



HAL
open science

Les isotopes du Calcium: Développements analytiques. Application au bilan océanique présent et passé.

Anne-Désirée Schmitt

► **To cite this version:**

Anne-Désirée Schmitt. Les isotopes du Calcium: Développements analytiques. Application au bilan océanique présent et passé.. Géochimie. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2003. Français. NNT: . tel-00376191

HAL Id: tel-00376191

<https://theses.hal.science/tel-00376191v1>

Submitted on 16 Apr 2009

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

Présentée pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
Sciences de la Terre et de l'Univers
Spécialité Géochimie

LES ISOTOPES DU CALCIUM:

- Développements analytiques -
- Application au bilan océanique présent et passé -

par

Anne-Désirée SCHMITT

Soutenue publiquement le 14 mai 2003

Membres du jury:

<i>M. J.-L. Birck</i>	<i>Directeur de recherches, IPGP, Paris VII</i>	<i>Rapporteur externe</i>
<i>M. F. Chabaux</i>	<i>Professeur, EOST, Strasbourg I</i>	<i>Co-directeur de thèse</i>
<i>M. Ch. France-Lanord</i>	<i>Directeur de recherches, CRPG, Nancy</i>	<i>Invité</i>
<i>M. F. Gauthier-Lafaye</i>	<i>Directeur de recherches, EOST, Strasbourg I</i>	<i>Rapporteur interne</i>
<i>M. K. Kyser</i>	<i>Professeur, Queens University, Ontario, Canada</i>	<i>Rapporteur externe</i>
<i>M. Th. Nägler</i>	<i>Privatdozent, Universität de Berne, Suisse</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. P. Stille</i>	<i>Directeur de recherches, EOST, Strasbourg I</i>	<i>Directeur de thèse</i>

*A mes grands-parents
A mes parents*

*"La terre nous en apprend plus long
sur nous que tous les livres. Parce
qu'elle nous résiste. L'homme se
découvre lorsqu'il se mesure à
l'obstacle"*

*Terre des hommes
Antoine de Saint-Exupéry*

Remerciements

Le travail de doctorat une fois terminé et rédigé, je tiens à remercier du fond du cœur tous ceux qui, de près ou de loin, y furent associés ou m'ont soutenue pendant ces dernières années et ont subi mes humeurs changeantes, en fonction de l'état de mes résultats.

Je tiens tout d'abord à témoigner ma gratitude à Norbert Clauer de m'avoir proposé ce sujet de thèse à la fois passionnant et éprouvant, où les périodes de doute ont peu à peu cédé la place à l'excitation des premiers résultats.

Merci ensuite à mon directeur de thèse, Peter Stille, et à mon co-directeur, François Chabaux. Leurs bureaux respectifs m'ont toujours été ouverts. Je les remercie pour leur disponibilité, leur rigueur scientifique, nos longues discussions, ainsi que pour l'apprentissage du travail en équipe. Un merci tout particulier pour m'avoir fait pleinement participer aux réunions et autres repas et fêtes de groupe.

Je suis profondément reconnaissante à tous ceux qui ont accepté et trouvé le temps de juger mon travail malgré toutes leurs obligations et qui se sont parfois déplacés de très loin. Merci à François Gauthier-Lafaye d'avoir accepté de présider mon jury. Merci à Jean-Louis Birck et Kurt Kyser d'avoir accepté d'être rapporteurs, à Thomas Nägler d'être examinateur, merci également à Christian France-Lanord.

Mille mercis à tous ceux qui sont associés au développement de la méthode du Ca: Guido Bracke pour la calibration du double spike et la mise au point du programme de traitement des données, Bernard Kiefel pour son aide lors du développement du protocole de mesure au TIMS. Merci également à Anton Eisenhauer et son équipe pour leur accueil à Kiel, Thomas Nägler et Dorothee Hippler pour leur accueil à Berne et tous pour les nombreuses discussions concernant le calcium ainsi que pour leur précieuse aide.

Merci à José Honnorez pour l'idée d'analyser des eaux hydrothermales ainsi que pour la bibliographie les concernant et à Jean-Luc Charlou pour les échantillons. Merci également à Jean-Louis Birck et à Raymond Montigny pour les discussions concernant les isotopes du calcium.

