicts almost no scavenging as a result of very low simulated concentrations of sinking particles in this region. As a consequence, the total ^{234}Th residuals are systematically positive.

The largest biases in the inversion are found in the vertical distribution of ^{234}Th activities. At low and mid latitudes, deeper than 100 m, inversion TP portrays higher total ^{234}Th and lower particulate ^{234}Th activities than in the observations (Table 7.3). On average, between 300 and 1000 m, particulate ^{234}Th is more than twice as high in the observations as in the model. At these depths, the model after inversion presents a total ^{234}Th excess due to the release of thorium by particles when they are remineralized or dissolved. Such an excess is sometimes present in the observations, but it is not systematic and remains small. This bias in our model does not occur in the high latitudes because of the large and deep vertical mixing in winter. A solution to this bias would be to increase the partition coefficients with depth in order to compensate for the loss of particulate matter and to maintain the same vertical thorium flux. This is physically justifiable, since particles produced in the surface have time to scavenge more trace metals during their descent. Such a modification can be implemented without changing the physical and biogeochemical models and is presented in the next section.

7.2.3.3 Inversions with depth-dependent partition coefficients

Our sensitivity experiments have shown that 9 partition coefficients can be determined by inversions TZ and TPZ (see Section 7.2.3.1): one for plankton and two for each of the four sinking particle classes (small POC, large POC and calcite, biogenic silica and dust). Each sinking particle class can be characterized by a K_p^d between the surface and 100 m and another K^d at a depth of 1000 m. Partition coefficients are set to vary between 100 and 1000 m in a linear way (cf. Equations 7.12). The resulting K_p^d estimates are shown in Table 7.4. Surface K_p^d values are very similar to the depth-invariant K_p^ds of inversions T and TP. This is because the inversion is most sensitive to ^{234}Th activities in the mixed layer (see Fig. 7.6), where most of the deficit occurs. Because of lower sensitivities at greater depths, K_p^ds at 1000 m have higher uncertainties, even in relative terms. As expected, deep K_p^ds are much higher than surface ones, usually by one order of magnitude. They range from 0.26×10^6 to 187×10^6. Only biogenic silica has a K_p^d of the same order of magnitude throughout the water column.

Table 7.4: Depth-dependent partition coefficients after inversions TZ, TPZ, TZM and TPZM. Confidence intervals are based on one standard deviation.

Inversion	Cost funct.	Profile correct.	Depth level (m)	K_p^d (10^6)				
				Plankton	sPOC	bPOC/cal	bSi	dust
TZ	C_{tot}	No	< 100	5.32–6.66	8.45–9.66	1.89–2.07	0.79–0.99	7.4–11.7
			1000		48.7–78.9	7.35–9.50	0.26–1.74	82–187
TPZ	C_{tp}	No	< 100	1.42–1.69	4.39–4.79	1.81–1.94	1.06–1.21	12.5–15.0
			1000		16.5–26.1	8.8–10.5	0.70–1.90	59–115
TZM	C_{tot}	Yes	< 100	5.55–6.91	9.7–11.0	1.71–1.89	0.79–1.01	6.1–10.3
			1000m		60.2–89.2	11.4–15.6	4.38–9.00	57–167
TPZM	C_{tp}	Yes	< 100	1.26–1.53	4.73–5.14	1.70–1.84	1.07–1.23	12.0–14.5
			1000		10.8–17.5	18.0–20.9	8.1–11.4	49–107

This peculiar behavior of bSi is linked to the lack of significant vertical variations in bSi in PISCES, as shown in Fig. 7.5. As sinking biogenic silica is dissolved very slowly in the model, it does not release much thorium below the euphotic layer and cannot create a ^{234}Th excess. A vertically uniform K^d is then able to account for the deep near-equilibrium, and no increase with depth is required. However, this feature is likely to be spurious. In-situ data from GEOTRACES and from Lam et al. (2011) exhibit a significant decrease in biogenic silica with depth. Other particle pools of PISCES are also shown to have some bias. In particular, simulated vertical profiles of calcite show the same deficiency as biogenic silica: calcite is dissolved far too slowly in the model. In order to correct for these biases, particle concentrations deeper than 100 m are replaced in the last two inversions by data-constrained distributions, described in Appendix B.

Inversions TZM and TPZM only differ from TZ and TPZ by the profile correction scheme. Unsurprisingly, TZM and TPZM produce surface K_p^ds similar to that of the other

inversions (Table 7.4). As the concentration of dust is unchanged and the concentration of small particulate organic carbon is only modestly altered, the deep K_p^d values of these two particle classes in deep waters are also little changed in TZM and TPZM in comparison with TZ and TPZ, respectively (the confidence intervals overlap). The major changes produced by TZM and TPZM are an increase by a factor of 2 in the deep K_p^d of bPOC and cal and by a factor of 6 to 8 for the K_p^d of bSi, making the deep K^ds more similar to each other. In TZM and TPZM, all partition coefficients in deep waters are larger than 4.38×10^6, and are between 3 and 14 times as high as the surface partition coefficients.

Inversions with depth-dependent partition coefficients reduce the residuals but only by a limited amount (see Table 7.5). The rmse for both total and particulate ^{234}Th are reduced by less than 2% when depth-dependent K_p^d is allowed. The correction of the vertical profiles of particle concentrations further reduces the rmse. But the improvement is even more modest: less than 1%. Only 4 to 5% of the error variance in T and TP inversions can be explained by allowing K_p^d to grow linearly with depth. This figure is higher for data below m but still quite low: around 10% of total ^{234}Th and 15% of particulate ^{234}Th error variance. This modest gain can be explained by the predominance of noise-like errors and the existence of other biases. The effect of depth-dependent K_p^d is better highlighted by the map of the residuals from TPZM between 100 and 1000 m (Fig. 7.10), which should be compared with the same map for TP (Fig. 7.8 and Fig. 7.9). The total ^{234}Th residuals from TPZM and TPZ display very similar spatial patterns, as overestimates and underestimates occur at the same locations and have the same orders of magnitude. However, the average bias is divided by five between 100 and 300 m, and by three below 300 m. Particulate ^{234}Th bias was divided by six and its sign reversed from an underestimation to a slight overestimation. The model after inversion is no longer systematically overestimating ^{234}Th activities below the euphotic layer due to a lack of scavenging. This improvement depends little on the particle distribution used.

Results from inversion TPZM suggest that each particle type is a major ^{234}Th scavanger in at least some regions of the world ocean (Fig. 7.11). Lithogenic dust explains about 50% of the export at the equilibrium depth in the low latitudes of the North Atlantic and Indian Oceans. In the rest of the ocean, they play a negligible role in ^{234}Th export. Biogenic silica is the largest cause of export in the Southern Ocean. At the global scale, lithogenic dust only accounts for 8.4% of the ^{234}Th export and biogenic silica for 12.1%. Small POC, bPOC and $CaCO_3$ are the largest contributors to ^{234}Th export globally, with 30.2% for sPOC, 23.4% for bPOC and 25.9% for $CaCO_3$. Small POC dominates in the oligotrophic gyres whereas bPOC and $CaCO_3$ dominate in productive regions such as the eastern boundary upwelling systems. The one-box carbon export models usually rely on the assumption that the average carbon to ^{234}Th ratio for sinking particles is equal to the equivalent ratio for the large sinking particles. Yet, our model suggests that this assumption may not hold as the contribution from small materials, whose partition

Table 7.5: Mean and root mean square residuals of total and particulate ^{234}Th after inversions TZ, TPZ, TZM and TPZM

Inversion	Cost function	Profile correction	Depth level (m)	mean (dpm m^{-3})		rms (dpm m^{-3})	
				total	particulate	total	particulate
TZ	C_{tot}	No	z < 100	+51.3	+354.9	393.3	456.1
			100 < z < 1000	+7.2	+212.1	267.4	318.6
			all	+30.2	+299.4	338.9	408.2
TPZ	C_{tp}	No	z < 100	+62.4	+9.2	400.0	254.4
			100 < z < 1000	+14.4	-15.9	265.5	186.4
			all	+39.4	-0.6	342.2	230.4
TZM	C_{tot}	Yes	z < 100	+49.2	+385.8	392.6	482.7
			100 < z < 1000	+11.0	+344.4	262.7	413.6
			all	+30.9	+369.7	336.7	457.1
TPZM	C_{tp}	Yes	z < 100	+63.6	+9.1	399.6	254.5
			100 < z < 1000	+21.0	+10.6	263.7	177.8
			all	+43.2	+9.7	341.3	227.8

coefficients are much larger, may be far from small: for instance, in the subtropical gyres, small particles contribute to more than 90% to ^{234}Th export.

7.2.4 Discussion

7.2.4.1 Comparisons with other partition coefficient estimates

The partition coefficients of thorium isotopes for particles reported in previous studies lie between 10^4 (Lin et al., 2015) and 10^9 (Dutay et al., 2009; Hayes et al., 2015), which is a very large range. Furthermore, studies tend to disagree on the major carrier phases of Th in ocean waters. Our novel approach, based on a global inversion with a 3D time-dependent model, sheds a new light to this issue.

It has already been proposed that biogenic silica was not a major carrier phase of thorium. From an analysis of sediment trap particles, Chase et al. (2002) has shown that the K^d of ^{230}Th was one order of magnitude lower in regions where silica was the most common particulate matter. However, such a result has not been shown to hold for ^{234}Th. In our study, the partition coefficient for biogenic silica is, at all depths, twice smaller than the partition coefficient for large POC and calcite, and up to ten times smaller compared to that for small particles, suggesting the same pattern also exists for ^{234}Th.

Variation in K_p^d with size is a more controversial issue. As most aerosols are smaller than 20 µm (Mahowald et al., 2014), lithogenic dust should be considered as small particles. Small particles have high surface to volume ratios, and would therefore be good sorbents of dissolved metals. Furthermore, according to Stokes' law, small particles should sink slower and spend more time in the upper layer, increasing their scavenging ability. This expectation is not always confirmed by observations. In-situ measurements

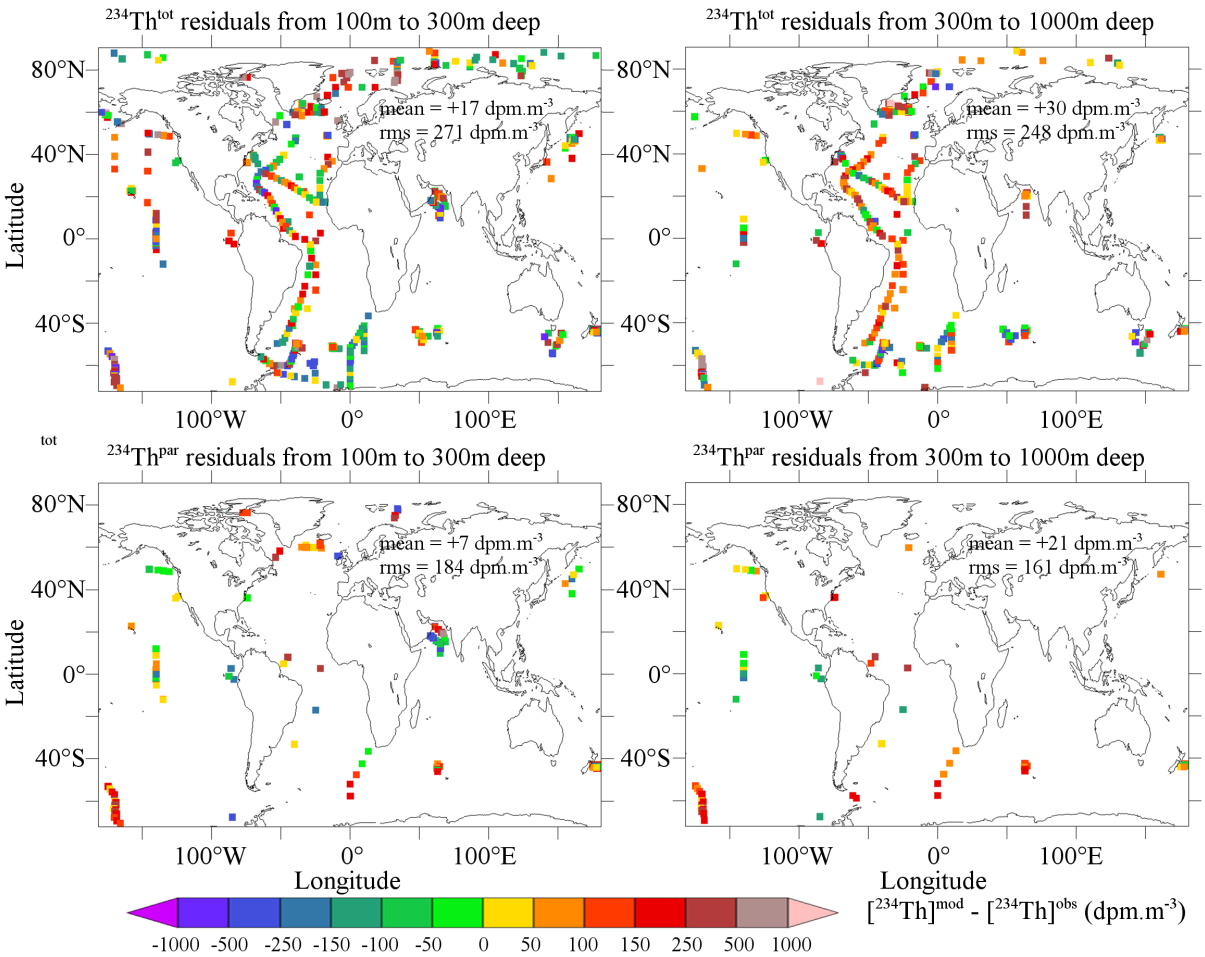

Figure 7.10: Total and particulate ^{234}Th residuals (mod - obs) deeper than 100 m after inversion. The cost function is C_{tp}. Partition coefficients increase with depth and particle profiles deeper than 100 m are corrected (inversion TPZM).

are contradictory on this point, as some of them show a higher K_p^d for particles larger than 53 µm (Buesseler et al., 1995; Moran et al., 2003). The fractal nature of aggregates is a possible explanation for the lack of a clear relationship between K_p^d and particle size (Burd et al., 2007): if mass is not proportional to the third power of particle radius but varies more slowly, then the surface to volume ratio of particles does not necessarily decrease with size. According to Burd et al. (2007), the fractal dimension of particles varies between 1.26 and 2.6. Another possibility is that thorium is adsorbed by colloids and brought to larger particles by aggregation (Honeyman and Santschi, 1989), in which case partition coefficients should not depend much on size. Burd et al. (2000) proposed an adsorption-aggregation model where colloids have a smaller K_p^d but small (0.5–53 µm) and large (> 53 µm) particles have the same K_p^d.

Decrease in the particulate C:^{234}Th ratio (and thus increase in K^d) with depth is a common feature to most data profiles used in this study. This is why allowing the model partition coefficients to increase with depth is decisive in correcting the lack of particulate ^{234}Th between 100 and 1000 m deep in the model compared to observations. The

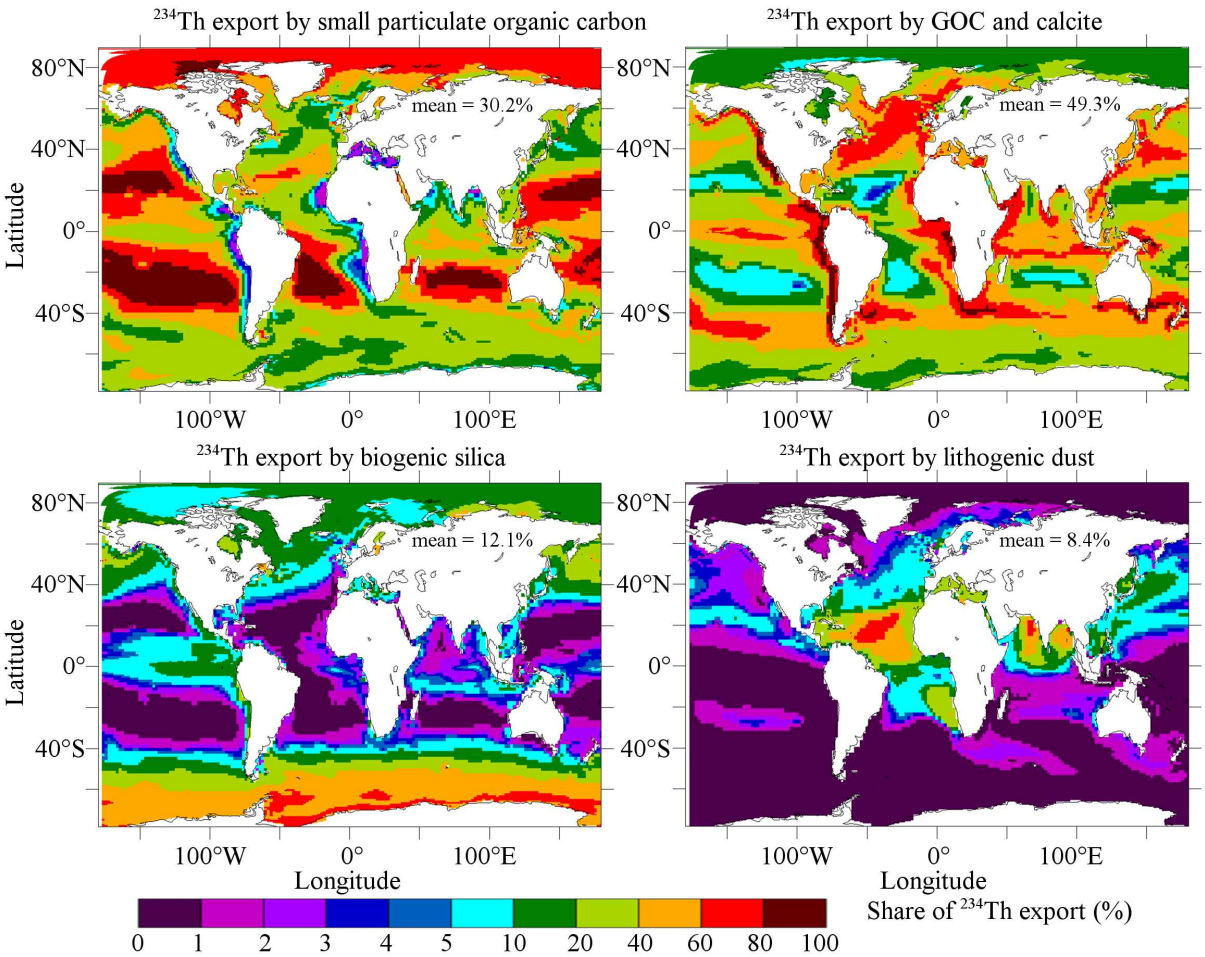

Figure 7.11: Contribution of each particle class to ^{234}Th export at equilibrium depth, averaged over one year (inversion TPZM).

increase of K_p^d with depth is necessary to maintain the relatively constant observed rate of 10% particulate ^{234}Th below the euphotic layer, in spite of concentrations decreasing with depth. Interestingly, this result can be explained with a full adsorption/desorption dynamics. Using a scavenging model not assuming instantaneous equilibrium, Lerner et al. (2017) estimated apparent first order rate constants of Th adsorption (k_1), Th desorption (k_{-1}) and particle degradation (β_{-1}) at 11 stations of the U.S. GEOTRACES North Atlantic Section (GA03) by inverse modeling. They showed that the ratio $k_1/(k_{-1} + \beta_{-1})$ normalized to bulk particle concentration, was in the range 2–4 $\times$ 10^7 and did not vary systematically with depth. This ratio represents the equilibrium partition coefficient of a long-lived thorium isotope, such as ^{230}Th. As radioactive decay is a larger sink of particulate ^{234}Th than desorption or remineralization, the equilibrium partition coefficient of this isotope should be lower, around 5 $\times$ 10^6, to be considered as an average for all size and chemistry classes. As desorption is slower than radioactive decay (Murnane et al., 1994), the time to reach equilibrium is in the order of a few half-lives, or around one month. In this amount of time, fast-sinking particles can sink by more than 1000 m and continue to scavenge thorium on their way, explaining why their K_p^d increase in a near-linear way with

depth. Surprisingly, the same trend also occurs in our inversion for slow-sinking particles. Small POC and lithogenic particles from the surface and at a depth of around 1000 m might not have the same chemical properties.

In reality, particles often are aggregates containing several types of material. For instance, calcite and silica have an organic coating (Decho, 1990; Passow, 2002). Lin et al. (2015) found that pure mineral nanoparticles (20 nm) and metal oxides had a low affinity for ^{234}Th, with K_p^d values between $10^{4.4}$ and $10^{5.6}$. However, with an organic coating, partition coefficients were found to lie between $10^{6.6}$ and $10^{7.8}$, two orders of magnitude larger. Even the K_p^d for silica can reach $10^{7.7}$. This is close to the value found for acid polysaccharides by Santschi et al. (2006). The K_p^d values for particles coated with organic material were found to be closer to our K_p^d for silica (10^6 in surface waters, 10^7 in deep waters) and dust (10^7 in surface waters, 10^8 in deep waters), although the natural particles we consider are much larger in size than colloids. The K_p^d values inferred here by inversion for silica (or any other phase) is then likely not to apply to pure silica, but rather to natural silica-rich particles, which incidentally contain other elements and several organic coumpounds.