Un travail de thèse s'intègre dans la vie d'un laboratoire, tant pour la partie analytique que pour la vie de tous les jours. Je tiens ainsi à remercier pour leur gentillesse et leur disponibilité Bernard Kiefel et Thierry Perrone pour le TIMS et la salle blanche, Daniel Million pour les mesures des majeurs, Jean Samuel et Robert Rouault pour les analyses par ICP-MS et ICP-AES, Philippe Karcher pour le MEB, Jean-Jacques Frey pour la préparation des échantillons de plantes. Je n'oublierai pas non plus Betty Kieffer et Hannelore Sutter qui n'ont pas ménagé leur peine pour partir à la recherche de la bibliographie introuvable, Annette Braun, Danièle Zill, Yves Armando pour les démarches administratives, ainsi que tous les autres qu'il serait trop long d'énumérer ici qui, par leur sourire, leurs encouragements, leur présence ont contribué à rendre plus agréable ma vie de thésarde à l'institut.

Roland Cousandier et Marc Munschy m'ont, pour leur part permis d'avoir un premier contact avec des étudiants en me confiant deux années consécutives le rôle de tuteur auprès des Deug géosciences. Cette expérience fut très enrichissante et je les en remercie. Merci également à Marie-Claire Pierret et François Chabaux de m'avoir confié les TD de leurs modules lors de mon année d'ATER.

J'envoie un petit clin d'œil à ce cher spectro avec qui j'ai passé de nombreux week-end, m'extasiant tantôt sur les résultats, l'injuriant tantôt d'afficher ses intempestifs "IEE time out" ou de ne pas me donner la valeur escomptée...

Un merci tout particulier à tous ceux qui ont contribué à égayer ma vie quotidienne à l'institut: Jean, Olivier, Marie-Claire, présents depuis le début de mon DEA, Sébastien, Fabrice, Karim, Gilles, Sophie et nos nombreux repas au Ru passés à refaire le monde, sans oublier mes "voisins" de bureau Armelle, Kiki, Jean-Phi, Sophie, Davy, ni Dom, Céline, Guillaume, Jean-Michel, German, Nathalie, Sandrine, Diane, Laurence, Pauline ...

Sans compter les fidèles hors du microcosme de l'Institut: famille, parrains, marraine, mamie et amis dont plus particulièrement Catherine, Stéphanie, Anne, Sabine et Raphaël. Merci à Claude pour son soutien et sa patience.

Merci à mes parents qui m'ont toujours soutenue, encouragée et permis d'en arriver là. Je dédie plus particulièrement ce travail à mes grands-parents que j'ai tous deux perdus au cours de cette thèse. Eux qui me demandaient toujours ce que je faisais, peut-être le comprendraient-ils un peu mieux s'ils pouvaient lire ce manuscrit?

SOMMAIRE

SOMMAIRE.....	3
INTRODUCTION GENERALE.....	5
PREMIERE PARTIE: Cadre général de l'étude.....	11
DEUXIEME PARTIE: Développements analytiques.....	59
TROISIEME PARTIE: Bilan océanique présent et passé du Ca.....	109
CONCLUSION GENERALE.....	159
BIBLIOGRAPHIE.....	165
LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX.....	189
TABLE DES MATIERES.....	201

INTRODUCTION GENERALE

Il y a dix ans, en juin 1992, au sommet de la Terre, à Rio, la convention cadre des Nations-Unies sur les variations climatiques a reconnu l'existence du changement climatique d'origine humaine. Les variations du climat font en effet intervenir différentes échelles de temps. Il existe des périodes régulières de glaciation, les cycles de Milankovitch, d'une durée d'environ 125 000 ans, et ce depuis plus d'un million d'années. A plus court terme, la question est qualitativement différente car il est aujourd'hui reconnu que les variations enregistrées peuvent être liées à l'activité humaine.

Depuis l'avènement de l'ère industrielle, au début du XIX^e siècle, une brusque augmentation de la concentration des gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , CFC, O_3 , ...) dans l'atmosphère a été enregistrée. Cette augmentation rapide, quasi exponentielle du CO_2 depuis cette période est ainsi la conséquence de l'activité anthropique croissante (combustion des énergies fossiles, déforestation, ...) (Figure 0.1). Cet effet de serre, i.e. l'emprisonnement du rayonnement réfléchi par la Terre, a des répercussions sur l'équilibre thermique de la Terre et son rayonnement. Ce fait est maintenant bien établi et les études antérieures ont montré que la compréhension des mécanismes contrôlant le cycle du carbone ainsi que leur quantification informent sur l'évolution à long terme des climats (p.ex. Berner, 1991; 1995; Berner et Berner, 1995; Gaillardet et al., 1999).

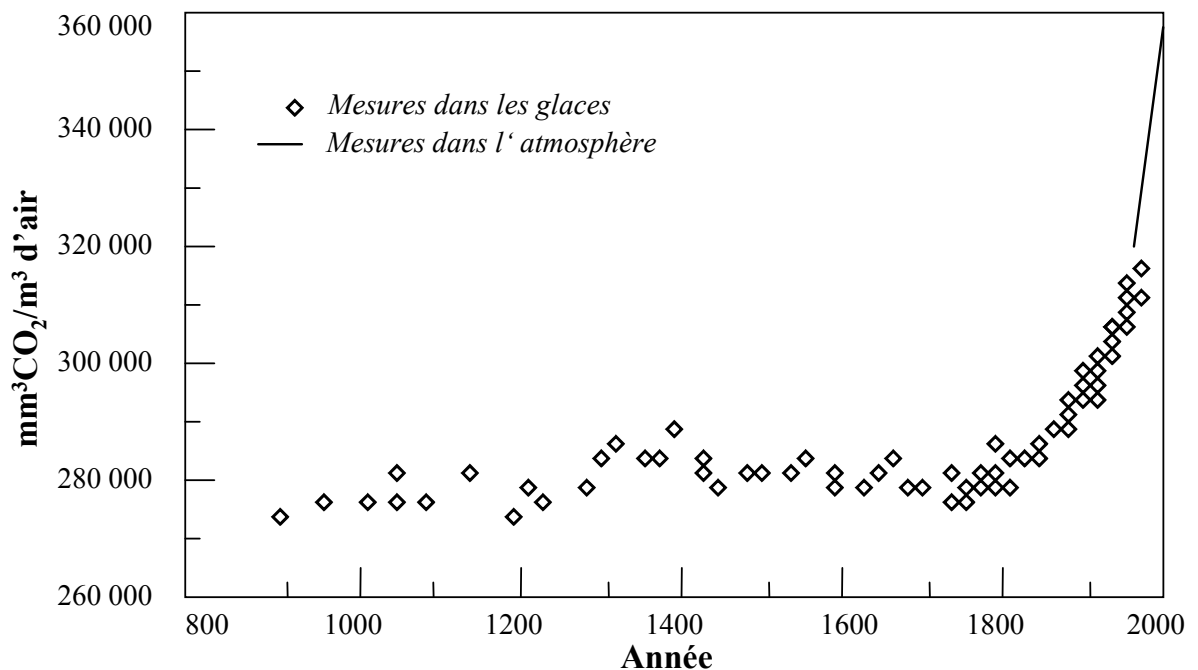
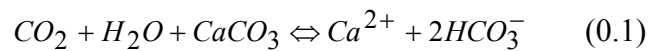


Figure 0.1: Evolution de la concentration en CO_2 de l'air au cours du temps (d'après <http://www.cnrs.fr/dossiers/dosclim/questcli/suite/VariaRep.htm#glacia>).

Il a ainsi été proposé de longue date que les réactions chimiques d'altération des roches pouvaient influencer les climats (Ebelmen, 1845). La caractérisation et la quantification des flux entre croûte terrestre, océan et atmosphère et, en particulier, la différence de rôle que joue l'érosion chimique des silicates par rapport à la dissolution des carbonates sur la teneur de CO₂ dans l'atmosphère, permettent de mieux comprendre ces processus (p.ex. Berner et al., 1983; MacKenzie et al., 1993).

Au cours de l'altération des continents, la mise en solution de Ca, via la réaction du CO₂ d'origine atmosphérique sur les silicates calciques, soustrait sur le long terme du carbone au réservoir océan - atmosphère par précipitation de calcaire dans l'océan. Ce mécanisme possède une rétroaction par diminution de l'effet de serre du CO₂, ce qui diminue la cinétique de la réaction. Les réactions d'altération des carbonates (0.1) et des silicates (0.2) rappelées ci-après mettent donc en jeu l'ion calcium:



A ce titre, l'étude du bilan océanique présent et passé du Ca peut informer sur les variations passées du cycle du carbone et donc sur les paramètres qui le contrôlent, telles que les variations climatiques (p.ex. Berner et al., 1983; Lasaga et al., 1985; Raymo et al., 1988). De nombreuses études se sont focalisées sur les concentrations de Ca pour déterminer son bilan océanique (p. ex. Wilkinson et Algeo, 1989; Berner et Berner, 1995; Elderfield et Schultz, 1996; De Villier, 1998). Une autre approche, basée sur les isotopes de cet élément s'est développée plus récemment (Skulan et al., 1997; Zhu et MacDougall, 1998; De La Rocha et DePaolo, 2000). Ces mesures n'en sont cependant qu'à leurs débuts et la technique de mesure ne peut encore être employée en routine.