7.2.4.2 Evaluation of 1D ^{234}Th-based carbon export models

Although our inversion does not constrain carbon fluxes, it does provide useful information on the use of ^{234}Th as a carbon flux proxy. Several assumptions made in most one-box carbon export models are debatable: ^{234}Th is assumed to be exported by large particles only, ^{234}Th activities are assumed to be at steady state and negligibly influenced by transport.

Carbon export models require a C:^{234}Th ratio of particles to convert a ^{234}Th flux into a carbon flux. All methods to estimate this ratio have limitations. Burd et al. (2007) noticed that using pumps produces a C:^{234}Th ratio representative of the most common particles, whereas the required C:^{234}Th ratio must be representative of thorium scavenging particles and weighted by sinking speeds. Small particles are the most common, but they sink much more slowly than larger ones. This is why the C:^{234}Th ratio is generally not computed on all particles but only on particles larger than 53 µm. However, our inversion suggests that, due to their higher partition coefficients, small particles are significant exporters of thorium: they constitute 38.6% of global ^{234}Th export (30.8% of carbon export), and up to 90% in some regions, such as subtropical gyres. In these regions, using the larger C:^{234}Th ratio of large particles instead of that of small particles leads to overestimating the carbon fluxes by as much as 100%. Sediment traps are less affected than pumps by this design since by conception they collect sinking particles. But up to now they have been less often used than to determine C:^{234}Th ratios than pumps (Le Moigne et al., 2013a).

The yearly-averaged contributions of each component of transport to the ^{234}Th deficit above the equilibrium depth are shown on Fig. 7.12. None of the contributions is completely negligible. Vertical diffusion is particularly important at high latitudes and replenishes the mixed layer with ^{234}Th. On average, advection and diffusion create a ^{234}Th flux from deep to surface waters, reducing ^{234}Th deficit by a small amount (3%). However, at high latitudes or in equatorial upwellings, transport often modifies the ^{234}Th deficit by more than 10%. Export at equilibrium depth is then underestimated in the same proportion by assuming that scavenging is only balanced by ^{234}Th production through ^{238}U decay.

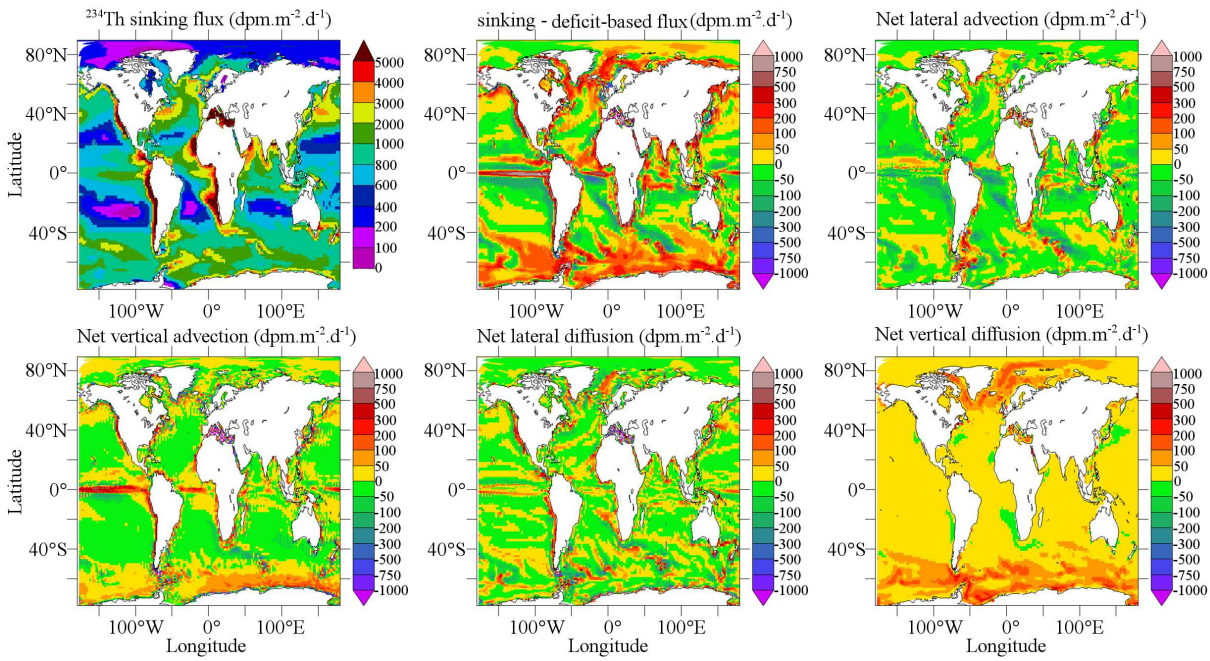

Figure 7.12: Map of the model ^{234}Th sinking flux, error made by 1D deficit-based estimates when neglecting transport by the oceanic circulation and contributions of four transport components to this error, averaged over a year (inversion TPZM).

Annual averages can be misleading, especially at high latitudes, since scavenging and transport are seasonal processes. Figure 7.13 and Fig. 7.14 represent the errors in ^{234}Th export made by assuming steady state and neglecting transport at a specific date. The two dates chosen are the solstices of June and December, respectively, because they are periods when the time variability is particularly high in our model. The non-steady-state term is computed using a time interval of twenty days around the corresponding solstice. This is similar to non-steady-state models whose time intervals vary between ten days and two months (Le Moigne et al., 2013a). At high latitudes at the beginning of summer (June in the Northern Hemisphere and December in the Southern Hemisphere), ^{234}Th is being scavenged, but its activity remains high. Steady state one-box models underestimate scavenging for two reasons: they do not see that ^{234}Th activities are decreasing and that net transport reduces the deficit. This result is significant because a lot of ^{234}Th studies

are performed in spring and early summer, when ^{234}Th activity is likely to be decreasing. Non-steady-state one-box models correct the first error but still underestimate thorium export because they neglect transport. At 60°N in the North Atlantic in June or 60°S in December, sinking fluxes are typically between 2000 and 5000 dpm m^{-2} d^{-1}, but steady-state one-box models often underestimate them by more than 1000 dpm m^{-2} d^{-1}. The time when the bias is largest depends on year and location: it is generally the beginning of the phytoplankton bloom, when scavenging is high and the ^{234}Th deficit is still low. Errors of the opposite sign, i.e. carbon fluxes overestimations, can occur during post-bloom periods, later in summer (not shown), when particle concentration is low but the large deficit established during the previous weeks is still present, although at high latitudes vertical diffusion alleviates overestimation. In low latitude upwelling regions, SS model fluxes also differ from sinking fluxes, in a rather unpredictable way. The difference can reach values up to ± 1000 dpm m^{-2} d^{-1}. Therefore, in upwelling regions, vertical advection should be estimated if possible before applying a carbon export steady-state or, preferentially, a non-steady-state model, especially if the upwelling is seasonal. Still, according to Le Moigne et al. (2013a), most carbon export studies assume steady state and neglect transport, even in regions where biases are large.

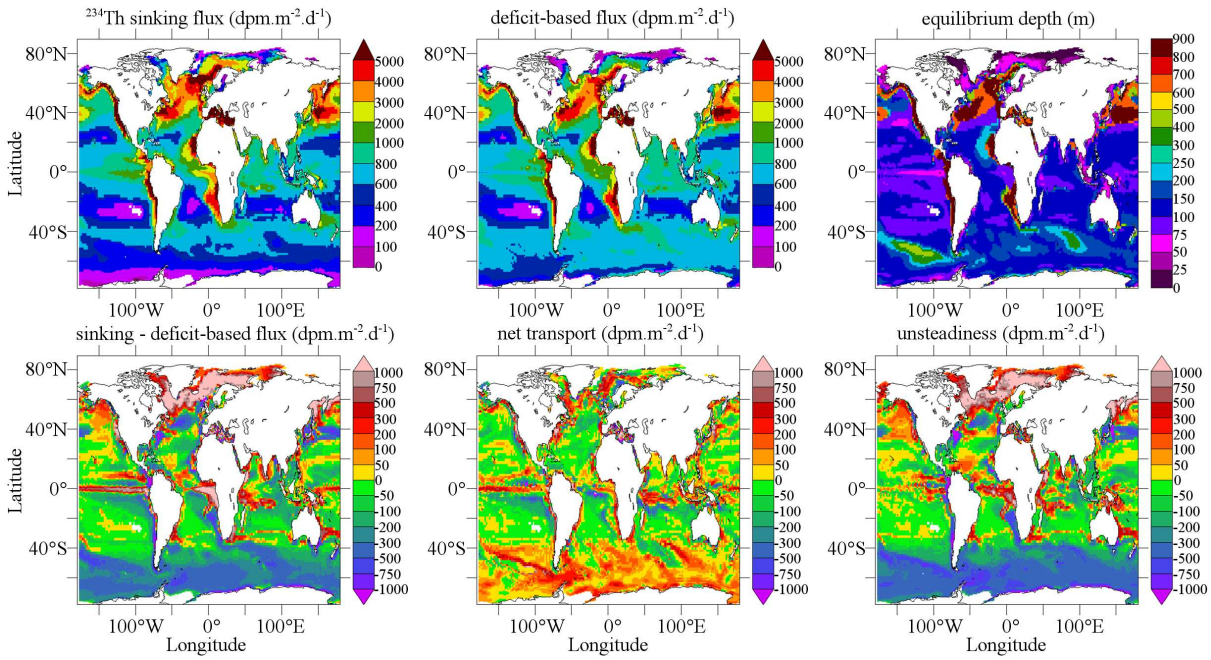

Figure 7.13: Model ^{234}Th sinking flux at the equilibrium depth at the solstice of June. Comparisons are made with AD deficit-based estimates. The difference is related to transport and unsteadiness (inversion TPZM).

These findings are consistent with the few previous estimates of time variability and transport at local scales. For instance, Martin et al. (2011) showed at one location in the North Atlantic, in May 2008, during a diatom bloom, that the carbon export flux estimated by a steady state model was only 20% of the total flux. Buesseler et al.

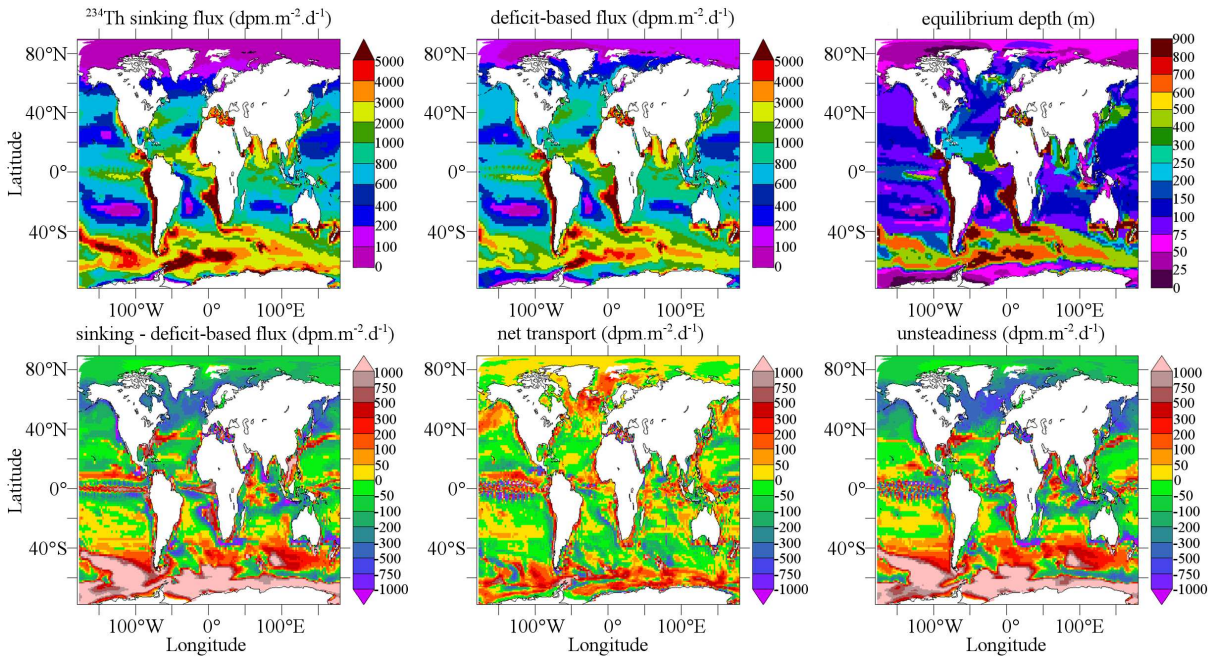

Figure 7.14: Model ^{234}Th sinking flux at the equilibrium depth at the solstice of December. Comparisons are made with AD deficit-based estimates. The difference is related to transport and unsteadiness (inversion TPZM).

(1995) and Bacon et al. (1996) showed that carbon fluxes in the Equatorial Pacific were underestimated by 30% to 40% just by neglecting the upwelling (vertical advection). Transport is also known to have a major effect on ^{234}Th activities at small scales not represented in our 2° model. Resplandy et al. (2012) showed in a 1/54° numerical model of the North Atlantic that transport by mesoscale and submesoscale eddies induced a large variability of surface ^{234}Th activity, in the range from 270 to 550 dpm m^{-3}, at a spatial scale of only 1°.

7.2.5 Particle export and ^{234}Th inverse modeling

In our study, partition coefficients are constrained by observations of ^{234}Th activity, which is mainly controlled by export. But the ^{234}Th export rate (S) also depends on other parameters, as shown in equations (6) and (7):

$$S = \sum_p \frac{\partial(Th_p w_p)}{\partial z} = \sum_p \frac{\partial(C_p K_p^d Th_d w_p)}{\partial z} \tag{7.16}$$

In the above equation, K_p^d and the particle export flux $C_p w_p$ have the same effect, meaning that total ^{234}Th activity cannot be used to constrain one of these parameters independently from the other. Errors in the concentrations (C_p) and sinking speeds (w_p) of particles, or in the parameterization of ^{234}Th behavior, might then bias our estimates of partition coefficients. For instance, any error of a factor 2 in biogenic silica or small POC

export might make the differences between our K_p^d estimates spurious. Equation (16) also shows that an increase in particle sinking speed with depth would have a similar effect on total ^{234}Th to an increase in K^d: reducing deep ^{234}Th activities. Depth-dependent sinking speed has already been proposed by Berelson (2002) based on observations. If this assumption is accurate, K_p^ds might not need to increase so much with depth.

An example of bias in partition coefficients estimates caused by errors in particle concentrations is given by Dutay et al. (2009). These authors modeled another isotope of thorium, ^{230}Th, using a previous version of PISCES, without variable lability. As a consequence, small POC was remineralized too fast and was in very low concentration below the euphotic layer compared to observations. Dutay et al. (2009) found that having the same partition coefficient on small and large POC was not satisfactory, as it failed to produce enough particulate ^{230}Th. They managed to better fit observations by imposing an extremely high K_p^d for sPOC, 10^9, as opposed to 10^6 for bPOC. A higher K_p^d is compatible with our findings but $K_p^d = 10^9$ appears unrealistically high, inconsistent with any other study, as was acknowledged by the authors. In our inversions, K$_p^d$ estimates for small POC are rather 2 to 4 times higher than for large POC and calcite, and remains within the range of published studies. This result highlights the improvement brought to PISCES by the POC lability continuum (Aumont et al., 2017).

The comparison of inversions with (TZM and TPZM) and without (TZ and TPZ) concentration correction below 100 m gives another example of errors still existing in the distribution of particles and how they can bias inversion results. Replacing particle concentrations deeper than 100 m by power law profiles closer to observations (with biogenic silica and calcite decreasing much faster with depth) increased the partition coefficient of fast-sinking particles at depth dramatically. Biogenic silica K_p^d estimates at depth was even multiplied by 7, from 0.27–1.90 $\times$ 10^6 to 4.38–11.4 $\times$ 10^6. We consider the new values to be more realistic because they are based on more realistic particle concentrations and because they make bSi more similar to the other particles, which all adsorb more thorium at greater depths. However, the profile correction is empirical. Further improvement in PISCES calcite and biogenic silica dynamics (especially remineralization) is required to correct this bias in a more mechanistic way. The biases reported in the last two paragraphs have visible effects, leading to unrealistic K_p^d values or to a spatial structure in the residuals. But some less conspicuous biases might remain in the modeled particle fields. They might also affect K_p^d and carbon export estimates but will be harder to diagnose.

Contrary to total ^{234}Th, particulate ^{234}Th activity ($C_p K_p^d Th_d$) does not directly depend on w_p. This could explain why there is a mismatch between inversions using C_{tot} or C$_{tp}$, and point to potential biases in the model sinking speeds. In our inversions, the partition coefficients of plankton and small POC are always reduced when the information from particulate ^{234}Th observations is used (C_{tp}), but at the cost of underestimating scavenging, as evidenced by the positive mean residuals of total ^{234}Th (Fig. 7.8). This

discrepancy could be corrected by increasing particle export scavenging without increasing particulate ^{234}Th activities. Increasing the sinking speed of small POC is the most straightforward way of achieving this result. However, increasing the concentrations or partition coefficients of fast-sinking particles and making them more evenly distributed would have a similar effect.

If partition coefficients are known, they can be used to constrain export fluxes. Constraining the export fluxes with a ^{234}Th inverse model is a next step. It is possible but complex, as it would require independent sources of information on K_p^d, C_p, w_p. A biogeochemical model like PISCES could be constrained by observations of all particle types, total and particulate thorium, in which case the two ^{234}Th phases would be used to constrain partition coefficients and sinking speeds. However, the number of variables in the inversion would be much higher, increasing the computational costs. Additionally, some variables might be difficult to estimate precisely because of correlations.

Biases may also occur when simplistic assumption on ^{234}Th dynamics are made. In this study, we showed that a ^{234}Th model where each particle type has a constant K_p^d cannot fit observed concentrations at depth. Partition coefficients depend on location and time. Only variation of K_p^d values with depth was explicitly considered, and partition coefficients at 1000 m were found to be one order of magnitude higher than at the surface. But other modes of K_p^d variability, not represented in our model, exist. For instance, according to Honeyman and Santschi (1989), partition coefficients are higher when particle concentration is lower. In other words, increasing particle concentration does not increase the ratio of particulate to dissolved thorium in a proportional way. Variations in partition coefficients with both depth and particle concentration could be represented in a mechanistic way by implementing an explicit description of thorium adsorption (k_1) and desorption (k_{-1}) in our model, although it would increase the computational cost. In this alternative model, sinking particles would continuously adsorb ^{234}Th on their way, accounting for the depth dependence of K_p^d without adding an artificial degree of freedom. Explicit adsorption would also reproduce the dependence of K_p^d on particle concentrations, since the processes creating and consuming particles in the model are slow in particle-poor regions such as subtropical gyres. Several thorium isotopes could be used together to constrain k_1 and k_{-1}. Indeed, Thorium isotopes are expected to have the same k_1 and k_{-1}, which are related to their chemistry only, but not the same K^ds, which also depend on their half-lives. Thorium-230, a long studied isotope, contains complementary information at larger time scales and at greater depth because of its very low radioactivity. However, the number of unknowns to constrain would increase, they would be correlated and very sensitive to the processes controlling particle concentration, such as primary production, aggregation or dissolution.

7.2.6 Conclusions

Using an inverse modeling technique based on a 3D time-dependent circulation and biogeochemistry model (NEMO-PISCES), an entirely new approach, we were able to estimate the partition coefficients of thorium-234 for five different classes of particles, including plankton, biogenic silica, lithogenic dust, small particulate organic carbon, and a class composed of both large particulate organic carbon and calcite, two particle types with too similar distributions in PISCES to have their partition coefficients determined separately. Our partition coefficient estimates lie between 0.26×10^6 and 187×10^6. Whatever the cost function used, small particulate organic carbon and lithogenic particles have the highest partition coefficients and biogenic silica has the lowest one. When partition coefficients are allowed to vary with depth, they are 3 to 14 times higher at 1000 m than near the surface. The model reproduced ^{234}Th observations slightly better when the particle concentrations of PISCES were changed below 100 m assuming a power law, evidencing that progress still has to be made on particle dynamics modeling, in particular on biogenic silica and calcite. Discrepancies between model and data remain quite high: no inversion managed to reduce the root mean square of residuals below 336.7 dpm m^{-3} or to explain more than 45.8% of total ^{234}Th variance. This is the order of magnitude of perturbations caused by mesoscale and submesoscale eddies not represented by our 2° model, but measurement errors, typically between 50 and 200 dpm m^{-3} for total ^{234}Th and less than 50 dpm m^{-3} for particulate ^{234}Th, are also significant. This level of uncertainty is common in biogeochemistry. It is also found in carbon export efficiency (Buesseler et al., 2007; Sanders et al., 2014; Henson et al., 2015), affecting current estimates of the biological carbon pump. A ^{234}Th model validated by observations at the same times and locations is unlikely to be much more precise.

Our results can be used to quantify biases associated with common assumptions made by ^{234}Th-based estimates of the biological carbon pump. Carbon export estimates often assume that only particles larger than 53 µm sink. However, in our model, because of its high partition coefficient and high concentration, and despite sinking at only 2 m d^{-1}, small particulate organic carbon was found to account for 30% of global ^{234}Th export at equilibrium depth, and up to 90% in subtropical gyres. Using the relatively high carbon to thorium ratio of larger particles to compute carbon export then leads to overestimating the biological carbon pump by up to 100%. Carbon export models usually also neglect transport (advection and diffusion) and assume steady state. We showed that the error made by these two simplifications can be high, although they depend on time and location. At high latitudes at the beginning of the phytoplankton bloom, the sinking flux are regularly underestimated by more than 1000 dpm m^{-2} d^{-1}. In some cases, fluxes are underestimated by up to 50%.

In a near future, GEOTRACES cruises from all the oceans and all times of the year will make our K_p^d estimates representative of a broader range of oceanographic conditions.

More in-situ measurements of ^{234}Th activities on several standardized size classes of particles, including colloids, would be even more useful, as they could be used to constrain a more detailed ^{234}Th model, where ^{234}Th fluxes between different phases would be explicitly considered. Several thorium isotopes could also be used together in an inverse model, as they share the same chemical properties and thus the same adsorption and desorption rates but contain complementary information on different time scales and depths due to their different half-lives.

Code and data availability. The source code of NEMO is available on the NEMO website (http://www.nemo-ocean.eu). Studies providing data are listed in Table 7.6 in the supplementary materials. The inversion code, particle fields and thorium data used in this study can be obtained directly by contacting the authors.

Appendix A: Error Statistics

This section describes the method used to estimate thorium-234 (^{234}Th) partition coefficients and their errors.

The inverse problem is the following one. Oceanic ^{234}Th activity is measured at n points of space and time. A numerical model, based on an ocean general circulation model (NEMO-OPA) and a biogeochemistry model (PISCES), outputs ^{234}Th activity at the same points. Model results depend on p unknown parameters: the partition coefficients. There is one partition coefficient for each class or particle, or two in the depth-dependent version. The goal of the inverse technique is to find the partition coefficients minimizing the distance between modeled and observed ^{234}Th activity.

Let us call $\boldsymbol{k}$ the vector of all partition coefficients and kj the jth partition coefficient. Let us call o_i and m_i the observed and modeled ^{234}Th activities at the ith observation point, and $\boldsymbol{o}$ and $\boldsymbol{m}$ the corresponding vectors. The distance between model and observations is represented in a scalar, the cost function C. In our study, C is a least-squares cost function: it is the sum of the squared distances between each observation and the corresponding model thorium.

$$C(\boldsymbol{k}) = \sum_{i=1}^{n}(m_i(\boldsymbol{k}) - o_i)(m_i(\boldsymbol{k}) - o_i) = (\boldsymbol{m}(\boldsymbol{k}) - \ \boldsymbol{o})^\top(\boldsymbol{m}(\boldsymbol{k}) - \boldsymbol{o}) \tag{7.17}$$

This inverse problem is non-linear in the unknowns: ^{234} activity is not proportional to partition coefficients. Nevertheless, $\boldsymbol{m}$ is a differentiable function of $\boldsymbol{k}$, so that it can be linearized around a first estimate $\boldsymbol{k_0}$ by using the Jacobian matrix of $\boldsymbol{m}$, noted $\mathbf{J}$.

$$\boldsymbol{m}(\boldsymbol{k}) = \boldsymbol{m}(\boldsymbol{k_0}) + \mathbf{J}_{\boldsymbol{k_0}}(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k_0}) + \boldsymbol{\epsilon} \tag{7.18}$$

$\boldsymbol{\epsilon}$ is the non-linear term. It is negligible term when $(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k_0})$ is small enough.

The cost function can then be written as in a least-squares problem :

$$C(\boldsymbol{k}) = (\mathbf{J}_{\boldsymbol{k_0}}\boldsymbol{\delta k} - \boldsymbol{b})^\top(\mathbf{J}_{\boldsymbol{k_0}}\boldsymbol{\delta k} - \boldsymbol{b}) \tag{7.19}$$

$$\boldsymbol{\delta k} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k_0} \tag{7.20}$$

$$\boldsymbol{b} = \boldsymbol{o} - \boldsymbol{m}(\boldsymbol{k_0}) \tag{7.21}$$

The gradient of the cost function near $\boldsymbol{k0}$ is:

$$\boldsymbol{\nabla} C(\boldsymbol{\delta k}) = 2\mathbf{J}_{\boldsymbol{k_0}}^\top(\mathbf{J}(\boldsymbol{k_0})\boldsymbol{\delta k} - \boldsymbol{b}) \tag{7.22}$$

The cost function approximate has to be minimal at the optimal δk, called $\delta k1$, which means that the gradient has to be zero:

$$\boldsymbol{\nabla} C(\boldsymbol{\delta k_1}) = 2\mathbf{J}_{\boldsymbol{k_0}}^{\top}(\mathbf{J}(\mathbf{k_0})\boldsymbol{\delta k_1} - \boldsymbol{b}) = \mathbf{0} \tag{7.23}$$

As $n > p$, the problem is overdetermined. Then, by assuming that $\mathbf{J}_{\boldsymbol{k_0}}^{\top}\mathbf{J}_{\boldsymbol{k_0}}$ is invertible (non-singular):

$$\boldsymbol{\delta k_1} = \mathbf{J}_{inv}(\boldsymbol{k_0})\boldsymbol{b} \tag{7.24}$$

$$\mathbf{J}_{inv}(\boldsymbol{k_0}) = (\mathbf{J}(\mathbf{k_0})^{\top}\mathbf{J}(\mathbf{k_0}))^{-\mathbf{1}}\mathbf{J}(\mathbf{k_0})^{\top} \tag{7.25}$$

Matrix $\mathbf{J}_{inv}$ is the pseudo-inverse of $\mathbf{J}$, transforming the consequences into their most probable causes and justifying the word "inversion". Equation (A8) corresponds to (2.95) in Wunsch (2006).

However, the partition coefficients of vector $\boldsymbol{k_1}$ are not optimal, because an approximation is made when assuming the Jacobian is constant and the higher order terms are equal to zero. In order to improve the guess, the problem can be linearized again around $\boldsymbol{k_1} = \boldsymbol{k_0} + \boldsymbol{\delta k_1}$. A new iteration is then performed, and so on. The nth iteration consists in:

$$\boldsymbol{k_n} = \boldsymbol{k_{n-1}} + (\mathbf{J}(\mathbf{k}_{\boldsymbol{n-1}})^{\top}\mathbf{J}(\mathbf{k}_{\boldsymbol{n-1}}))^{-\mathbf{1}}\mathbf{J}(\mathbf{k}_{\boldsymbol{n-1}})^{\top}(\boldsymbol{o} - \boldsymbol{m}(\boldsymbol{k_{n-1}})) \tag{7.26}$$

Iterations stop upon reaching a convergence criterion. Our iterations are stopped when that the relative reduction in the sum of squares is lower than 10^{-5}. In practice, no more than 10 iterations are needed, as the problem is close enough to linearity.

The uncertainties in the estimated partition coefficients ($\boldsymbol{k}$) resulting from errors on observations ($\boldsymbol{o}$) are derived from the posterior covariance matrix. The posterior covariance matrix is computed at the last iteration, in the same way as in a least-squares problem, using the Jacobian at the solution.

A few transformations are useful to understand the problem better. Matrix $\mathbf{H}$ is defined by :

$$\mathbf{H} = \mathbf{J}(\mathbf{J}^{\top}\mathbf{J})^{-\mathbf{1}}\mathbf{J}^{\top} = \mathbf{J}\mathbf{J}_{\mathbf{inv}}$$

As $\mathbf{H^2} = \mathbf{H}^{\top} = \mathbf{H}$, $\mathbf{H}$ is an orthogonal projector on a subspace of dimension p. As $\mathbf{J}\boldsymbol{\delta k_{opt}} = \mathbf{H}\boldsymbol{b}$, the model concentration is the projection of the observations on this subspace whereas the vector of residuals is the projection on the complementary subspace.

Simple algebraic transformations yield:

$$\mathbf{HJ} = \mathbf{J}(\mathbf{J}^\top\mathbf{J})^{-1}\mathbf{J}^\top\mathbf{J} = \mathbf{J} \tag{7.27}$$

$$\mathbf{J_{inv}J} = (\mathbf{J}^\top\mathbf{J})^{-1}\mathbf{J}^\top\mathbf{J} = \mathbf{I_p} \tag{7.28}$$

$$\mathbf{J_{inv}J_{inv}^\top} = (\mathbf{J}^\top\mathbf{J})^{-1}\mathbf{J}^\top\mathbf{J}(\mathbf{J}^\top\mathbf{J})^{-1} = (\mathbf{J}^\top\mathbf{J})^{-1} \tag{7.29}$$

This least-sqares method does not weight observations and assume observations are not correlated, as expressed by its simple cost function. As a result, the error covariance of $\mathbf{J}\boldsymbol{\delta x} - \boldsymbol{b}$, called prior error covariance, is considered to be a constant diagonal matrix:

$$\langle(\mathbf{J}\boldsymbol{\delta k} - \boldsymbol{b})(\mathbf{J}\boldsymbol{\delta k} - \boldsymbol{b})^\top\rangle = \sigma^2\mathbf{I_n} \tag{7.30}$$

In the above equation, the angle brackets represent the expected value.

The posterior covariance matrix of $\boldsymbol{\delta k}$ is:

$$\begin{aligned}\mathbf{V_{kk}} &= \langle(\boldsymbol{\delta k} - \boldsymbol{\delta k_{opt}})(\boldsymbol{\delta k} - \boldsymbol{\delta k_{opt}})^\top\rangle \\ &= \langle(\mathbf{J_{inv}J}\boldsymbol{\delta k} - \mathbf{J_{inv}}\boldsymbol{b})(\mathbf{J_{inv}J}\boldsymbol{\delta k} - \mathbf{J_{inv}}\boldsymbol{b})^\top\rangle \\ &= \mathbf{J_{inv}}\langle(\mathbf{J}\boldsymbol{\delta k} - \boldsymbol{b})(\mathbf{J}\boldsymbol{\delta k} - \boldsymbol{b})^\top\rangle\mathbf{J_{inv}^\top} \\ &= \sigma^2\mathbf{J_{inv}J_{inv}^\top}\end{aligned} \tag{7.31}$$

Equation (A3) corresponds to (2.102) in Wunsch (2006).

σ^2 is related to the mean square of residuals v_η the following way:

$$\begin{aligned}v_\eta &= \langle(\mathbf{J}\boldsymbol{k_{opt}} - \boldsymbol{b})^\top(\mathbf{J}\boldsymbol{k_{opt}} - \boldsymbol{b})\rangle \\ &= \langle(\mathbf{H}\boldsymbol{b} - \boldsymbol{b})^\top(\mathbf{H}\boldsymbol{b} - \boldsymbol{b})\rangle \\ &= \langle((\mathbf{I_n} - \mathbf{H})(\mathbf{J}\boldsymbol{\delta k} - \boldsymbol{b}) + (\mathbf{HJ} - \mathbf{J})\boldsymbol{\delta k})^\top((\mathbf{I_n} - \mathbf{H})(\mathbf{J}\boldsymbol{\delta k} - \boldsymbol{b}) + (\mathbf{HJ} - \mathbf{J})\boldsymbol{\delta k})\rangle \\ &= \langle(\mathbf{J}\boldsymbol{\delta k} - \boldsymbol{b})^\top(\mathbf{I_n} - \mathbf{H})(\mathbf{J}\boldsymbol{\delta k} - \boldsymbol{b})\rangle \\ &= \sigma^2\frac{n-p}{n}\end{aligned} \tag{7.32}$$

Then, using Eqs. (A12), (A14) and (A15), we can compute $\mathbf{V_{xx}}$:

$$\mathbf{V_{xx}} = \frac{n}{n-p}v_\eta(\mathbf{J}^\top\mathbf{J})^{-1} \tag{7.33}$$

The diagonal terms of $\mathbf{V_{xx}}$ are the squared uncertainties on $\boldsymbol{k}_{opt}$ whereas the other terms are covariances, indicating partition coefficients with similar effects. Very high or very low covariances indicates parameters having very similar effect on ^{234}Th distribution. These partition coefficients cannot be inverted together.

Two cost functions are used in this study. Their only difference is the use of particulate ^{234}Th or not, which does not change the principle of the inversion. The methods presented in this appendix apply to both cases.

Appendix B: Particle concentration correction scheme below 100 m deep

The results of the ^{234}Th scavenging model depends on the particle distribution. PISCES particle concentrations are used in five of the seven inversions presented in this study. As a result, errors in PISCES could bias partition coefficient estimates. The two remaining inversions intend to correct for the effect of some known biases of PISCES by replacing particle concentrations below 100 m by a data-constrained power function. This section describes these biases and explains how the new particle distributions are built.

Model particle concentrations were compared to particle observations from three sources. Lam et al. (2011) have compiled a global dataset of small (< 53µm) and large (> 53µm) particulate organic carbon, calcite and biogenic silica. Some GEOTRACES cruises (Table 7.6) also have measurements of biogenic silica and calcite, and some studies of our dataset (Table 7.6) have measured the two size classes of organic carbon. It turns out that the shape of PISCES particle profiles does not perfectly correspond to the observations between 100 m and 1000 m deep. In spite of the variable lability parameterization (Aumont et al., 2017), small POC still decreases too fast with depth. But the largest discrepancies occur for calcite and biogenic silica: the dissolution of these particles is very slow in the model, producing near constant profiles with depth, whereas, in the observations, their concentrations decrease in a similar way to particulate organic carbon. The two last inversions, TZM and TPZM, are designed to estimate the biases on TP and TPZ partition coefficients induced by these misfits. Small POC, large POC, cal and bSi concentrations between 100 m and 1000 m deep are corrected. Model particle concentrations are kept the same as PISCES in the upper 100 m and are replaced below this depth by power law functions of depth, which is the most widespread way to describe particle vertical fluxes below the euphotic layer since (Martin et al., 1987). In our model, sinking speeds are constants, so that correcting concentrations is equivalent to correcting vertical fluxes. The corrected concentration for particle type p is then:

$$P_{cor} = a_p P_{pisces}^{z=100} \ (z/100)^{b_p} \qquad (100\ m < z < 1000\ m) \tag{7.34}$$

Two global constants, a_p and b_p, have to be determined. This is done by two successive least-squares minimization steps. The first constant, a_p, is a normalizing factor to make the model concentrations at 100 m similar to the observations. It is determined by a least-squares method: the differences (on a logarithmic scale) between

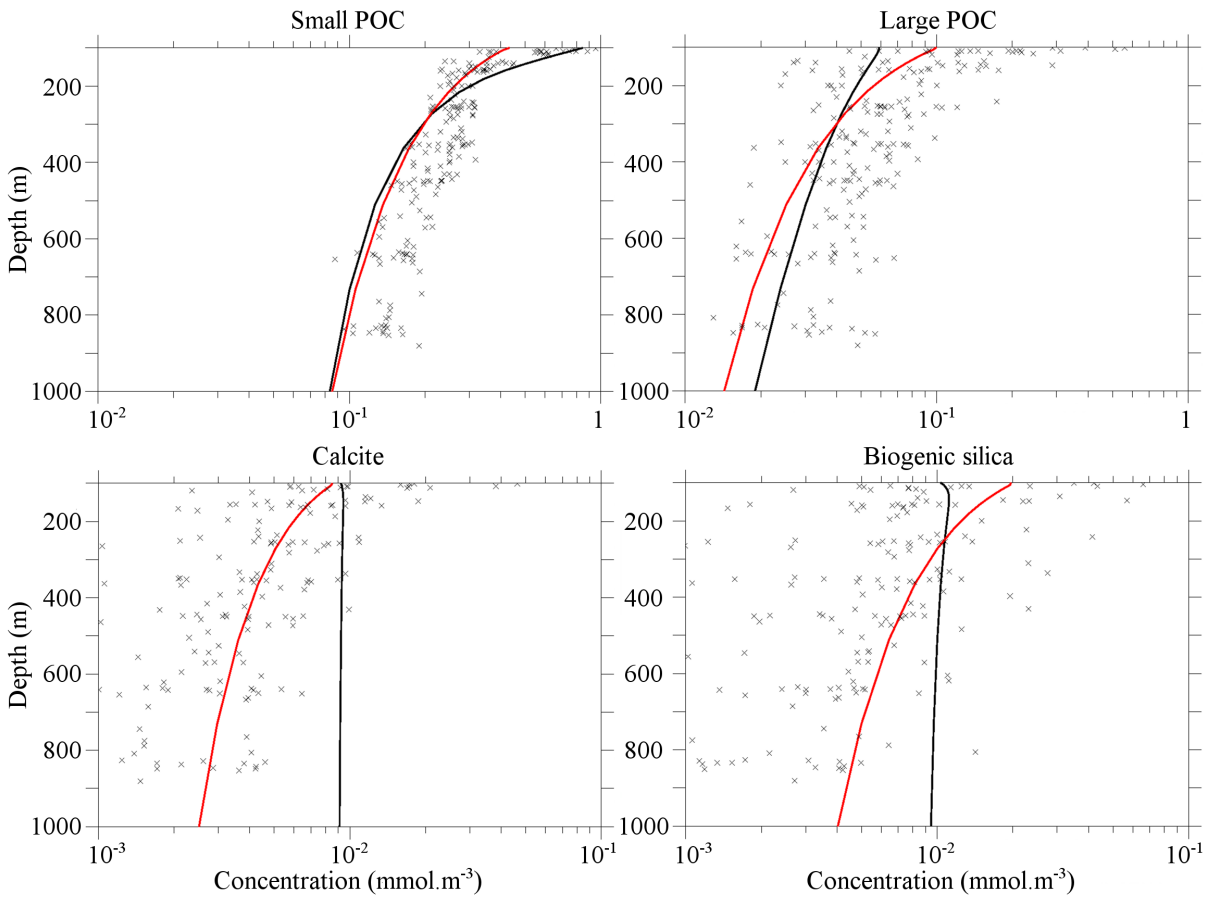

Figure 7.15: Equatorial Pacific concentrations of small POC, large POC, calcite and biogenic silica. Black lines represent average PISCES concentrations at each depth, red lines represent corrected concentrations and crosses are observations.

$a_p P_{pisces}$ and observations between 70 m and 140 m deep are minimized. The second constant, b_p, is the exponent of the power law, representing the shape of the profile. In the second step, a_p is set to the value determined during the first step and b_p is determined by minimizing the following cost function for each particle class: $C^p_{pow}(b_p) = \sum_{100<z<1000} \left(\log(a_p P^{z=100}_{pisces} \ (z/100)^{b_p}) - \log(P_{obs})\right)^2$. The second step cannot be made before a_p is determined because spurious correction for biases around 100 m would occur. As an illustration, model particle concentrations in the equatorial Pacific before and after correction are shown in Fig. 7.15 and compared with observations. Profile correction significantly improve calcite and biogenic silica concentrations at depth. Eventually, for comparability with the previous simulations and because size classes of PISCES and observations do not exactly match, the normalizing factors (a_p) were removed from the final corrected concentrations, and only the exponents (b_p), which are linked to remineralization/dissolution rates, were used. The corrected concentrations below 100 m deep

are the following:

$$sPOC_{cor} = sPOC_{pisces}^{z=100} \quad (z/100)^{-0.697} \tag{7.35}$$

$$bPOC_{cor} = bPOC_{pisces}^{z=100} \quad (z/100)^{-0.854} \tag{7.36}$$

$$cal_{cor} = cal_{pisces}^{z=100} \quad (z/100)^{-0.539} \tag{7.37}$$

$$bSi_{cor} = bSi_{pisces}^{z=100} \quad (z/100)^{-0.704} \tag{7.38}$$

After this profile correction, the concentrations of all particle types decrease significantly with depth. This might change partition coefficients after inversion and avoid spurious results.

Supplement

Table 7.6: List of ^{234}Th activity and particle concentration sources. sPOC = small particulate organic carbon, bPOC = large particulate organi carbon, cal = calcite, bSi = biogenic silica.