La détermination de la composition isotopique du calcium d'échantillons naturels a débuté dans les années soixante. Les premières études, aux résultats contradictoires, attribuèrent les variations mesurées (jusqu'à 8 %) à des artéfacts de mesure et diagnostiquèrent un très faible fractionnement (Backus et al., 1964; Hirt et Epstein, 1964; Miller et al., 1966; Artemov et al., 1966; Mesheryakov et Stolbov, 1967; Corless, 1968; Stahl, 1968; Letolle, 1968; Stahl et Wendt, 1968; Möller et Papendorff, 1971; Heumann et Luecke, 1973).

Il faudra attendre l'étude de Russell et al. (1978) pour disposer d'une méthode fiable de mesure de la composition isotopique du calcium par la technique du double spike, tout en corrigeant le fractionnement instrumental inhérent à la mesure par spectrométrie de masse à l'aide d'une loi exponentielle. Le principal résultat de cette étude est que le fractionnement naturel des isotopes du Ca est relativement faible (1,3 ‰ par u.m.a: unité de masse atomique) et qu'une bonne précision de mesure est requise.

Les deux premières études traitant du fractionnement isotopique du Ca dans les phénomènes de surface ont consisté à mesurer différents échantillons naturels (roches, eaux, échantillons biologiques), pour en tirer d'éventuelles directions de recherche ultérieure (Russell et al., 1978; Skulan et al., 1997). Les études suivantes ont cherché à développer un axe de recherche particulier pour les isotopes du calcium. Skulan et DePaolo (1999) ont notamment cherché à quantifier le fractionnement biologique survenant au cours de l'absorption de la nourriture et de la minéralisation des os. D'autres études se sont intéressées aux bilans océaniques du calcium dissous (De La Rocha et DePaolo, 2000; Zhu et MacDougall, 1998). La signature isotopique des flux de Ca arrivant aux océans n'est cependant que peu contrainte et requiert des études complémentaires. La plupart des études plus récentes ont proposé d'utiliser les mesures d'isotopes du calcium sur des foraminifères en tant que paléothermomètres des océans (Nägler et al., 2000; Hippler et al., 2002; Gussone et al., 2002; Immenauser et al., 2002; Heuser et al., 2001). Ce faisant, elles ont également abouti aux limites de cette application.

La présente étude, qui se scinde en trois parties, s'intègre à ces nouveaux travaux sur les isotopes du Ca (Russell et al., 1978; Platzner et Degani, 1990; Skulan et al., 1997; Zhu et MacDougall, 1998; Skulan et DePaolo, 1999; De La Rocha et DePaolo, 2000; Nägler et al., 2000) et consiste notamment en une approche océanographique. Après une synthèse des travaux antérieurs traitant des isotopes du Ca, nous présenterons les développements analytiques qui ont conduit à un protocole de mesure des isotopes du Ca au Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS). Afin d'avoir accès au fractionnement naturel, le fractionnement instrumental doit en effet être identifié et éliminé. La nécessité d'un standard international commun à l'ensemble des laboratoires mesurant ces isotopes est également discutée dans cette partie. Ce protocole de mesure a ensuite été appliqué à l'étude du bilan océanique présent et passé du Ca, comme cela est explicité dans la troisième partie. Cette dernière partie suit deux axes principaux d'étude. Dans un premier temps, les variations passées des isotopes du calcium de l'eau de mer ont été étudiées au travers d'enregistrements de dépôts sédimentaires de phosphates du Miocène. Dans

un deuxième temps, l'étude a porté sur la compréhension des mécanismes contrôlant les variations des isotopes du calcium dans les eaux naturelles. Ceci permet de quantifier la signature isotopique du flux de calcium entrant aux océans et de discuter son bilan océanique.