Location	Reference	Date	Particulate ^{234}Th	Particles
Atlantic Ocean	*Buesseler (2003a)*	19 Apr 1989	Yes (> 0.5 µm)	
	Santschi et al. (1999)	17 May – 12 Jul 1993	Yes (> 0.5 µm)	
	MacKenzie (2000)	4 Aug – 4 Dec 1995	Yes (> 0.2 µm)	
	Charette and Moran (1999)	20 May – 15 Jun 1996	Yes (> 0.7 µm)	sPOC, bPOC
	Moran et al. (2003)	2 – 7 Jul 1999	Yes (> 0.7 µm)	
	Thomalla et al. (2006)	2 – 29 May 2004		
	Le Moigne et al. (2013b)	13 Jul – 3 Aug 2009		
	Le Moigne et al. [personal communication]	1 May – 7 Aug 2010	Yes (> 1 µm)	
	GA02 (Owens et al., 2014)	2 May – 4 Jul 2010 5 – 27 Mar 2011		cal, bSi
	GA03 (Owens et al., 2014)	17 Oct – 2 Nov 2010 7 Nov – 10 Dec 2011	Yes (> 1 µm)	cal, bSi
Pacific Ocean	*Matsumoto (1975)*	Nov 1969 – Jul 1971		
	Knauss et al. (1978)	24 Apr – 7 Jun 1974		
	Coale and Bruland (1985)	11 Nov 1978 – 9 Sep 1980	Yes (> 0.3 µm)	
	Murray et al. (1989)	6 – 20 Jun 1987	Yes (> 0.45 µm)	
	Young and Murray (2003)	7 Feb – 13 Sep 1992	Yes (> 0.45 µm)	
	Buesseler et al. (1995)	1 Mar – 2 Dec 1992	Yes (> 0.7 µm)	sPOC, bPOC
	Cochran and Cochran (2003)	24 Mar – 30 Sep 1992	Yes (> 0.7 µm)	
	Charette et al. (1999)	29 Feb 1996 – 25 Feb 1997	Yes (> 1 µm)	
	Kawakami and Honda (2007)	16 Oct 2002 – 21 Aug 2004	Yes (> 0.7 µm)	
	Buesseler et al. (2009)	23 Jun – 17 Aug 2004	Yes (> 1 µm)	
	Moran et al. (2012)	30 Mar – 28 Jul 2008		
	Zhou et al. (2012)	24 May – 11 Jun 2008	Yes (> 1 µm)	
Indian Ocean	*JGOFS-INDIA (2013b)*	15 Apr – 7 May 1994		
	Buesseler (2003b)	9 Jan – 12 Sep 1995	Yes (> 1 µm)	sPOC, bPOC
	JGOFS-INDIA (2013c)	9 – 25 Feb 1995		
	JGOFS-INDIA (2002)	2 Aug 1995		
	JGOFS-INDIA (2013a)	9 – 12 Feb 1997		
Arctic Ocean	*Amiel et al. (2002)*	13 May 1998 – 6 Sep 1999	Yes (> 1 µm)	
	Coppola et al. (2002)	28 Jun – 12 Jul 1999	Yes (> 0.6 µm)	
	GIPY11 (Cai et al., 2010)	30 Jul – 23 Sep 2007		
	Le Moigne et al. [personal communication]	7 Jun – 1 Jul 2012		
	Roca-Martí et al. (2016)	11 Aug – 28 Sep 2012		bPOC
Southern Ocean	*Shimmield et al. (1995)*	7 Dec 1992	Yes (> 0.45 µm)	
	Buesseler (2003c)	8 Oct 1996 – 15 Mar 1998	Yes (> 1 µm)	sPOC, bPOC
	Coppola and Jeandel (2004)	18 Jan – 15 Feb 1999	Yes (> 0.6 µm)	
	Rodriguez y Baena et al. (2008)	6 – 20 Dec 2003		
	Morris et al. (2007)	10 Nov 2004 – 11 Jan 2005		
	Rutgers van der Loeff (2007)	1 – 6 Feb 2006	Yes	
	Jacquet et al. (2011)	21 Jan – 15 Feb 2007		
	GIPY5 (Rutgers van der Loeff et al., 2011)	13 Feb – 11 Apr 2008		
	GIPY4 (Planchon et al., 2013)	21 Feb – 16 Mar 2008	Yes (> 1 µm)	sPOC, bPOC, bSi
	Roca-Martí et al. (2017)	11 Jan – 2 Mar 2012		
	Le Moigne et al. [personal communication]	15 Jan – 5 Feb 2013		

Chapitre 8

Conclusions et perspectives

Il est maintenant temps d'éteindre les calculateurs, de quitter le monde des équations et de prendre un peu de recul. Nous allons faire le bilan de ce que nous avons vu et nous poser quelques questions sur ce que les résultats de cette thèse nous apprennent ; sur ce que notre méthode, la modélisation inverse, permet ou ne permet pas de faire ; et sur la manière d'améliorer notre compréhension des flux côte-large et de la dynamique des particules.

Rappelons-nous que notre objectif initial était de mieux contraindre les échanges côte-large et la pompe biologique du carbone au moyen de la modélisation numérique inverse en trois dimensions de deux radio-isotopes, le radium 228 et le thorium 234. Qu'avons-nous accompli depuis ?

Dans une première partie, nous avons expliqué quelle était la place du radium ^{228}Ra et du ^{234}Th dans l'océan et pourquoi ils étaient utilisés en océanographie. Ces deux radio-isotopes naturels ont plusieurs points communs. Tous les deux sont les produits de la désintégration radioactive α d'un isotope de très longue demi-vie dont la concentration est stable aux échelles de temps de l'océanographie. Ainsi le thorium 232 se désintègre-t-il en radium 228, et l'uranium 238 en thorium 234. Le ^{228}Ra et le ^{234}Th sont tous les deux radioactifs et se désintègrent à leur tour par désintégration β^-. Enfin, ils comptent tous les deux parmi les isotopes les plus rares sur Terre, et encore plus dans l'océan, où ils n'ont aucun effet sur la circulation ni sur les organismes vivants. Pourtant, ils sont utiles à la science : leur radioactivité permet de les mesurer, même à très faibles concentrations, et la simplicité de leur comportement chimique est telle qu'ils enregistrent une information sur des processus très spécifiques, qu'ils permettent de contraindre. Les propriétés uniques de chaque radio-isotope viennent de sa solubilité ou de son insolubilité dans l'eau de mer, de la solubilité de son isotope père et de sa demi-vie. Le ^{232}Th ($T_{1/2} = 14{,}05 \times 10^9$ a) est un isotope insoluble et presque absent de l'océan. Il se désintègre en ^{228}Ra, soluble et de demi-vie 5,75 a. L'uranium 238 ($T_{1/2} = 4{,}47 \times 10^9$ a) est soluble dans l'eau de

mer. Son activité y est très bien connue, puisqu'elle est proportionnelle à la salinité. Il se désintègre en ^{234}Th, insoluble et de demi-vie 24,1 j. Le ^{228}Ra est produit dans les roches et rejoint l'océan via les plateaux continentaux. Le ^{234}Th est produit directement dans l'océan et s'en échappe en s'adsorbant sur les particules solides. La distribution du ^{228}Ra contient une information sur les flux côte-large par lesquels il est transporté. En particulier, il est souvent utilisé pour contraindre les flux d'eau souterraine ou SGD (Submarine Groundwater Discharge), une source importante et mal connue d'éléments minéraux vers l'océan. Le ^{234}Th est un proxy de la dynamique des particules sur lesquelles il est adsorbé et avec lesquelles il sédimente. Il est souvent utilisé pour contraindre le flux vertical de carbone particulaire, une composante essentielle de la pompe biologique du carbone (PBC). L'activité de ces deux isotopes a été mesurée en plusieurs milliers de points de l'océan depuis les années 1960, notamment mais pas exclusivement par des programmes de mesure d'éléments traces comme GEOSECS, TTO, et plus récemment GEOTRACES, programme dans lequel s'inscrit plus particulièrement cette thèse.

Mais les observations ne suffisent pas à donner une compréhension globale des cycles de ces éléments dans l'océan. Il faut encore pouvoir relier la distribution des radio-isotopes à leurs sources, à leurs puits et aux autres processus régulant leur comportement afin de pouvoir exploiter l'information qu'ils contiennent. Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons vu comment la modélisation numérique jouait ce rôle. La modélisation numérique intègre nos connaissances sur la nature des puits et des sources, sur la circulation océanique et sur la production de particules solides par le plancton. Elle exprime ces connaissances sous forme d'équations mathématiques, qu'elle résout numériquement afin de produire en sortie la distribution des radio-isotopes la plus réaliste possible. La circulation océanique obéit à des principes de conservation simples connus depuis plusieurs siècles. Pourtant, la résolution de ces équations est complexe du fait de leur non-linéarité. Certains processus, liés à la turbulence, ont lieu à plus petite échelle que la maille du modèle, et doivent pour cette raison faire l'objet d'une paramétrisation par essence imparfaite. Pour modéliser le radium et le thorium, nous nous sommes appuyés sur la circulation océanique globale du modèle NEMO-OPA à une résolution de 2°. Comme le thorium réagit avec les particules, nous avons aussi eu besoin du champ de particules d'un modèle de biogéochimie : PISCES. La biogéochimie rajoute ses propres incertitudes, d'autant plus qu'elle est une science plus récente possédant moins de principes bien établis que la mécanique. Nous avons développé un modèle numérique 3D de ^{228}Ra et un de ^{234}Th. Ils représentent l'activité de ces isotopes en chaque point de l'océan. Tous les deux ont besoin en entrée de paramètres inconnus : la distribution des sources côtières pour le ^{228}Ra et les coefficients de partage sur plusieurs classes de particules pour le ^{234}Th. Or ces paramètres inconnus sont les grandeurs que nous cherchons à déterminer, et les activités sont déjà en partie connues grâce aux observations. Extraire l'information utile, contraindre des processus importants mais inaccessibles à l'observation, transformer un ensemble d'observations en estimations des flux côte-large et des coefficients de partage

est l'objectif de la modélisation inverse. Au cours de cette thèse, une méthode inverse de type moindres carrés a été utilisée pour déterminer les paramètres d'entrée des deux modèles expliquant le mieux les observations.

Avant de mettre en œuvre notre modèle inverse de ^{228}Ra, nous l'avons dans une troisième partie resitué dans son contexte. Comment l'océanographie utilise-t-elle les isotopes du radium ? Tous les isotopes du radium sont des proxies des échanges côte-large. Les isotopes de courte demi-vie sont utilisés en zone côtière pour calculer des coefficients de diffusion turbulente et des temps de résidence apparents, grandeurs qui décrivent l'échange entre les eaux côtières et l'océan ouvert. Le bilan des isotopes de longue demi-vie à l'échelle d'un bassin permet pour sa part de calculer leurs flux vers ce bassin, dont on peut déduire les flux de SGD. Pourquoi construire un modèle inverse mondial de ^{228}Ra ? La modélisation inverse 3D est une amélioration des bilans, en ce sens qu'elle prend en compte la circulation océanique, ce qui permet d'estimer le flux mondial de ^{228}Ra vers l'océan avec une plus grande précision. De plus, cette méthode permet de localiser les principales sources côtières de ^{228}Ra. Au-delà, son intérêt pour répondre à la question de la thèse réside dans le fait que les flux de ^{228}Ra peuvent être reliés aux flux de SGD, de nutriments et d'éléments traces vers l'océan. Des biais dans le modèle de circulation, et notamment dans la diffusion turbulente, peuvent aussi être mis en évidence par notre approche.

Dans une quatrième partie, nous avons mis en œuvre le modèle inverse de ^{228}Ra et discuté de ses résultats. Nous avons testé plusieurs manières de procéder, en faisant varier deux paramètres de l'inversion (la fonction de coût et le nombre de régions sources) et analysé statistiquement les résultats. Nous avons montré que les résidus, c'est-à-dire les différences entre les observations et les résultats du modèle après inversion, étaient généralement plus importants là où l'activité mesurée était plus élevée. Dans ces conditions, la méthode des moindres carrés ordinaires n'est pas optimale : son résultat n'est pas la meilleure estimation possible des flux de ^{228}Ra et l'estimation de l'incertitude sur ce résultat n'est pas valide. Nous l'avons donc remplacée par une méthode fondée sur le logarithme des activités. Contraindre plus de 38 régions sources s'est avéré impossible avec le jeu de données actuel. Le modèle inverse de ^{228}Ra a permis d'estimer et de localiser les sources de ce radio-isotope. Nous estimons que 8,01 à 8,49 $\times$ 10^{23} atomes sont apportés chaque année à l'océan mondial. Cette estimation précise est environ 20% inférieure à celles reportés dans les études préexistantes comparables. Selon nos calculs, les sources les plus considérables de ^{228}Ra sont situées en Asie de l'Est, des mers de Chine au golfe du Bengale, mais la côte est de l'Amérique du Nord est aussi une source importante. Deux tiers des sources seraient situées autour de l'océan Pacifique et de l'océan Indien. Pour la première fois, nous avons proposé une estimation des flux vers l'océan Arctique (0,43-0,50 $\times$ 10^{23} atomes a^{-1}). Ces résultats pourront à l'avenir être utilisés pour calculer des flux côte-large d'autres éléments, moyennant la connaissance de quelques rapports de concen-

tration. L'estimation des SGD à partir de ces flux est beaucoup plus imprécise (1,3-14,7 $\times$ 10^{13} $m^3\,a^{-1}$), car il existe des incertitudes très importantes sur les autres sources de ^{228}Ra vers l'océan. En particulier, la modélisation inverse ne peut pas faire la différence entre les SGD (flux d'eau à travers le fond marin) et la diffusion par les sédiments (émission de ^{228}Ra directement par le fond). Il sera donc impossible de contraindre précisément les SGD par cette méthode tant qu'une manière de séparer ces deux flux ne sera pas trouvée.

Comment l'océanographie utilise-t-elle les isotopes du thorium ? Dans une cinquième partie, nous avons vu que quatre isotopes de thorium étaient mesurés et que certains modèles inverses les utilisaient simultanément pour contraindre la dynamique des particules et du thorium dans une colonne d'eau. Mais le ^{234}Th est de loin l'isotope le plus utilisé, notamment pour calculer le flux descendant (ou « export ») de carbone particulaire dans la zone euphotique. Cette méthode nécessite la connaissance du rapport C:^{234}Th des particules. Or ce rapport est très variable dans l'océan, et les méthodes de mesure utilisées pour le déterminer présentent toutes des biais. Il dépend des coefficients de partage du thorium pour les différents types de particules solides de l'océan. Déterminer ces coefficients et identifier ainsi les catégories de particules qui réagissent le plus avec le thorium est l'objectif d'études tant in-situ qu'en laboratoire. La modélisation inverse 3D du thorium est une nouvelle méthode qui exploite un plus grand nombre d'observations pour contraindre les coefficients de partage à l'échelle mondiale. Au-delà, son intérêt pour accomplir l'objectif de la thèse réside dans sa capacité à corriger certains biais des estimations de la PBC fondées sur des mesures de ^{234}Th.

Enfin, nous avons présenté et discuté les résultats de notre modèle inverse de ^{234}Th. Tandis que le ^{228}Ra nous a révélé ses sources, le ^{234}Th nous a révélé ses puits. Le modèle inverse de ^{234}Th a permis de mieux connaître l'export de cet isotope par les particules, un puits important, et de l'associer à certains types de particules plutôt qu'à d'autres. Les coefficients de partage estimés par notre inversion sont plus élevés pour les petites particules que pour les grandes, ce qui est conforme aux attentes théoriques car les petites particules ont un plus grand rapport surface sur volume. Nous obtenons un coefficient de partage plus faible pour la silice que pour les autres types de particules, ce qui est conforme aux résultats d'autres études. Pour que la distribution verticale du ^{234}Th dans le modèle soit compatible avec les observations, nous avons dû ajouter un degré de liberté supplémentaire dans notre inversion en permettant aux coefficients de partage d'augmenter avec la profondeur. Nos résultats permettent de remettre en question l'hypothèse selon laquelle les particules de plus de 53 µm sont les seules à exporter du thorium. Nous avons également pu estimer les erreurs faites sur la PBC en supposant l'état stationnaire ou en négligeant le transport. Selon nos estimations, elles sont très importantes, particulièrement aux hautes latitudes et dans les régions d'upwelling où elles peuvent atteindre un facteur 2.

Quelles conclusions tirer à la fin de ce parcours ? Que nous a donc appris la

modélisation inverse ? La modélisation inverse permet de contraindre des processus difficilement accessibles à l'observation. Les mesures directes des flux de SGD et de particules sont fastidieuses, trop localisées pour appréhender la variabilité spatiale et temporelle, et souffrent de biais importants. Les méthodes les plus efficaces jusqu'à présent pour estimer ces flux sont des méthodes inverses. Mais elles font des approximations fortes. Les plus courantes sont de négliger le transport par la circulation et la variation temporelle. La modélisation inverse 3D mise en place au cours de cette thèse est coûteuse en temps de calcul mais elle évite de recourir à ces dernières approximations. La modélisation inverse 3D s'est révélée précise, comme en témoigne la faible incertitude sur le flux mondial de ^{228}Ra et sur les coefficients de partage en surface. Cependant, elle n'a pas tenu toutes ses promesses. Nous n'avons pas pu déterminer précisément les flux de SGD, ni construire de modèle inverse de ^{234}Th capable d'estimer la pompe biologique du carbone.

Comment cela est-il possible ? Il faut comprendre que la modélisation inverse 3D est l'étape finale d'un long travail. Nous cherchons à estimer un processus mal connu. Pour cela, la première étape consiste à trouver un isotope pouvant lui servir de proxy. Puis il faut identifier tous les autres processus susceptibles de modifier la concentration du traceur, ce qui permet ensuite de construire le modèle direct du traceur. Dans notre cas, il faut modéliser au préalable la circulation et la dynamique des particules avant de passer aux radio-isotopes. Une étape parallèle consiste à mesurer la concentration du traceur en mer. Enfin, l'algorithme inverse permet de produire l'estimation recherchée à partir des observations et du modèle direct. Le résultat obtenu en bout de chaîne cumule les incertitudes venant de toutes les étapes. La modélisation inverse ne peut pas tout résoudre car le modèle direct et les mesures sont entachés d'erreurs mal comprises. Au cours de cette thèse, les algorithmes inverses ont bien fonctionné et ont mené à des solutions crédibles. Mais en amont, plusieurs étapes ont imposé des limites à ce que nous avons pu déterminer.

Commençons par le choix des traceurs. Les deux radio-isotopes modélisés au cours de cette thèse ont été choisis pour la relative simplicité de leurs sources et de leurs puits. Mais le traceur idéal, qui possède une unique source inconnue que l'on cherche à contraindre et un unique puits connu, ou l'inverse, est une utopie. Même le ^{228}Ra et le ^{234}Th ne sont pas assez spécifiques des problèmes pour lesquels ils sont étudiés. Le ^{228}Ra est un proxy des échanges côte-large. Mais les échanges côte-large sont un concept vaste. Le radium et les autres éléments chimiques peuvent être apportés à l'océan par les fleuves, par les SGD, par diffusion à partir des sédiments de fond, par bioturbation ou par les poussières. Des études préalables ont montré que cette dernière source était négligeable dans le cas du ^{228}Ra, mais les autres sources sont extrêmement difficiles à distinguer les unes des autres. En particulier, les différents flux de fond ont des signatures très similaires dans l'océan. Comment savoir si le radium émis au niveau du plateau continental a été diffusé par le sédiment présent sur le fond, avec ou sans intervention d'organismes vivants, ou s'il a pour origine un flux d'eau circulant dans la roche (SGD) ? Il s'agit d'une question de

physique importante, qui ne peut pas être tranchée par la modélisation inverse. Elle gêne l'utilisation du ^{228}Ra comme proxy des SGDs, une méthode pourtant courante et qui a de nombreux avantages. Le lien entre l'activité du ^{234}Th et la dynamique des particules semble très étroit. Mais la dynamique des particules est complexe et il est difficile de relier cet isotope à une grandeur spécifique. Les particules se répartissent sur un continuum de taille qui recouvre plusieurs ordres de grandeur et se distinguent encore par leur nature chimique. Tous les modèles de particules existant simplifient le problème en regroupant certaines particules entre elles dans de grandes catégories ou en en négligeant d'autres, ce qui crée des risques d'erreurs. Comment savoir si une région de l'océan superficiel a un déficit en ^{234}Th plus élevé qu'une autre parce que les particules y sont plus nombreuses, parce qu'elles sédimentent plus vite, ou parce qu'elles adsorbent plus de ^{234}Th ? Comment être sûr que des particules non représentées, comme les colloïdes, n'ont pas d'effet majeur sur ce déficit ? Cette question est d'autant plus pertinente que le carbone organique dissout est une voie non négligeable d'export de carbone vers la subsurface (Hansell and Carlson, 1998). Dans cette thèse, nous avons fait le choix de contraindre les coefficients de partage de chaque classe de particules, qui sont les paramètres les plus mal connus. Il est très difficile de savoir si les résultats ne sont pas biaisés par des erreurs sur d'autres paramètres ou des choix de modélisation. Toute erreur sur la concentration ou la vitesse des particules dans PISCES pourrait en effet être à l'origine de biais sur l'estimation des coefficients de partage du ^{234}Th, impossible à déceler lors de la modélisation inverse.

Les traceurs ne sont pas seulement émis par des sources et retirés par des puits, ils sont aussi transportés par la circulation. Comme nous l'avons vu avec le ^{228}Ra, la circulation de NEMO à une résolution de 2° possède des biais dans certaines régions qui empêchent de représenter correctement la distribution de cet isotope. En particulier, les gradients côte-large du modèle sont trop forts dans l'Arctique et dans la région du Gulf Stream, ce qui pourrait être dû à une trop faible diffusion turbulente.

Les observations représentent peut-être la partie la plus importante du travail. Des milliers de données ont été acquises lors de campagnes en mer. Mais l'océan est immense et certaines régions sont encore très mal échantillonnées, comme l'ouest et le sud de l'océan Pacifique et l'océan Indien. De plus, la majorité des observations de ^{228}Ra et de ^{234}Th sont situées dans les 200 premiers mètres. Ceci rend plus incertain toutes les estimations concernant les couches plus profondes de l'océan.

Quelle suite donner aux résultats de cette thèse ? La modélisation inverse 3D est une méthode qui semble prometteuse. Malgré leurs limites actuelles, les modèles que nous avons construits peuvent être perfectionnés et ouvrent de nombreuses perspectives.

Tout d'abord, certains problèmes vus plus haut et liés aux observations ou aux modèles directs pourront être en partie résolus à l'avenir, ce qui améliorera la qualité de nos résultats. Le programme GEOTRACES va augmenter la quantité d'obser-

vations disponibles, et les nouvelles données couvriront tous les océans et toutes les profondeurs. Les améliorations à venir des modèles de circulation et de biogéochimie rendront aussi plus précis les modèles directs de ^{228}Ra et de ^{234}Th. Par exemple, augmenter la résolution spatiale du modèle de circulation permettrait d'avoir une circulation plus réaliste, représentant la turbulence de méso-échelle, ce qui réduirait les biais du modèle de ^{228}Ra. Un modèle de biogéochimie avec plus de classes de particules permettrait de déterminer plus finement quelles particules adsorbent le thorium. Par ailleurs, plus les concentrations en particules de ce modèle seront proches des observations et plus ces dernières seront nombreuses et précises, plus nous pourrons avoir confiance dans les coefficients de partage estimés par modélisation inverse 3D.

Dans l'autre sens, la modélisation inverse pourrait contribuer à l'amélioration des modèles de circulation et de biogéochimie. Le ^{228}Ra contient une information sur la circulation horizontale, qui est le principal processus autre que la radioactivité à affecter sa distribution dans l'océan ouvert. Nous avons déjà vu comment les gradients côte-large de ^{228}Ra dans notre modèle étaient trop importants par endroits, ce qui indique la présence d'erreurs dans la circulation, probablement liées à une trop faible diffusion turbulente. Il est possible dans le cadre d'une inversion non-linéaire d'utiliser ce traceur conservatif pour contraindre certains paramètres d'un modèle de circulation à basse résolution, par exemple des coefficients de diffusion régionaux. Le thorium pourrait quant à lui aider à contraindre la dynamique des particules, et notamment le flux d'export de carbone. Pour cela, le thorium seul ne suffit pas. En revanche, il est possible de contraindre un modèle de dynamique des particules en utilisant simultanément des observations de la concentration en particules et de l'activité en thorium sur les particules et dans la phase dissoute. Dans ce cas, les observations de la concentration en particules sont nécessaires pour contraindre les concentrations en particules du modèle, ce qui ne peut pas être fait à partir du thorium, mais elles ne permettent pas de connaître les flux de matière d'une forme à une autre, comme l'agrégation ou la reminéralisation, ni les flux d'export de particules, car ces processus sont trop nombreux et leurs effets sont difficiles à distinguer. Par exemple, une concentration élevée en particules près de la surface peut tout aussi bien être expliquée par une forte production par le plancton ou par la lenteur de l'export. Le thorium rajoute des contraintes supplémentaires : son activité dans les phases dissoute et particulaire peut être utilisée pour contraindre la vitesse de sédimentation des particules et les constantes de certaines réactions chimiques, dont on peut déduire les flux si les concentrations sont déjà connues. Une telle modélisation inverse, qui permettrait de contraindre certains paramètres de PISCES, nécessiterait des observations de plusieurs types de particules et de la quantité de thorium sur ces particules. Pour cette inversion très complexe, le ^{234}Th n'est pas le seul isotope d'intérêt. Comme cela a déjà été fait pour des études locales, il serait possible de combiner l'information contenue dans plusieurs isotopes du thorium, distribués différemment et sensibles à différentes échelles de temps, pour rendre la méthode plus robuste.

Le radium et le thorium peuvent également être exploités plus profondément. Le radium n'est pas seulement un proxy des flux d'eau continentale mais aussi des flux d'autres éléments traces et de nutriments. Les SGD tracées par le radium sont une source importante de nutriments, notamment d'azote et de silice (Rodellas et al., 2015), qu'il est possible d'estimer à partir du modèle inverse de radium et des rapports de concentration entre nutriment et radium dans les aquifères. Il est aussi possible de contraindre les sources continentales de fer, qui jouent un rôle important pour la biogéochimie, en particulier dans l'océan Austral et le Pacifique Nord (Martin and Fitzwater, 1988), à partir des flux continentaux de radium, ce qui contribuerait à l'amélioration des modèles de fer. Le ^{228}Ra n'est pas le seul isotope utilisable. Le ^{226}Ra est sensible à la circulation à une plus grande échelle de temps et il est présent à toutes les profondeurs, propriétés qui pourraient être utilisées pour contraindre des sources plus profondes. Le thorium a une dynamique complexe, à l'image des particules sur lesquelles il est adsorbé. Seule une partie de cette complexité a été prise en compte dans le présent travail. Il serait intéressant d'étudier l'effet des colloïdes dans un modèle, car leur concentration est élevée et ils pourraient jouer un rôle important dans le transfert du thorium de la phase dissoute vers les particules (Honeyman et al., 1988). Il serait également intéressant de construire un modèle plus complet du cycle du thorium, avec une dynamique explicite d'adsorption et de désorption, dans la mesure où cette réaction peut prendre plusieurs mois pour s'équilibrer. Il serait alors possible d'estimer les constantes correspondantes et l'erreur faite en supposant l'équilibre atteint instantanément (coefficient de partage constant) comme nous l'avons fait jusqu'à présent. Cette inversion impliquerait un modèle direct plus coûteux en temps de calcul et un plus grand nombre de variables à contraindre. Mais les taux d'adsorption et de désorption présentent aussi l'avantage de ne pas dépendre de l'isotope.

Enfin, les outils de modélisation développés dans le cadre de cette thèse pourront être appliqués à d'autres éléments et isotopes. Citons quelques exemples. Le néodyme océanique contient une information complémentaire du radium puisque ses sources et ses puits se situent au niveau des marges continentales. Sa composition isotopique permet de tracer l'origine des masses d'eau et leur transport par la circulation thermohaline (Jeandel et al., 2007). L'aluminium a pour source principale la déposition de poussières terrigènes et pour puits principal l'export par les particules. Il permet donc de contraindre la déposition de poussières et le flux associé d'éléments traces, en particulier de fer (van Hulten et al., 2013). Les trois isotopes stables de l'oxygène (^{16}O, ^{17}O et ^{18}O) permettent quant à eux de contraindre la respiration et la photosynthèse, deux processus par lesquels ils sont fractionnés (Nicholson et al., 2014). La liste des possibilités ne s'arrête pas là. L'océan est immense. Il est le siège de nombreux processus, très souvent étudiés au moyen de proxies. Pour exploiter l'information contenue dans les proxies, la modélisation inverse apparaît comme un outil puissant et irremplaçable.

Bibliographie

Amiel, D., Cochran, J. K., and Hirschberg, D. J. : ^{234}Th/^{238}U disequilibrium as an indicator of the seasonal export flux of particulate organic carbon in the North Water, Deep Sea Research Part II :, 49, 5191–5209, doi :10.1016/S0967-0645(02)00185-6, 2002.

Andrich, P. : Développement de modèles numériques océaniques pour l'étude du couplage océan-atmosphère en zone tropicale, Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie, 1989.

Andrich, P. and Madec, G. : Performance evaluation for an ocean general circulation model : vectorization and multitasking, in : Proceedings of the 2nd international conference on Supercomputing, pp. 295–03, ACM, 1988.

Andrich, P., Delecluse, P., Levy, C., and Madec, G. : A multitasked general circulation model of the ocean, Science and Engineering on Cray Supercomputers, pp. 407–428, 1988.

Annett, A. L., Henley, S. F., Van Beek, P., Souhaut, M., Ganeshram, R., Venables, H. J., Meredith, M. P., and Geibert, W. : 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, doi :10.1017/s0954102012000892, 2013.

Arakawa, A. : Design of the UCLA general circulation model, Tech. rep., Department of Meteorology, University of California, Los Angeles, 1972.

Asselin, R. : Frequency filter for time integrations, Monthly Weather Review, 100, 487–490, doi :10.1175/1520-0493(1972)100⟨0487:FFFTI⟩2.3.CO;2, 1972.

Aumont, O. and Bopp, L. : Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies, Global Biogeochemical Cycles, 20, doi :10.1029/2005gb002591, 2006.

Aumont, O., Maier-Reimer, E., Blain, S., and Monfray, P. : An ecosystem model of the global ocean including Fe, Si, P colimitations, Global Biogeochemical Cycles, 17, 1060, doi :10.1029/2001GB001745,, 2003.

Aumont, O., Ethé, C., Tagliabue, A., Bopp, L., and Gehlen, M. : PISCES-v2 : an ocean biogeochemical model for carbon and ecosystem studies, Geoscientific Model Development, 8, 2465–2513, doi :10.5194/gmd-8-2465-2015, 2015.

Aumont, O., van Hulten, M., Roy-Barman, M., Dutay, J.-C., Éthé, C., and Gehlen, M. : Variable reactivity of particulate organic matter in a global ocean and biogeochemical model, Biogeosciences, 14, 2321–2341, doi :10.5194/bg-14-2321-2017, 2017.

Bacon, M. and Rutgers van der Loeff, M. M. : Removal of thorium-234 by scavenging in the bottom nepheloid layer of the ocean, Earth and Planetary Science Letters, 92, 157–164, doi :10.1016/0012-821X(89)90043-5, 1989.

Bacon, M. P. and Anderson, R. F. : Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea, Journal of Geophysical Research, 87, 2045–2056, doi :10.1029/JC087iC03p02045, 1982.

Bacon, M. P., Cochran, J. K., Hirschberg, D., Hammar, T. R., and Fleer, A. P. : Export flux of carbon at the equator during the EqPac time-series cruises estimated from ^{234}Th measurements, Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 43, 1133–1153, doi :10.1016/0967-0645(96)00016-1, 1996.

Barton, A. D., Dutkiewicz, S., Flierl, G., Bragg, J., and Follows, M. J. : Patterns of diversity in marine phytoplankton, Science, 327, 1509–1511, doi :10.1126/science.1184961, 2010.

Berelson, W. M. : Particle settling rates increase with depth in the ocean, Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 49, 237–251, doi :10.1016/S0967-0645(01)00102-3, 2002.

Bernstein, R. E., Byrne, R. H., and Schijf, J. : Acantharians : a missing link in the oceanic biogeochemistry of barium, Deep-Sea Research, 45, 491–505, doi :10.1016/S0967-0637(97)00095-2, 1998.

Bhat, S. G., Krishnaswamy, S., Lal, D., Rama, and Moore, W. S. : ^{234}Th/^{238}U ratios in the ocean, Earth and Planetary Science Letters, 5, 483–491, doi :10.1016/S0012-821X(68)80083-4, 1969.

Bianchi, D., Galbraith, E. D., Carozza, D. A., Mislan, K. A. S., and Stock, C. A. : Intensification of open-ocean oxygen depletion by vertically migrating animals, Nature, 6, 545–548, doi :10.1038/NGEO1837, 2013.

Bishop, J. K. B., Edmond, J. M., Ketten, D. R., Bacon, M. P., and Silker, W. B. : The chemistry, biology, and vertical flux of particulate matter from the uppper 400m of the equatorial Atlantic Ocean, Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts, 24, 511–548, 1977.

Brewer, Peter, G., Sarmiento, J. L., and Smethie, W. M. : The Transient Tracers in the Ocean (TTO) program : The North Atlantic study, 1981 ; The Tropical Atlantic Study,

1983, Journal of Geophysical Research, 90, 6903–6905, doi :10.1029/JC090iC04p06903, 1985.

Broecker, W. S. and Peng, T.-H. : Tracers in the sea, 1982.

Broecker, W. S., Gerard, R., Ewing, M., and Heezen, B. : Natural radiocarbon in the Atlantic Ocean, Journal of Geophysical Research, 65, 2903–2931, doi :10.1029/JZ065i009p02903, 1960.

Broecker, W. S., Kaufman, A., and Trier, R. M. : The residence time of thorium in surface sea water and its implications regarding the rate of reactive pollutants, Earth and Planetary Science Letters, 20, 35–44, doi :10.1016/0012-821x(73)90137-4, 1973.

Bruland, K. W. and Lohan, M. C. : The Oceans and Marine Geochemistry, chap. Controls of Trace Metals in Seawater, pp. 23–47, Elsevier, 2003.

Bryan, K. : A numerical method for the study of the circulation of the world Ocean, Journal of Computational Physics, 4, 347–376, doi :10.1006/jcph.1997.5699, 1969.

Buesseler, K., Andrews, J. A., Hartman, M. C., Belastock, R., and Chai, F. : Regional estimates of the export flux of particulate organic carbon derived from thorium-234 during the JGOFS EqPac program, Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 42, 777–804, doi :10.1016/0967-0645(95)00043-P, 1995.

Buesseler, K., Ball, L., Andrews, J., Benitez-Nelson, C., Belastock, R., Chai, F., and Chao, Y. : Upper ocean export of particulate organic carbon in the Arabian Sea derived from thorium-234, Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 45, 2461–2487, doi :10.1016/S0967-0645(98)80022-2, 1998.

Buesseler, K. O. : Thorium 234 activity in particulate and dissolved phases at station AT_II-119/4_4-1, doi :10.1594/PANGAEA.112051, 2003a.

Buesseler, K. O. : Thorium 234 in particulate and dissolved phases ; POC/PON, doi : 10.1594/PANGAEA.116321, 2003b.

Buesseler, K. O. : Thorium 234 in particulate and dissolved phases, POC and PON from pump cast NBP96-04A-01-4, doi :10.1594/PANGAEA.129181, 2003c.

Buesseler, K. O., Lamborg, C. H., Boyd, P. W., Lam, P. J., Trull, T. W., Bidigare, R. R., Bishop, J. K. B., Casciotti, K., Dehairs, F., Elskens, M., Honda, M., Karl, D. M., Siegel, D. A., Silver, M. W., Steinberg, D. K., Valdes, J., Van Mooy, B., and Wilson, S. : Revisiting carbon flux through the ocean's twilight zone, Science, 316, 567–570, doi :10.1126/science.1137959, 2007.

Buesseler, K. O., Pike, S., Maiti, K., Lamborg, C. H., Siegel, D. A., and Trull, T. W. : Thorium-234 as a tracer of spatial, temporal and vertical variability in particle flux in the North Pacific, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 56, 1143–1167, doi :10.1016/j.dsr.2009.04.001, 2009.

Burd, A. B., Moran, S. B., and Jackson, G. A. : A coupled adsorption-aggregation model of the POC/^{234}Th ratio of marine particles, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 47, 103–120, doi :10.1016/S0967-0637(99)00047-3, 2000.

Burd, A. B., Jackson, G. A., and Moran, S. B. : The role of the particle size spectrum in estimating POC fluxes from ^{234}Th/^{238}U disequilibrium, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 54, 897–918, doi :10.1016/j.dsr.2007.03.006, 2007.

Burnett, W. C., Cowart, J. B., and Deetae, S. : Radium in the Suwannee River and Estuary, Biogeochemistry, 10, 237–255, doi :10.1007/BF00003146, 1990.

Burnett, W. C., Bokuniewicz, H., Huettel, M., Moore, W. S., and Taniguchi, M. : Groundwater and pore water inputs to the coastal zone, Biogeochemistry, 66, 3–33, doi : 10.1023/B:BIOG.0000006066.21240.53, 2003.

Burnett, W. C., Aggarwal, P. K., Aureli, A., Bokuniewicz, H., Cable, J. E., Charette, M. A., Kontar, E., Krupa, S., Kulkarni, K. M., Loveless, A., Moore, W. S.and Oberdorfer, J. A., Oliveira, J., Ozyurt, N., Povinec, P., Privitera, A. M. G., Rajar, R., Ramessur, R. T., Scholten, J., Stieglitz, T., Taniguchi, M., and Turner, J. V. : Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods, Science of The Total Environment, 367, 498–543, doi :10.1016/j.scitotenv.2006.05.009, 2006.

Cai, P., Huang, Y., Chen, M., Guo, L., Liu, G., and Qiu, Y. : New production based on ^{228}Ra-derived nutrient budgets and thorium-estimated POC export at the intercalibration station in the South China Sea, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 49, 53–66, doi :10.1016/S0967-0637(01)00040-1, 2002.

Cai, P., Rutgers van der Loeff, M., Stimac, I., Nöthig, E.-M., Lepore, K., and Moran, S. B. : Low export flux of particulate organic carbon in the central Arctic Ocean as revealed by ^{234}Th :^{238}U disequilibrium, Journal of Geophysical Research, 115, C10 037, doi :10.1029/2009JC005595., 2010.

Capet, X., McWilliams, J. C., Molemaker, M. J., and Shchepetekin, A. F. : Mesoscale to submesoscale transition in the California Current system. Part I : Flow structure, eddy flux, and observational tests, Journal of Physical Oceanography, 38, 29–43, doi : 10.1175/2007JPO3671.1, 2008.

Carr, M.-E., Friedrichs, M. A. M., Schmeltz, M., Aita, M. N., Antoine, D., Arrigo, K. R., Asanuma, I., Aumont, O., Barber, R., Behrenfeld, M., Bidigare, R., Buitenhuis, E. T.,

Campbell, J., Ciotti, A., Dierssen, H., Dowell, M., Dunne, J., Esaias, W., Gentili, B., Gregg, W., Groom, S., Hoepffner, N., Ishizaka, J., Kameda, T., Le Quéré, C., Lohrenz, S., Marra, J., Mélin, F., Moore, K., Morel, A., Reddy, T. E., Ryan, J., Scardi, M., Smyth, T., Turpie, K., Tilstone, G., Waters, K., and Yamanaka, Y. : A comparison of global estimates of marine primary production from ocean color, Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 53, 741–770, doi :10.1016/j.dsr2.2006.01.028, 2006.

Charette, M. A. and Moran, B. S. : 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, doi :10.1016/S0967-0645(99)00006-5, 1999.

Charette, M. A., Moran, S. B., and Bishop, J. K. B. : ^{234}Th as a tracer of particulate organic carbon export in the subarctic northeast Pacific Ocean, Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 46, 2833–2861, doi :10.1016/S0967-0645(99) 00085-5, 1999.

Charette, M. A., Buesseler, K. A., and Andrews, J. E. : Utility of radium isotopes for evaluating the input and transport of groundwater-derived nitrogen to a Cape Cod Estuary, Limnology and Oceanography, 46, 465–470, doi :10.4319/lo.2001.46.2.0465, 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, 1989–1998, doi :10.1016/j.dsr2.2007.06.003, 2007.

Charette, M. A., Breier, C. F., Henderson, P. B., Pike, S. M., Rypina, I. I., Jayne, S. R., and Buesseler, K. O. : Radium-based estimates of cesium isotope transport and total direct ocean discharge from the Fukushima Nuclear Power Plant accident, Biogeosciences, 10, 2159–2167, doi :10.5194/bg-10-2159-2013, 2013.

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, 184–195, doi :10.1016/j.marchem.2015.01.001, 2015.

Charette, M. A., Lam, P. J., Lohan, M. C., Kwon, E. Y., Hatje, V., Jeandel, C., Shiller, A. M., Cutter, G. A., Thomas, A., Boyd, P. W., Homoky, W. B., Milne, A., Thomas, H., Andersson, P. S., Porcelli, D., Tanaka, T., Geibert, W., Dehairs, F., and Garcia-Orellana, J. : 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, 20160 076, doi :10.1098/rsta.2016.0076, 2016.

Chartier, M. : Un modèle numérique tridimensionnel aux équations primitives de la circulation générale de l'océan, Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie, URL http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/45/085/45085902.pdf?r=1, 1985.

Chase, Z., Anderson, R. F., Fleisher, M. Q., and Kubik, P. W. : 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, doi :10.1016/S0012-821X(02)00984-6, 2002.

Chen, J. H., Edwards, R. L., and Wasserburg, H. J. : ^{238}U, ^{234}U and ^{232}Th in seawater, Earth and Planetary Science Letters, 80, 241–251, doi :10.1016/0012-821X(86)90108-1, 1986.

Chen, W., Liu, Q., Huh, C.-A., Dai, M., and Miao, Y.-C. : Signature of the Mekong River plume in the western South China Sea revealed by radium isotopes, Journal of Geophysical Research, 115, C12 002, doi :10.1029/2010jc006460, 2010.

Cho, H.-M. and Kim, G. : Determining groundwater Ra end-member values for the estimation of the magnitude of submarine groundwater discharge using Ra isotope tracers, Geophysical Research Letters, 43, 3865–3871, doi :10.1002/2016GL068805, 2016.

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

Chuang, C.-Y., Santschi, P. H., Ho, Y.-F., Conte, M. H., Guo, L., Schumann, D., Ayranov, m., and Li, Y.-H. : Role of biopolymers as major carrier phases of Th, Pa, Pb, Po and Be radionuclides in settling particles from the Atlantic Ocean., Marine Chemistry, 157, 131–143, doi :10.1016/j.marchem.2013.10.002, 2013.

Clegg, S. L. and Whitfield, M. : A generalized model for the scavenging of trace metals in the open ocean—II. Thorium scavenging, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 38, 91–120, doi :10.1016/0198-0149(91)90056-L, 1991.

Coale, K. H. and Bruland, K. W. : ^{234}Th :^{238}U disequilibria within the Califomia Current, Limnology and Oceanography, 30, 22–33, doi :10.4319/lo.1985.30.1.0022, 1985.

Cochran, J. K., Buesseler, K. O., Bacon, M. P., and Livingston, H. D. : Thorium isotopes as indicators of particle dynamics in the upper ocean : results from the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 1569-1595, doi :10.1016/0967-0637(93)90017-W, 1993.

Cochran, J. R. and Cochran, J. K. : Thorium 234 activity in particulate and dissolved phases at station TT008_5-Pump2, doi :10.1594/PANGAEA.121475, 2003.

Cochran, J. K.and Buesseler, K. O., Bacon, M. P., Wang, H. W., Hirschberg, D. J., Ball, L., Andrews, J., Crossin, G., and Fleer, A. : Short-lived thorium isotopes (^{234}Th, ^{228}Th) as indicators of POC export and particle cycling in the Ross Sea, Southern Ocean, Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 47, 3451–3490, doi :10.1016/S0967-0645(00)00075-8, 2000.

Colbert, S. L. : Ra isotopes in San Pedro Bay, CA : Constraint on inputs and use of near-shore distribution to compute horizontal eddy diffusion rates., Ph.D. thesis, University of Southern California, 2004.

Coppola, L. and Jeandel, C. : Thorium radionuclides analysed at bottle station ANTARES-IV_004, doi :10.1594/PANGAEA.140655, 2004.

Coppola, L., Roy-Barman, M., Wassmann, P., Mulsow, S., and Jeandel, C. : Calibration of sediment traps and particulate organic carbon export using ^{234}Th in the Barents Sea, Marine Chemistry, 80, 11–26, doi :10.1016/S0304-4203(02)00071-3, 2002.

Corbett, D. R., Kump, L., Dillon, K., Burnett, W., and Chanton, J. : Fate of wastewater-borne nutrients under low discharge conditions in the subsurface of the Florida Keys, USA, Marine Chemistry, 69, 99–115, doi :10.1016/S0304-4203(99)00099-7, 2000.

Courant, R., K., F., and Lewy, H. : On the partial difference equations of mathematical physics, IBM Journal of Research and Development, 11, 215–234, doi :10.1147/rd.112.0215, 1967.

Crotwell, A. M. and Moore, W. S. : Nutrient and radium fluxes from submarine groundwater discharge to Port Royal Sound, South Carolina, Aquatic Geochemistry, 9, 191–208, doi :10.1023/B:AQUA.0000022954.89019.c9, 2003.

Decho, A. : Microbial exopolymer secretions in ocean environments : their role(s) in food webs and marine processes., Oceanography and marine biology, 28, 73–153, 1990.

DeVries, T. and Primeau, F. : Dynamically and observationally constrained estimates of water-mass distributions and ages in the global ocean, Journal of Physical Oceanography, 41, 2381–2401, doi :10.1175/jpo-d-10-05011.1, 2011.

DeVries, T., Primeau, F., and Deutsch, C. : The sequestration efficiency of the biological pump, Geophysical Research Letters, 39, L13 601, doi :10.1029/2012GL, 2012.

Dillon, K. S., Corbett, D. R., Chanton, J. P., Burnett, W. C., and Furbish, D. J. : The use of sulfur hexafluoride (SF_6) as a tracer of septic tank effluent in Florida Keys, Journal of Hydrology, 220, 129–140, doi :10.1016/S0022-1694(99)00073-6, 1999.

Droop, M. : Vitamin B12 and marine ecology. IV. The kinetics of uptake, growth and inhibition in Monochrysis lutheri, Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 48, 689–733, doi :10.1017/S0025315400019238, 1968.

Droop, M. R. : Some thoughts on nutrient limitation in algae, Journal of Phycology, 9, 264–272, doi :10.1111/j.1529-8817.1973.tb04092.x, 1973.

Druffel, E. R., Williams, P. M., Bauer, J. E., and Ertel, J. R. : Cycling of dissolved and particulate organic matter in the open ocean, Journal of Geophysical Research, 97, 15 639–15 659, doi :10.1029/92JC01511, 1992.

Dugdale, R. C. and Goering, J. J. : Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary production, Limnology and Oceanography, 12, 196–206, doi :10.4319/lo.1967.12.2.0196, 1967.

Dulaiova, H., Peterson, R., Burnett, W. C., and Lane-Smith, D. : A multi-detector continuous monitor for assessment of ^{222}Rn in the costal ocean, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 263, 361–365, doi :10.1007/s10967-005-0063-8, 2005.

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, GB4014, doi :10.1029/2008gb003406, 2009.

Dutay, J.-C., Lacan, F., Roy-Barman, M., and Bopp, L. : Influence of particle size and type on ^{231}Pa and ^{230}Th simulation with a global coupled biogeochemical-ocean general circulation model : A first approach, Geochemistry Geophysics Geosystems, 10, Q01 011, doi :10.1029/2008GC002291, 2009.

Eppley, R. W. : Temperature and phytoplankton growth in the sea, Fishery Bulletin, 70, 1063–1085, 1972.

Eppley, R. W. and Peterson, B. J. : Particulate organic matter flux and plankton new production in the deep ocean, Nature, 282, 677–680, 1979.

Fasham, M. J. R., Ducklow, H. W., and McKelvie, S. M. : A nitrogen-based model of plankton dynamics in the oceanic mixed layer, Journal of Marine Research, 48, 591–639, doi :10.1357/002224090784984678, 1990.

Fichefet, T. and Maqueda, M. : Sensitivity of a global sea ice model to the treatment of ice thermodynamics and dynamics, Journal of Geophysical Research : Oceans, 102, 12 609–12 646, doi :10.1029/97JC00480, 1997.

Field, C. B., Behrenfield, M. J., Randerson, J. T., and Falkowski, P. : Primary production of the biosphere : integrating terrestrial and oceanic components, Science, 281, 237–240, doi :10.1126/science.281.5374.237, 1998.

Flynn, K. J. : The importance of the form of the quota curve and control of non-limiting nutrient transport in phytoplankton models, Journal of Plankton Research, 30, 423–438, doi :10.1093/plankt/fbn007, 2008.

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

Geibert, W. and Usbeck, R. : Adosprtion of thorium and protactinium onto different particle types : Experimental findings, Geochimica et Cosmochimica Acta, 68, 1489–1501, doi :10.1016/j.gca.2003.10.011, 2004.

Gent, P. R. and McWilliams, J. C. : Isopycnal mixing in ocean circulation models, Journal of Physical Oceanography, 20, 150–155, doi :10.1175/1520-0485(1990)020⟨0150:imiocm⟩2.0.co;2, 1990.

GEOSECS Operations Group : The GEOSECS Program : the objectives, the plan, the benefits., doi :10.5962/bhl.title.38171, URL https://www.biodiversitylibrary.org/item/85417, 1974.

German, C. R., Fleer, A. P., Bacon, M. P., and Edmond, J. M. : Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge : radionuclide distributions, Earth and Planetary Science Letters, 105, 170–181, doi :10.1016/0012-821X(91)90128-5, 1991.

Gloor, M., Gruber, N., Hughes, T. M. C., and Sarmiento, J. L. : Estimating Net Air-sea Fluxes from Ocean Bulk Data, Global Biogeochemical Cycles, 15, 767–782, doi : 10.1029/2000GB001301, 2001.

Gruber, N., Gloor, M., Fan, S.-M., and Sarmiento, J. L. : Air-sea flux of oxygen estimated from bulk data : Implications for the marine and atmospheric oxygen cycles, Global Biogeochemical Cycles, 15, 783–803, doi :10.1029/2000GB001302, 2001.

Guo, L., Chen, M., and Gueguen, C. : Control of Pa/Th ratio by particulate composition in the ocean, Geophysical Research Letters, 29, 221–224, doi :10.1029/2002GL015666, 2002.

Hammond, D. E., Marton, R. A., Berelson, W. M., and Ku, T.-L. : Radium 228 distribution and mixing in San Nicolas and San Pedro basins, Southern California borderland, Journal of Geophysical Research, 95, 3321–3335, doi :10.1029/jc095ic03p03321, 1990.

Hancock, G. J., Webster, I. T., Ford, P. W., and Moore, W. S. : Using Ra isotopes to examine transport processes controlling benthic fluxes into a shallow estuarine lagoon, Geochimica et Cosmochimica Acta, 64, 3685–3699, doi :10.1016/s0016-7037(00)00469-5, 2000.

Hancock, G. J., Webster, I. T., and Stieglitz, T. C. : Horizontal mixing of Great Barrier Reef waters : Offshore diffusivity determined from radium isotope distribution, Journal of Geophysical Research, 111, 1–14, doi :10.1029/2006jc003608, 2006.

Hanfland, C. : Radium-226 and Radium-228 in the Atlantic Sector of the Southern Ocean, Berichte zur Polar- und Meeresforschung, 431, 1–135, doi :10.2312/BzPM_0431_2002, 2002.

Hansell, D. A. and Carlson, C. A. : Net community production of dissolved organic carbon, Global Biogeochemical Cycles, 12, 443–453, doi :10.1029/98GB01928, 1998.

Hayes, C. T., Anderson, R. F., Fleisher, M. Q., Vivancos, S. M., Lam, P. J., Ohnemus, D. C., Huang, K.-F., Robinson, L. F., Lu, Y., Cheng, H., Edwards, R. L., and Moran, S. B. : Intensity of Th and Pa scavenging partitioned by particle chemistry in the North Atlantic Ocean, Marine Chemistry, 170, 49–60, doi :10.1016/j.marchem.2015.01.006, 2015.

Henderson, G. M. and Anderson, R. F. : The U-series toolbox for paleoceanography, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 52, 493–531, doi :10.2113/0520493, 2003.

Henson, S. A., Sanders, R., Madsen, E., Morris, P. J., Le Moigne, F., and Quartly, G. D. : A reduced estimate of the strength of the oceans biological carbon pump, Geophysical Research Letters, 38, L04 606, doi :10.1029/2011gl046735, 2011.

Henson, S. A., Yool, A., and Sanders, R. : Variability in efficiency of partiiculate organic carbon export : A model Study, Global Biogeochemical Cycles, 29, 33–45, doi :10.1002/2014GB004965, 2015.

Honeyman, B. D. and Santschi, P. H. : A Brownian-pumping model for oceanic trace metal scavenging : Evidence from Th and isotopes, Journal of Marine Research, 47, 951–992, doi :10.1357/002224089785076091, 1989.

Honeyman, B. D., Balistrieri, L. S., and Murray, J. W. : Oceanic trace metal scavenging : the importance of particle concentration, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 35, 227–246, doi :10.1016/0198-0149(88)90038-6, 1988.

Honjo, S., Manganini, S. J., Krishfield, R. A., and Francois, R. : Particulate organic carbon fluxes to the ocean interior and factors controlling the biological pump : A synthesis of global sediment trap programs since 1983, Progress in Oceanography, 76, 217–285, doi :10.1016/j.pocean.2007.11.003, 2008.

Hsieh, Y.-T., Henderson, G. M., and Thomas, A. L. : Combining seawater ^{232}Th and ^{230}Th concentrations to determine dust fluxes to the surface ocean, Earth and Planetary Science Letters, 312, 280–290, doi :10.1016/j.epsl.2011.10.022, 2011.

Huettel, M., Ziebis, W., and Forster, S. : Flow-induced uptake of particulate matter in permeable sediments, Limnology and Oceanography, 41, 309–322, doi :10.4319/lo.1996.41.2.0309, 1996.

Huh, C.-A. and Ku, T.-L. : A 2-D section of the ^{228}Ra and ^{226}Ra in the Northeast Pacific, Oceanologica Acta, 21, 533–542, doi :10.1016/S0399-1784(98)80036-4, 1998.

Hung, C.-C., Gong, G.-C., and Santschi, P. H. : ^{234}Th in different size classes of sediment trap collected particles from the Northwestern Pacific Ocean, Geochimica et Cosmochimica Acta, 91, 60–74, doi :10.1016/j.gca.2012.05.017, 2012.

Hwang, D.-W., Kim, G., Lee, Y.-W., and Yang, H.-S. : Estimating submarine inputs of groundwater and nutrients to a coastal bay using radium isotopes, Marine Chemistry, 96, 61–71, doi :10.1016/j.marchem.2004.11.002, 2005.

Jacobson, A. R., Mikaloff Fletcher, S. E., Gruber, N., Sarmiento, J. L., and Gloor, M. : A joint atmosphere-ocean inversion for surface fluxes of carbon dioxide : 1. Methods and global-scale fluxes, Global Biogeochemical Cycles, 21, GB1019, doi : 10.1029/2005gb002556, 2007.

Jacquet, S. H. M., Lam, P. J., Trull, T., and Dehairs, F. : Carbon export production in the subantarctic zone and polar front zone south of Tasmania, Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 58, 2277–2292, doi :10.1016/j.dsr2.2011.05.035, 2011.

Jassby, A. D. and Platt, T. : Mathematical formulation of the relationship between photosynthesis and light for phytoplankton, Limnology and Oceanography, 21, 540–547, doi :10.4319/lo.1976.21.4.0540, 1976.

Jeandel, C., Arsouze, T., Lacan, F., Techine, P., and Dutay, J. : Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean : A compilation, with an emphasis on the margins, Chemical Geology, 239, 156–164, doi :10.1016/j.chemgeo.2006.11.013, 2007.

Jenkins, W. J. : Oxygen utilization rates in North Atlantic subtropical gyre and primary production in oligotrophic systems, Nature, 300, 246–248, doi :10.1038/300246a0, 1982.

JGOFS-INDIA : Radionuclide thorium 234 and salinity measured on water bottle samples during Sagar Kanya cruise SK104, doi :10.1594/PANGAEA.78699, 2002.

JGOFS-INDIA : Thorium 234 measured on water bottle samples during Sagar Kanya cruise SK121, doi :10.1594/PANGAEA.807500, 2013a.

JGOFS-INDIA : Thorium 234 measured on water bottle samples during Sagar Kanya cruise SK91, doi :10.1594/PANGAEA.807497, 2013b.

JGOFS-INDIA : Thorium 234 measured on water bottle samples during Sagar Kanya cruise SK99, doi :10.1594/PANGAEA.807499, 2013c.

Kadko, D. and Muench, R. : Evaluation of shelf-basin interaction in the western Arctic by use of short-lived radium isotopes : The importance of mesoscale processes, Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 52, 3227–3244, doi :10.1016/j.dsr2.2005.10.008, 2005.

Kaufman, A., Trier, R. M., and Broecker, W. S. : Distribution of ^{228}Ra in the World Ocean, Journal of Geophysical Research, 78, 8827–8848, doi :10.1029/jc078i036p08827, 1973.

Kawakami, H. and Honda, M. C. : Time-series observation of POC fluxes estimated from ^{234}Th in the northwestern North Pacific, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 54, 1070–1090, doi :10.1016/j.dsr.2007.04.005, 2007.

Kawakami, H. and Kusakabe, M. : Surface water mixing estimated from ^{228}Ra and ^{226}Ra in the northwestern North Pacific, Journal of Environmental R, 99, 1335–1340, doi : 10.1016/j.jenvrad.2008.04.011, 2008.

Key, R. M., Stallard, R. F., Moore, W. S., and Sarmiento, J. L. : Distribution and flux of ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Amazon River estuary, Journal of Geophysical Research, 90, 6995–7004, doi :10.1029/jc090ic04p06995, 1985.

Key, R. M., Kozyr, A., Sabine, C. L., Lee, K., Wanninkhof, R., Bullister, J. L., Feely, R. A., Millero, F. J., Mordy, C., and Peng, T.-H. : A global ocean carbon climatology : Results from Global Data Analysis Project (GLODAP), Global Biogeochemical Cycles, 18, GB4031, doi :10.1029/2004GB002247., 2014.

Kim, G., Ryu, J.-W., Yang, H.-S., and Yun, S.-T. : 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, doi :10.1016/j.epsl.2005.06.011, 2005.

Klinkhammer, G. P. and Palmer, M. R. : Uranium in the oceans : Where it goes and why, Geochimica et Cosmochimica Acta, 55, 1799–1806, doi :10.1016/0016-7037(91)90024-Y, 1991.

Knauss, K. G., Ku, T.-L., and Moore, W. S. : Radium and Thorium isotopes in the surface waters of the east Pacific and coastal Southern California, Earth and Planetary Science Letters, 39, 235–249, doi :10.1016/0012-821x(78)90199-1, 1978.

Knee, K. and Paytan, A. : Treatise on estuarine and coastal science, chap. Submarine Groundwater Discharge : A Source of Nutrients, Metals, and Pollutants to the Coastal Ocean, pp. 206–228, Elsevier, 2011.

Koch-Larrouy, A., Atmadipoera, A., van Beek, P., Madec, G., Aucan, J., Lyard, F., Grelet, J., and Souhaut, M. : Estimates of tidal mixing in the Indonesian archipelago from

multidisciplinary INDOMIX in-situ data, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 106, 136–153, doi :10.1016/j.dsr.2015.09.007, 2015.

Kohout, F. : Submarine springs : a neglected phenomenon of coastal hydrology, US Department of the Interior Geological Survey, 1966.

Kohout, F. A. : Ground-water flow and the geothermal regime of the Floridian Plateau, Transactions - Gulf Coast Association og Geological Societies, 17, 339–354, 1967.

Krest, J. M., Moore, W. S., and Rama : ^{226}Ra and ^{228}Ra in the mixing zones of the Mississippi and Atchafalaya Rivers and indicators of groundwater input, Marine Chemistry, 64, 129–152, doi :10.1016/s0304-4203(98)00070-x, 1999.

Ku, T.-L., Luo, S., Kusakabe, M., and Bishop, J. K. B. : ^{228}Ra-derived nutrient budgets in the upper equatorial Pacific and the role of "new" silicate in limiting productivity, Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 42, 479–497, doi :10.1016/0967-0645(95)00020-Q, 1995.

Kwon, E. Y., Kim, G., Primeau, F., Moore, W. S., Cho, H.-M., DeVries, T., Sarmiento, J. L., Charette, M. A., and Cho, Y.-K. : Global estimate of submarine groundwater discharge based on an observationally constrained radium isotope model, Geophysical Research Letters, 41, 8438–8444, doi :10.1002/2014gl061574, 2014.

Lam, P., Doney, S. C., and Bishop, J. K. B. : The dynamic ocean biological pump : Insights and from a global and compilation of particulate organic carbon and CaCO and opal concentration profiles from the mesopelagic, Global Biogeochemical Cycles, 25, GB3009, doi :10.1029/2010GB003868., 2011.

Lam, P. J. and Marchal, O. : Insights into particle cycling from thorium and particle data, Annual review of marine science, 7, 159–184, doi :10.1146/annurev-marine-010814-015623, 2015.

Lam, P. J., Ohnemus, D. C., and Auro, M. E. : Size-fractionated major particle composition and concentrations from the US GEOTRACES North Atlantic Zonal Transect, Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 116, 303–320, doi : 10.1016/j.dsr2.2014.11.020, 2015.

Lampitt, R. S., Boorman, B., Brown, L., Lucas, M., Salter, I., Sanders, R., Saw, K., Seeyave, S., Thomalla, S. J., and R., T. : Particle export from the euphotic zone : Estimates using a novel drifting sediment trap, ^{234}Th and new production, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 55, 1484–1502, doi :10.1016/j.dsr.2008.07.002, 2008.

LaRoche, J., Nuzzi, R., Waters, R., Wyman, K., Falkowski, P. G., and Wallace, D. W. R. : Brown tide blooms in Long Island's coastal waters linked to inter-annual variability in

groundwater flow, Global Change Biology, 3, 397–410, doi :10.1046/j.1365-2486.1997.00117.x, 1997.

Laws, E. A., Falkowski, Paul G.and Smith, W. O., Ducklow, H., and McCarthy, J. J. : Temperature effect on export production in the open ocean, Global Biogeochemical Cycles, 14, 1231–1246, doi :10.1029/1999GB001229, 2000.

Le Gland, G., Mémery, L., Aumont, O., and Resplandy, L. : Improving the inverse modeling of a trace isotope : how precisely can radium-228 fluxes toward the ocean and submarine groundwater discharge be estimated ?, Biogeosciences, 14, 3171–3189, doi : 10.5194/bg-14-3171-2017, 2017.

Le Moigne, F. A. C., Henson, S. A., Sanders, R. J., and Madsen, E. : Global database of surface ocean particulate organic carbon export fluxes diagnosed from the ^{234}Th technique, Earth System Science Data, 5, 295–304, doi :10.5194/essd-5-295-2013, 2013a.

Le Moigne, F. A. C., Villa-Alfageme, M., Sanders, R. J., Marsay, C., Henson, S., and García-Tenorio, R. : Export of organic carbon and biominerals derived from ^{234}Th and ^{210}Po at the Porcupine Abyssal Plain, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 72, 88–101, doi :10.1016/j.dsr.2012.10.010, 2013b.

Lee, D. R. : A device for measuring seepage flux in lakes and estuaries, Limnology and Oceanography, 22, 140–147, doi :10.4319/lo.1977.22.1.0140, 1977.

Lee, H., Kim, G., Kim, J., Park, G., and Song, K.-H. : Tracing the flow rate and mixing ratio of the Changjiang diluted water in the northwestern Pacific marginal seas using radium isotopes, Geophysical Research Letters, 41, 4637–4645, doi :10.1002/2014gl060230, 2014.

Lee, Y.-W. and Kim, G. : Linking groundwater-borne nutrients and dinoflagellate red-tide outbreaks in the southern sea of Korea using a Ra tracer, Estuarine, Coastal and Shelf Science, 71, 309–317, doi :10.1016/j.ecss.2006.08.004, 2007.

Lerner, P., Marchal, O., Lam, P. J., Anderson, R. F., Buesseler, K., Charette, M. A., Edwards, R. L., Hayes, C. T., Huang, K.-F., Lu, Y., Robinson, L. F., and Solow, A. : Testing models of thorium and particle cycling in the ocean using data from station GT11-22 of the U.S. GEOTRACES North Atlantic section, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 113, 57–79, doi :10.1016/j.dsr.2016.03.008, 2016.

Lerner, P., Marchal, O., Lam, P. J., Buesseler, K., and Charette, M. : Kinetics of thorium and particle cycling along the U.S. GEOTRACES North Atlantic Transect, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 125, 106–128, doi :10.1016/j.dsr.2017.05.003, URL https://doi.org/10.1016/j.dsr.2017.05.003, 2017.

Lévy, M., Gavart, M., Mémery, L., Caniaux, G., and Paci, A. : A four-dimensional mesoscale map of the spring bloom in the northeast Atlantic (POMME experiment) : Results of a prognostic model, Journal of Geophysical Research : Oceans, 110, doi : 10.1029/2004JC002588, 2005a.

Lévy, M., Krémeur, A., and Mémery, L. : Description of the LOBSTER biogeochemical model implemented in the OPA system, Tech. rep., Internal report IPSL/LOCEAN, 2005b.

Li, Y.-H., Mathieu, G., Biscaye, P., and Simpson, H. J. : The flux of ^{226}Ra from estuarine and continental shelf sediments, Earth and Planetary Science Letters, 37, 237–241, doi :10.1016/0012-821X(77)90168-6, 1977.

Lin, P., Chen, M., and Guo, L. : Effect of natural organic matter on the adsorption and fractionation of thorium and protactinium on nanoparticles in seawater, Marine Chemistry, 173, 291–301, doi :10.1016/j.marchem.2014.08.006, 2015.

Liu, Q., Dai, M., Chen, W., Huh, C.-A., Wang, G., Li, Q., and Charette, M. A. : How significant is submarine groundwater discharge and its associated dissolved inorganic carbon in a river-dominated shelf system ?, Biogeosciences, 9, 1777–1795, doi :10.5194/bg-9-1777-2012, 2012.

Loveless, A. M., Oldham, C. E., and Hancock, G. J. : Radium isotopes reveal seasonal groundwater inputs to Cockburn Sound, a marine embayment in Western Australia, Journal of Hydrology, 351, 203–217, doi :10.1016/j.jhydrol.2007.12.010, 2008.

Luo, S. and Ku, T.-L. : Ocean importance of opal, carbon, and lithogenic clays in scavenging and fractionating ^{230}Th, ^{231}Pa, ^{10}Be in the ocean, Earth and Planetary Science Letters, 220, 201–211, doi :10.1016/S0012-821X(04)00027-5, 2004.

Luo, S., Ku, T.-L., Kusakabe, M., Bishop, J. K. B., and Yang, Y.-L. : Tracing particle cycling in the upper ocean with ^{230}Th and ^{228}Th : An investigation in the equatorial Pacific along 140W, Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 42, 805–829, doi :10.1016/0967-0645(95)00019-M, 1995.

MacKenzie, A. : Thorium 234 measured on water bottle samples from the upper 100 m, doi :10.1594/PANGAEA.56189, 2000.

Mackintosh, R., Al-Khalili, J., Jonson, B., and Peña, T. : Nucleus : A trip into the heart of matter, chap. The nuclear landscape, pp. 70–82, Johns Hopkins University Press, 2011.

Madec, G. : NEMO ocean engine, Note du Pôle de modélisation, Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL), France, No 27, ISSN No 1288-1619, 2015.

Madec, G. and Imbard, M. : A global ocean mesh to overover the North Pole singularity, Climate Dynamics, 12, 381–388, doi :10.1007/BF00211684, 1996.

Madec, G., Delecluse, P., Imbard, M., and Lévy, C. : OPA 8.1 Ocean General Circulation Model Reference Manual, Institut Pierre Simon Laplace des Sciences de l'Environnement Global, 1998.

Mahowald, N., Albani, S., Folk, J. F., Engelstaeder, S., Scanza, R., Ward, D. S., and Flanner, M. G. : The size distribution of desert dust aerosols and its impact on the Earth system, Aeolian research, 15, 53–71, doi :10.1016/j.aeolia.2013.09.002, 2014.

Mahowald, N. M., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R. A., Jickells, T. D., Kubilay, N., Prospero, J. M., and Tegen, I. : Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean, Global Biogeochemical Cycles, 19, 1–15, doi :10.1029/2004GB002402., 2005.

Maier-Reimer, E. : Geochemical cycles in an ocean general circulation model. Preindustrial tracer distributions, Global Biogeochemical Cycles, 7, 645–677, doi :10.1029/93GB01355, 1993.

Marchal, O. and Lam, P. J. : What can paired measurements of Th isotope activity and particle concentration tell us about particle cycling in the ocean ?, Geochimica et Cosmochimica Acta, 90, 126–148, doi :10.1016/j.gca.2012.05.009, 2012.

Marchal, O., François, R., Stocker, T. F., and Joos, F. : Ocean thermohaline circulation and sedimentary ^{231}Pa/^{230}Th ratio, Paleoceanography, 15, 625–641, doi : 10.1029/2000PA000496, 2000.

Martin, J. H. and Fitzwater, S. A. : Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic, Nature, 331, 341–343, doi :10.1038/331341a0, 1988.

Martin, J. H., Knauer, G. A., Karl, D. M., and Broenkow, W. W. : VERTEX : carbon cycling in the northeast Pacific, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 34, 267–285, doi :10.1016/0198-0149(87)90086-0, 1987.

Martin, P., Lampitt, R. S., Perry, M. J., Sanders, R., Lee, C., and D'Asaro, E. : Export and mesopelagic particle flux during a North Atlantic spring diatom bloom, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 58, 338–349, doi :10.1016/j.dsr.2011.01.006, 2011.

Masumoto, Y., Sasaki, H., Kagimoto, T., Komori, N., Ishida, A., Sasai, Y., Miyama, T., Motoi, T., Mitsudera, H., Takahashi, K., Sakuma, H., and Yamagata, T. : A fifty-year eddy-resolving simulation of the world ocean - preliminary outcomes of OFEs (OGCM for the Earth simulator), Journal of the Earth simulator, 1, 35–56, 2004.

Matsumoto, E. : ^{234}Th-^{238}U radioactive disequilibrium in the surface layer of the ocean, Geochimica et Cosmochimica Acta, 39, 205–212, doi :10.1016/0016-7037(75)90172-6, 1975.

Mawji, E. e. a. : The GEOTRACES Intermediate Data Product 2014, Marine Chemistry, 177, 1–8, doi :10.1016/j.marchem.2015.04.005, 2015.

McCarthy, J. : The kinetics of nutrient utilization, Canadian Bulletin of Fisheries and Aquatic Sciences, pp. 211–233, 1981.

McCave, I. N. : Vertical flux of particles in the ocean, Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts, 22, 491–502, doi :10.1016/0011-7471(75)90022-4, 1975.

McWilliams, J. C. : Submesoscale current in the ocean, Proceedings of the Royal Society A, 472, 201601 117, doi :10.1098/rspa.2016.0117, 2016.

Mesinger, F. and Arakawa, A. : Numerical methods used in atmospheric models, World Meteorological Organization, International Council of Scientific Unions, 1976.

Mikaloff Fletcher, S. E., Gruber, N., Jacobson, A. R., Doney, S. C., Dutkiewicz, S., Gerber, M., Follows, M., Joos, F., Lindsay, K., Menemenlis, D., Mouchet, A., Müller, S. A., and Sarmiento, J. L. : Inverse estimates of anthropogenic CO_2 uptake, transport, and storage by the ocean, Global Biogeochemical Cycles, 20, GB002 530, doi : 10.1029/2005gb002530, 2006.

Milliman, J. : Encyclopedia of Ocean Sciences, chap. River Inputs, pp. 2419–2427, Elsevier BV, doi :10.1006/rwos.2001.0074, 2001.

Mémery, L. and Wunsch, C. : Constraining the North Atlantic circulation with tritium data, Journal of Geophysical Research, 95, 5239–5256, doi :10.1029/JC095iC04p05239, 1990.

Monod, J. : Recherches sur la croissance des cultures bacteriennes, 1942.

Monod, J. : The growth of bacterial cultures, Annual Reviews in Microbiology, 3, 371–395, doi :10.1146/annurev.mi.03.100149.002103, 1949.

Moore, W. S. : Oceanic concentrations of ^{228}radium, Earth and Planetary Science Letters, 6, 437–446, doi :10.1016/0012-821X(69)90113-7, 1969.

Moore, W. S. : Radium Isotopes in the Chesapeake Bay, Estuarine, Coastal and Shelf Science, 12, 713–723, doi :10.1016/s0302-3524(81)80067-9, 1981.

Moore, W. S. : Radium 228 in the South and Atlantic Bight, Journal of Geophysical Research, 92, 5177–5190, doi :10.1029/JC092iC05p05177, 1987.

Moore, W. S. : Large groundwater inputs to coastal waters revealed by ^{226}Ra enrichments, Nature, 380, 612–614, doi :10.1038/380612a0, 1996.

Moore, W. S. : High fluxes of radium and barium from the mouth of the Ganges-Brahmaputra River during low river discharge suggest a large groundwater source, Earth and Planetary Science Letters, 150, 141–150, doi :10.1016/S0012-821X(97)00083-6, 1997.

Moore, W. S. : Determining coastal mixing rates using radium isotopes, Continental Shelf Research, 20, 1993–2007, doi :10.1016/S0278-4343(00)00054-6, 2000a.

Moore, W. S. : Ages of continental shelf waters determined from ^{223}Ra and ^{224}Ra, Journal of Geophysical Research, 105, 117–122, doi :10.1029/1999JC000289, 2000b.

Moore, W. S. : Radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge in Sicily, Continental Shelf Research, 26, 852–861, doi :10.1016/j.csr.2005.12.004, 2006.

Moore, W. S. : Seasonal distribution and flux of radium isotopes on the southeastern U.S. continental shelf, Journal of Geophysical Research, 112, C10 013, doi :10.1029/2007jc004199, 2007.

Moore, W. S. : The Effect of Submarine Groundwater Discharge on the Ocean, Annu. Rev. Marine. Sci., 2, 59–88, doi :10.1146/annurev-marine-120308-081019, 2010a.

Moore, W. S. : A reevaluation of submarine groundwater discharge along the southeastern coast of North America, Global Biogeochemical Cycles, 24, GB4005, doi : 10.1029/2009GB003747, 2010b.

Moore, W. S. : Inappropriate attempts to use distributions of ^{228}Ra and ^{226}Ra in coastal waters to model mixing and advection rates, Continental Shelf Research, 105, 95–100, doi :10.1016/j.csr.2015.05.014, 2015.

Moore, W. S. and de Oliveira, J. : 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, doi :10.1016/j.ecss.2007.07.042, 2008.

Moore, W. S. and Dymond, J. : Fluxes of ^{226}Ra and barium in the Pacific Ocean : The importance of boundary processes, Earth and Planetary Science Letters, 107, 55–68, doi :10.1016/0012-821x(91)90043-h, 1991.

Moore, W. S. and Shaw, T. J. : Chemical signals from submarine fluid advection onto the continental shelf, Journal of Geophysical Research : Oceans, 103, 21 543–21 552, doi :10.1029/98jc02232, 1998.

Moore, W. S. and Shaw, T. J. : Fluxes and behavior of radium isotopes, barium, and uranium in seven Southeastern US rivers and estuaries, Marine Chemistry, 108, 236–254, doi :10.1016/j.marchem.2007.03.004, 2008.

Moore, W. S. and Todd, J. F. : Radium Isotopes in the Orinoco Estuary and the Eastern Caribbean Sea, Journal of Geophysical Research, 98, 2233–2244, doi :10.1029/92JC02760, 1993.

Moore, W. S., Astwood, H., and Lindstrom, C. : Radium isotopes in coastal waters on the Amazon shelf, Geochimica et Cosmochimica Acta, 59, 4285–4298, doi :10.1016/0016-7037(95)00242-r, 1995.

Moore, W. S., Sarmiento, J. L., and Key, R. M. : Submarine groundwater discharge revealed by ^{228}Ra distribution in the upper Atlantic Ocean, Nature Geosci, 1, 309–311, doi :10.1038/ngeo183, 2008.

Moran, S. B., Weinstein, S. E., Edmonds, H. N., Smith, J. N., Kelly, R. P., Pilson, M. E. Q., and Harrison, W. G. : Does ^{234}Th/^{238}U and disequilibrium provide an accurate record of the export flux of and particulate organic carbon from the upper ocean, Limnology and Oceanography, 48, 1018–1029, doi :10.4319/lo.2003.48.3.1018, 2003.

Moran, S. B., Lomas, M. W., Kelly, R. P.and Gradinger, R., Iken, K., and Mathis, J. T. : Seasonal succession of net primary productivity, particulate organic carbon export, and autotrophic community composition in the eastern Bering Sea, Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 65, 84–97, doi :10.1016/j.dsr2.2012.02.011, 2012.

Morel, F. M. M. and Price, N. M. : The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans, Science, 300, 944–947, doi :10.1126/science.1083545, 2003.

Morris, P. J., Sanders, R., Turnewitsch, R., and Thomalla, S. : ^{234}Th-derived particulate organic carbon export from an island-induced phytoplankton bloom in the Southern Ocean, Deep-Sea Research II, 54, 2208–2232, doi :10.1016/j.dsr2.2007.06.002, 2007.

Murnane, R. J., Cochran, J. K., and Sarmiento, J. L. : Estimates of particle- and thorium-cycling rates in the northwest Atlantic Ocean, Journal of Geophysical Research, 99, 3373–3392, doi :10.1029/93JC02378, 1994.

Murray, J. W., Downs, J. N., Strom, S., Wei, C.-L., and Jannasch, H. W. : Nutrient assimilation, export production and ^{234}Th scavenging in the eastern equatorial Pacific, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 36, 1471–1489, doi :10.1016/0198-0149(89)90052-6, 1989.

Neess, J. C., Dugdale, R. C., Dugdale, V. A., and Goering, J. J. : Nitrogen metabolism in lakes. I. Measurements of nitrogen fixation with N^{15}, Limnology and Oceanography, 7, 163–169, doi :10.4319/lo.1962.7.2.0163, 1962.

Nicholson, D., Stanley, R. H. R., and Doney, S. C. : The triple oxygen isotope tracer of primary productivity in a dynamic ocean model, Global Biogeochemical Cycles, 28, 538–552, doi :10.1002/2013GB004704, 2014.

Nozaki, Y. and Yamamoto, Y. : Radium 228 based nitrate fluxes in the easeast Indian Ocean and the South China Sea and a silicon-induced "alkalinity pump" hypothesis, Global Biogeochemical Cycles, 15, 555–567, doi :10.1029/2000gb001309, 2001.

Nozaki, Y., Kasemsupaya, V., and Tsubota, H. : The distribution of ^{228}Ra and ^{226}Ra in the surface waters of the northern North Pacific, Geochemical Journal, 24, 1–6, doi : 10.2343/geochemj.24.1, 1990.

Nozaki, Y., Dobashi, F., Kato, Y., and Yamamoto, Y. : Distribution of Ra and isotopes and the ^{210}Pb and ^{210}Po balance in surface seawaters of the mid Northern Hemisphere, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 45, 1263–1284, doi :10. 1016/S0967-0637(98)00016-8, 1998.

Okubo, T. : Radium-228 in the Japan Sea, Journal of the Oceanographical Society of Japan, 36, 263–268, doi :10.1007/bf02072128, 1980.

Orr, J. C., Maier-Reimer, E., Mikolajewicz, U., Monfray, P., Sarmiento, J. L., Toggweiler, J. R., Taylor, N. K., Palmer, J., Gruber, N., Sabine, C. L., Le Quéré, C., Key, R. M., and Boutin, J. : Estimates of anthropogenic carbon uptake from four three-dimensional global ocean models, Global Biogeochemical Cycles, 15, 43–60, doi : 10.1029/2000GB001273, 2001.

Owens, S. A., Pike, S., and Buesseler, K. O. : Thorium-234 as a tracer of particle dynamics and upper ocean export in the Atlantic Ocean, Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 116, 42–59, doi :10.1016/j.dsr2.2014.11.010, 2014.

Passow, U. : Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments, Progress in Oceanography, 55, 287–333, doi :10.1016/S0079-6611(02)00138-6, 2002.

Paulsen, R. J., Smith, C. F., O'Rourke, D., and Wong, T.-F. : Development and evaluation of an ultrasonic ground water seepage meter, Groundwater, 39, 904–911, doi :10.1111/ j.1745-6584.2001.tb02478.x, 2001.

Planchon, F., Cavagna, A.-J., André, L., and Dehairs, F. : Late summer particulate organic carbon export and twilight zone remineralisation in the Atlantic sector of the Southern Ocean, Biogeosciences, 10, 803–820, doi :10.5194/bg-10-803-2013, 2013.

Prunet, P. and Minster, J.-F. : Assimilation of surface data in a one-dimensional physical-biogeochemical model of the surface ocean 1. Method and preliminary results, Global Biogeochemical Cycles, 10, 111–138, doi :10.1029/95GB03436, 1996.

Quigley, M. S., Santschi, P. H., and Hung, C.-C. : Importance of acid polysaccharides for ^{234}Th complexation to marine organic matter, Limnology and Oceanography, 47, 367–377, doi :10.4319/lo.2002.47.2.0367, 2002.

Rama and Moore, W. S. : Using the radium quartet for evalutaing groundwater input and water exchange in salt marshes, Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, 4645–4652, doi : 10.1016/S0016-7037(96)00289-X, 1996.

Rasmussen, L. L. : Radium isotopes as tracers of coastal circulation oathways in the Mid-Atlantic Bight, Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology and Woods Hole Oceanographic Institution, 2003.

Redfield, A. C. : On the proportions of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of plankton, James Johnstone memorial volume, pp. 177–192, 1934.

Redi, M. H. : Oceanic isopycnal mixing by coordinate rotation, Journal of Physical Oceanography, 12, 1154–1158, doi :10.1175/1520-0485(1982)012⟨1154:oimbcr⟩2.0.co;2, 1982.

Reid, D. F. and Sackett, W. M. : Radium in the near-surface Caribbean Sea, Earth and Planetary Science Letters, 60, 17–26, doi :10.1016/0012-821X(82)90016-4, 1982.

Rengarajan, R., Sarin, M. M., Somayajulu, B. L. K., and Sushani, R. : Mixing in the surface waters of the western Bay of Bengal using ^{228}Ra and ^{226}Ra, Journal of Marine Research, 60, 255–279, doi :10.1357/00222400260497480, 2002.

Resplandy, L., Martin, A. P., Le Moigne, F., Martin, P., Aquilina, A., Mémery, L., Lévy, M., and Sanders, S. : How does dynamical spatial variability impact ^{234}Th-derived estimates of organic export, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 68, 24–45, doi :10.1016/j.dsr.2012.05.015, 2012.

Resplandy, L., Keeling, R. F., Stephens, B. B., Bent, J. D., Jacobson, A., Rödenbeck, C., and Khatiwala, S. : Constraints on oceanic meridional heat transport from combined measurements of oxygen and carbon, Climate Dynamics, 47, 3335–3357, doi :10.1007/s00382-016-3029-3, 2016.

Richardson, T. L. and Jackson, G. A. : Small phytoplankton and carbon export from the surface ocean, Science, 315, 838–840, doi :10.1126/science.1133471, 2007.

Riley, G. : Factors controlling phytoplankton populations on Georges Bank, Journal of Marine Research, 6, 54–73, 1946.

Riley, G. : A mathematical model of regional variations in plankton, Limnology and Oceanography, 10, 202–215, doi :10.4319/lo.1965.10.suppl2.r202, 1965.

Robert, A. J. : The integration of a low order spectral form of the primitive meteorological equations, Journal of the Meteorological Society of Japan, 44, 237–244, doi :10.2151/jmsj1965.44.5_237, 1966.

Roca-Martí, M., Puigcorbé, V., Rutgers van der Loeff, M. M., Katlein, C., Fernández-Méndez, M., and Peeken, I. : Carbon export fluxes and export efficiency in the central Arctic during the record sea-ice minimum in 2012 : a joint ^{234}Th/^{238}U and ^{210}Po/^{210}Pb study, Journal of Geophysical Research, 121, 5030–5049, doi :10.1002/2016JC011816, 2016.

Roca-Martí, M., Puigcorbé, V., Iversen, M. H., Rutgers van der Loeff, M., Klaas, C., Cheah, W., Bracher, A., and Masqué, P. : High particulate organic carbon export during the decline of a vast diatom bloom in the Atlantic sector of the Southern Ocean, Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 138, 102–115, doi : 10.1016/j.dsr2.2015.12.007, 2017.

Rodellas, V., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Feldman, M., and Weinstein, Y. : Submarine groundwater discharge as a major source of nutrients to the Mediterranean Sea, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 112, 3926–3930, doi :10.1073/pnas.1419049112, 2015.

Rodriguez y Baena, A. M., Boudjenoun, R., Fowler, S. W., Miquel, J. C., Masqué, P., Sanchez-Cabez, J.-A., and Warnau, M. : ^{234}Th-based carbon export during an ice-edge bloom : Sea-ice algae as a likely bias in data interpretation, Earth and Planetary Science Letters, 269, 595–603, doi :10.1016/j.epsl.2008.03.020, 2008.

Roy-Barman, M., Jeandel, C., Souhaut, M., Rutgers van der Loeff, M., Voege, I., Leblond, N., and Freydier, R. : The influence of particle composition on thorium scavenging in the NE Atlantic ocean (POMME experiment), Earth and Planetary Science Letters, 240, 681–693, doi :10.1016/j.epsl.2005.09.059, 2005.

Rutgers van der Loeff, M., Kühne, S., Wahsner, M., Höltzen, H., Frank, M., Ekwurzel, B., Mensch, M., and Rachold, V. : ^{228}Ra and ^{226}Ra in the Kara and Laptev seas, Continental Shelf Research, 23, 113–124, doi :10.1016/s0278-4343(02)00169-3, 2003.

Rutgers van der Loeff, M., Cai, P. H., Stimac, I., Bracher, A., Middag, R., Klunder, M. B., and van Heuven, S. M. A. C. : ^{234}Th in surface waters : Distribution of particle export flux across the Antarctic Circumpolar Current and in the Weddell Sea during the GEOTRACES expedition ZERO and DRAKE, Deep-Sea Research II, 58, 2749–2766, doi :10.1016/j.dsr2.2011.02.004, 2011.

Rutgers van der Loeff, M., Cai, P., Stimac, I., Bauch, D., Hanfland, C., Roeske, T., and Moran, S. B. : Shelf-basin exchange times of Arctic surface waters estimated from

^{228}Th/^{228}Ra disequilibrium, Journal of Geophysical Research : Oceans, 117, C03 024, doi :10.1029/2011jc007478, 2012.

Rutgers van der Loeff, M. M. : Manual determination of Thorium 234 and Uranium 238 during cruise ANT-XXIII/3, doi :10.1594/PANGAEA.615830, 2007.

Rutgers van der Loeff, M. M., Key, R. M., Scholten, J., Bauch, D., and Michel, A. : ^{228}Ra as a tracer for shelf water in the Arctic Ocean, Deep-Sea Research II., 42, 1533–1553, doi :10.1016/0967-0645(95)00053-4, 1995.

Sanders, R., Brown, L., Henson, S., and Lucas, M. : New production in the Irminger Basin during 2002, Journal of Marine Systems, 55, 291–310, doi :10.1016/j.jmarsys.2004.09.002, 2005.

Sanders, R., Henson, S. A., Koski, M., De La Rocha, C., Painter, S. C., Poulton, A. J., Riley, J., Salihoglu, B., Visser, A., Yool, A., Bellerby, R., and Martin, A. P. : The biological carbon pump in the North Atlantic, Progress in Oceanography, 129, 200–218, doi :10.1016/j.pocean.2014.05.005, 2014.

Sanial, V. : Études échanges côte-large au moyen des isotopes du radium : cas de la fertilisation en fer au large des îles Crozet et Kerguelen (Océan Austral), Ph.D. thesis, Sciences de l'Univers, de l'environnement et de l'espace (SDU2E), 2015.

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, Journal of Geophysical Research : Oceans, 119, 2227–2237, doi :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, 1415–1430, doi :10.5194/bg-12-1415-2015, 2015.

Santschi, P. H., Li, Y.-H., and Bell, J. : Natural radionuclides in the water of Narragansett Bay, Earth and Planetary Science Letters, 45, 201–213, doi :10.1016/0012-821x(79)90121-3, 1979.

Santschi, P. H., Guo, L., Walsh, I. D., Quigley, M. S., and Baskaran, M. : Boundary exchange and scavenging of radionuclides in continental margin waters of the Middle Atlantic Bight : implications for organic carbon fluxes, Continental Shelf Research, 19, 609–636, doi :10.1016/S0278-4343(98)00103-4, 1999.

Santschi, P. H., Murray, J. W., Baskaran, M., Benitez-Nelson, C. R., Guo, L. D., Hung, C.-C., Lamborg, C., Moran, S. B., Passow, U., and Roy-Barman, M. : Thorium speciation in seawater, Marine Chemistry, 100, 250–268, doi :10.1016/j.marchem.2005.10.024, 2006.

Savoye, N., Benitez-Nelson, C., Burd, A. B., Cochran, J. K., Charette, M., Buesseler, K. O., Jackson, G. A., and Roy-Barman, M. : ^{234}Th sorption and export models in the water column : a review, Marine Chemistry, 100, 234–249, doi :10.1016/j.marchem.2005.10.014, 2006.

Schmidt, C., Hanfland, C., Regnier, P., Van Cappellen, P., Schlüter, M., Knauthe, U., Stimac, I., and Geibert, W. : ^{228}Ra, ^{226}Ra, ^{224}Ra and ^{223}Ra in potential sources and sinks of land-derived material in the German Bight of the North Sea : implications for the use of radium as a tracer, Geo-Marine Letters, 31, 259–269, doi :10.1007/s00367-011-0231-5, 2011.

Schmittner, A., Brook, E. J., and Ahn, J. : Ocean Circulation : Mechanisms and Impacts - Past and Future Changes of Meridional Overturning, chap. Impact of the ocean's overturning circulation on atmospheric CO_2, pp. 315–334, American Geophysical Union, doi :10.1029/173GM20, 2007.

Scholten, J. C., Fietzke, J., Vogler, S., Rutgers van der Loeff, M. M., Mangini, A., Koeve, W., Waniek, J., Stoffers, P., Antia, A., and Kuss, J. : Trapping efficiencies of sediment traps from the deep Eastern North Atlantic : the ^{230}Th calibration, Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 48, 2383–2408, doi :10.1016/S0967-0645(00)00176-4, 2001.

SCOR Working Group : GEOTRACES Science Plan, 2006.

SCOR Working Group : GEOTRACES - An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes, Chemie der Erde - Geochemistry, 67, 85–131, doi :10.1016/j.chemer.2007.02.001, 2007.

Semtner, A. J. and Chervin, R. M. : Ocean general circulation from a global eddy-resolving model, Journal of Geophysical Research, 97, 5493–5550, doi :10.1029/92JC00095, 1992.

Shimmield, G. B., Ritchie, G. D., and Fileman, T. W. : The impact of marginal ice zone processes on the distribution of ^{210}Pb, ^{210}Po and ^{234}Th and implications for new production in the Bellingshausen Sea, Antarctica, Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 42, 1313–1335, doi :10.1016/0967-0645(95)00071-W, 1995.

Sholkovitz, E., Herbold, C., and Charette, M. : An automated dye-dilution based seepage meter for the time-series measurement of submarine groundwater discharge, Limnology and Oceanography : Methods, 1, 16–28, doi :10.4319/lom.2003.1.16, 2003.

Siberlin, C. and Wunsch, C. : Oceanic tracer and proxy time scales revisited, Clim. Past, 7, 27–39, doi :10.5194/cp-7-27-2011, 2011.

Smith, J., Moran, S., and Macdonald, R. : Shelf-basin interactions in the Arctic Ocean based on ^{210}Pb and Ra isotope tracer distributions, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 50, 397–416, doi :10.1016/s0967-0637(02)00166-8, 2003.

Smoak, J. M., Sanders, C. J., Patchineelam, S. R., and Moore, W. S. : Radium mass balance and submarine groundwater discharge in Sepetiba Bay, Rio de Janeiro State, Brazil, Journal of South American Earth Sciences, 39, 44–51, doi :10.1016/j.jsames.2012.07.004, 2012.

Steele, J. H. : Plant production in the northern North Sea, HM Stationery Office, 1958.

Steemann Nielsen, E. : The use of radioactive carbon (^{14}C) for measuring organic production in the sea, Journal de Conseil, 18, 117–140, 1952.

Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, B., and Midgley, P. : IPCC, 2013 : climate change 2013 : the physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, 2013.

Su, N., Du, J., Li, Y., and Zhang, J. : Evaluation of surface water mixing and associated nutrient fluxes in the East China Sea using ^{226}Ra and ^{228}Ra, Marine Chemistry, 156, 108–119, doi :10.1016/j.marchem.2013.04.009, 2013.

Taniguchi, M. and Fukuo, Y. : Continuous measurements of ground-water seepage using an automatic seepage meter, Groundwater, 31, 675–679, doi :10.1111/j.1745-6584.1993.tb00601.x, 1993.

Taniguchi, M. and Iwakawa, H. : Measurements of submarine groundwater discharge rates by a continuous heat-type automated seepage meter in Osaka Bay, Japan, Journal of Groundwater Hydrology, 43, 271–277, doi :10.5917/jagh1987.43.271, 2001.

Taniguchi, M., Burnett, W. C., Cable, J. E., and Turner, J. V. : Investigation of submarine groundwater discharge, Hydrological Processes, 16, 2115–2129, doi :10.1002/hyp.1145, 2002.

Taniguchi, M., Ishitobi, T., Burnettt, W. C., and Shimida, J. : A New Focus on Groundwater-Seawater Interactions, chap. Comprehensive evaluation of the groundwater–seawater interface and submarine groundwater discharge, pp. 86–92, IAHS Publ. 312., ISBN 978-1-901502-04-6, 2007.

Taniguchi, M., Ishitobi, T., and Burnett, W. C. : From Headwaters to the Ocean : Hydrological Change and Watershed Management, chap. Global assessment of submarine groundwater discharge, pp. 613–617, CRC Press, 2009.

Thomalla, S., Turnewitsch, R., Lucas, M., and Poulton, A. : Particulate organic carbon export from the North and South Atlantic gyres : The ^{234}Th/^{238}U disequilibrium approach, Deep-Sea Research II, 53, 1629–1648, doi :10.1016/j.dsr2.2006.05.018, 2006.

Toggweiler, J. R., Gnanadesikan, A., and Carson, S. : Representation of the carbon cycle in box models and GCMs : 1. Solubility pump, Global Biogeochemical Cycles, 17, GB001 401, doi :10.1029/2001GB001401, 2003.

Tyrrell, T. : The relative influence of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production, Nature, 400, 525–531, doi :10.1038/22941, 1999.

Tyrrell, T. and Law, C. S. : Low nitrate : phosphate ratios in the global ocean, Nature, 393, 793–796, doi :10.1016/S0967-0645(96)00102-6, 1997.

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

van Beek, P., Bourquin, M., Reyss, J.-L., Souhaut, M., Charette, M., 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, 622–637, doi :10.1016/j.dsr2.2007.12.025, 2008.

van Beek, P., Sternberg, E., Reyss, J.-L.and Souhaut, M., Robin, E., and Jeandel, C. : ^{228}Ra/^{226}Ra and ^{226}Ra/Ba ratios in the Western Mediterranean Sea : barite formation and transport in the water column, Geochimica et Cosmochimica Acta, 73, 4720–4737, doi :10.1016/j.gca.2009.05.063, 2009.

van Hulten, M. M. P., Sterl, A., Tagliabue, A., Dutay, J.-C., Gehlen, M., de Baar, H. J. W., and Middag, R. : Aluminium in an ocean general circulation model compared with the West Atlantic Geotraces cruises, Journal of Marine Systems, 126, 3–23, doi : 10.1016/j.jmarsys.2012.05.005, 2013.

Vancoppenolle, M., Fichefet, T., Goosse, H., Bouillon, S., Madec, G., and Maqueda, M. A. M. : Simulating the mass balance and salinity of Arctic and Antarctic sea ice. 1. Model description and validation, Ocean Modelling, 27, 33–53, doi :10.1016/j.ocemod. 2008.10.005, 2009.

Volk, T. and Hoffert, M. I. : Ocean Carbon Pumps : Analysis of Relative Strengths and Efficiencies in Ocean-Driven Atmospheric CO2 Changes, pp. 99–110, American Geophysical Union, doi :10.1029/GM032p0099, 1985.

Voss, M., Bange, H. W., Dippner, J. W., Middleburg, J. J., Montoya, J. P., and Ward, B. : The marine nitrogen cycle : recent discoveries, uncertainties and the potential relevance of climate change, Philosophical Transactions of the Royal Society of London B : Biological Sciences, 368, 20130 121, doi :10.1098/rstb.2013.0121, 2013.

Wilkerson, F. P., Dugdale, R. C., and Barber, R. T. : Effect of El Niño on new, regenerated, and total production in eastern boundary upwelling systems, Journal of Geophysical Research, 92, 14 347–14 353, doi :10.1029/JC092iC13p14347, 1987.

Wilson, A. M. : The occurence and chemical implications of geothermal convection of seawater in continental shelves, Geophysical Research Letters, 30, 2127, doi :10.1029/2003GL018499, 2003.

Wohlers, J., Engel, A., Zöllner, E., Breithaupt, P., Jürgens, K., Hoppe, H.-G., Sommer, U., and Riebesell, U. : Change in biogenic carbon flow in response to sea surface warming, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 106, 7067–7072, doi :10.1073/pnas.0812743106, 2009.

Wunsch, C. : Discrete inverse and state estimation problems, Cambridge University Press, 2006.

Yamada, M. and Nozaki, Y. : Radium isotopes in coastal and open ocean surface waters of the Western North Pacific, Marine Chemistry, 19, 379–389, doi :10.1016/0304-4203(86)90057-5, 1986.

Yang, W. and Zhang, R. : Influence of partice composition on thorium scavenging in the marginal China seas, Acta Oceanologica Sinica, 28, 45–53, 2009.

Yeh, J. C. and Chung, Y. C. : ^{228}Ra and ^{226}Ra distributions off north and southwest Taiwan, Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences, 8, 141, doi :10.3319/tao.1997.8.1.141(o), 1997.

Yool, A., Martin, A., Fernandez, C., and Clark, D. : The significance of nitrification for ocean production, Nature, 447, 999–1002, doi :10.1038/nature05885, 2007.

Young, J. and Murray, J. W. : Isotope activity measured on Go-Flo bottle samples at station TT007_15-GoFlo, doi :10.1594/PANGAEA.121394, 2003.

Yu, E.-F., Francois, R., and Bacon, M. P. : Similar rates of modern and last-glacial ocean thermohaline circulation inferred from radiochemical data, Nature, 379, 689–694, doi : 10.1038/379689a0, 1996.

Zhong, Y., Bracco, A., Tian, J., Dong, J., Zhao, W., and Zhang, Z. : Observed and simulated submesoscale vertical pump of an anticyclonic eddy in the South China Sea, Scientific Reports, 7, 44 011, doi :10.1038/srep44011, 2017.

Zhou, K., Nodder, S. D., Dai, M., and Hall, J. A. : Insignificant enhancement of export flux in the highly productive subtropical front, east of New Zealand : a high resolution study of particle export fluxes based on ^{234}Th :^{238}U disequilibria, Biogeosciences, 9, 973–992, doi :10.5194/bg-9-973-2012, 2012.

Titre : Contraindre les échanges côte-large et la pompe biologique du carbone par modélisation inverse de deux radio-isotopes (radium 228 et thorium 234)

Mots clés : radium, thorium, SGD, pompe biologique du carbone, coefficient de partage, modélisation inverse

Résumé : Les cycles océaniques du carbone et des principaux nutriments sont mal connus car ils sont affectés par de nombreux puits et sources physiques, chimiques ou biologiques difficiles à estimer par des mesures directes.

Une manière de mieux contraindre ces processus importants est d'utiliser l'information contenue dans des traceurs plus simples : les proxies. Le radium 228 (^{228}Ra), émis par les plateaux continentaux, est utilisé comme proxy des flux d'eau et d'éléments minéraux de la côte vers l'océan ouvert. Il permet en particulier d'estimer les flux d'eau souterraine ou SGDs (Submarine Groundwater Discharge). Le thorium 234 (^{234}Th), insoluble, permet quant à lui contraindre la dynamique des particules par lesquelles il est adsorbé. Il est régulièrement utilisé pour estimer la pompe biologique du carbone (PBC), c'est-à-dire le flux de carbone de la surface vers l'océan profond.

Au cours de cette thèse, un modèle numérique à une résolution de 2° a été construit pour chacun de ces deux radio-isotopes, en s'appuyant sur la circulation du modèle NEMO-OPA et les champs de particules du modèle PISCES. Plusieurs paramètres inconnus des modèles ont été contraints par des observations dans le cadre d'une méthode inverse.

La modélisation inverse du ^{228}Ra a permis d'estimer les flux de ^{228}Ra venant de 38 régions côtières. En revanche, l'estimation des SGDs est imprécise, car les SGDs sont difficiles à distinguer d'une autre source de ^{228}Ra: la diffusion par les sédiments.

La modélisation inverse du ^{234}Th a permis d'estimer les coefficients de partage du ^{234}Th, qui représentent l'affinité de différents types de particules pour cet isotope. Elle a aussi permis d'estimer les erreurs associées à quelques simplifications courantes dans les études de la PBC fondées sur le ^{234}Th.

Title : Constraining the coast – open ocean exchanges and the biological carbon pump by inverse modeling of two radio-isotopes (radium 228 and thorium 234)

Keywords : radium, thorium, SGD, biological carbon pump, partition coefficient, inverse modeling

Abstract : The oceanic cycles of carbon and the main nutrients are poorly known since they are affected by many physical, chemical or biological sources and sinks that are difficult to estimate by direct measurements.

One way to better constrain these important processes is to use the information contained in more simple tracers called "proxies". As radium 228 (^{228}Ra) flows from the continental shelves, it is used as a proxy of water and mineral elements fluxes from the coast to the open ocean. In particular, it is often used to estimate the SGD (Submarine Groundwater Discharge). For its part, thorium 234 (^{234}Th), an insoluble radio-isotope, is used to constrain the dynamics of the solid particles onto which it is adsorbed. The carbon flux from the surface to the deep ocean, called "biological carbon pump" (BCP), is often estimated by a ^{234}Th-based method.

During this PhD, a numerical model with a resolution of 2°, based on the circulation of the NEMO-OPA model and the particle fields of the PISCES model, was built for each of the two radio-isotopes. Several unknown model parameters were constrained by observations using an inverse technique.

The inverse modeling of ^{228}Ra was used to constrain ^{228}Ra fluxes from 38 coastal regions. However, the SGD fluxes are poorly constrained by this method, because SGD can be confused with another source of ^{228}Ra: diffusion from sediments.

The inverse modeling of ^{234}Th produced estimates of partition coefficients, representing the affinity of different particle types for this isotope. It was also used to estimate the errors associated with some common simplifications made in ^{234}Th-based BCP studies.