PREMIERE PARTIE:

Cadre général de l'étude

I.1. INTRODUCTION

La géochimie des isotopes stables est née avec les développements de la physique moderne dans la première moitié du XX^e siècle. La découverte du neutron en 1932 par Harold Urey et la démonstration de la variation de la composition isotopique des éléments légers par A. Nier dans les années 1930 et 1940 furent les précurseurs du développement de ce domaine de la géochimie. La vraie histoire de ces isotopes stables débute en 1947 avec la publication par Harold Urey d'un papier intitulé "The thermodynamic properties of isotopic substances". Urey ne montra pas seulement pourquoi, sur des bases théoriques, on pouvait s'attendre à un fractionnement isotopique mais il suggéra également que ces fractionnements étaient susceptibles de fournir des informations géologiques importantes. Il a notamment effectué une estimation thermodynamique de la dépendance en température du fractionnement $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ entre le carbonate de calcium et l'eau. Il a également réfléchi à l'application de cette information à la détermination de la paléotempérature des océans.

Contrairement aux isotopes radiogéniques, où la variation relative des différents composés trouve son origine dans les processus nucléaires et est fonction du temps, la géochimie des isotopes stables s'intéresse à la variation des rapports d'abondance entre les différents isotopes d'éléments légers et/ou volatiles causée par des processus de fractionnement physico-chimique. Cette variation qui s'exprime en pour mille (‰) est maximale dans le cas de l'hydrogène. Elle est liée aux réactions d'échange isotopique ou aux fractionnements dépendants de la masse qui accompagnent les processus physiques et chimiques se produisant dans la nature ou dans le laboratoire. Ces effets isotopiques qui trouvent leur origine dans la mécanique quantique sont gouvernés par la théorie cinétique et les lois de la thermodynamique.

La géochimie des isotopes stables fut longtemps cantonnée à l'étude des isotopes de H, C, N, O et S. Le développement de la précision des mesures au spectromètre de masse à thermo-ionisation et de nouvelles techniques analytiques, telle que celle de la mesure par MC-ICP-MS, a permis, ces dernières années, d'étudier d'autres éléments tels que B, Li, Si, Mg, Fe, Cu, Zn, Tl...

Le calcium (Ca) est le 5^{ème} élément sur la Terre silicatée de part son abondance. La différence de masse entre son isotope le plus lourd et le plus léger est assez importante (16,7 %), mais ses variations isotopiques sont faibles. En outre, il ne peut pas être mesuré en routine, malgré le développement et l'amélioration des instruments de mesure. Un bref rappel des mécanismes de fractionnement ainsi que la comparaison de l'amplitude du fractionnement des isotopes du Ca et d'autres systèmes isotopiques stables sont présentés dans cette première partie.

Il existe par ailleurs relativement peu de travaux publiés à ce jour sur le fractionnement des isotopes du calcium, y compris les questions de datation K-Ca et d'anomalies isotopiques dans les météorites. Après une synthèse des connaissances actuelles à ce sujet, cette partie aborde l'ensemble des résultats fiables présentement publiés sur les fractionnements isotopiques naturels du Ca dans les phénomènes de surface (Russell et al., 1978; Skulan et al., 1997; Zhu et MacDougall, 1998; Skulan et DePaolo, 1999; Halicz et al., 1999; Nägler et al., 2000; De La Rocha et DePaolo, 2000). Toutes les données publiées par Russell et al. (1978) ne sont toutefois pas exploitables. Seules les valeurs indemnes de fractionnement sur la colonne ont été retenues. Les résultats de résumés de congrès (Heuser et al., 2001; Hippler et al., 2002; Gussone et al., 2002; Immenhauser et al., 2002; Böhm et al., 2002; Eisenhauer et al., 2002; Deyhle et al., 2002) ont également été pris en compte afin de présenter les orientations d'études actuelles des isotopes du calcium. Toutes ces valeurs sont présentées sous la forme de $\delta^{44}\text{Ca}$, relatives à la valeur de l'eau de mer.

I.2 LE FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE

I.2.1 Explication du fractionnement isotopique par la mécanique quantique

Les isotopes d'un élément donné contiennent le même nombre de protons et d'électrons, ce qui entraîne des propriétés chimiques similaires. Par contre, les propriétés physico-chimiques peuvent différer selon l'isotope considéré en raison de la différence de masse entre les isotopes. Ces différences reflètent les effets de la mécanique quantique (p. ex. O'Neil, 1986; Hoefs, 1987; Kyser, 1987; Chacko et al., 2001).

D'après la théorie quantique, l'énergie de la molécule est limitée à certains niveaux discrets d'énergie. La force exercée sur une liaison dépend de l'interaction électronique entre les atomes et est indépendante de la masse des deux nucléides. Les courbes d'énergie potentielle de molécules comprenant des isotopes lourds et légers d'un élément donné sont donc identiques (Figure I.2.1).

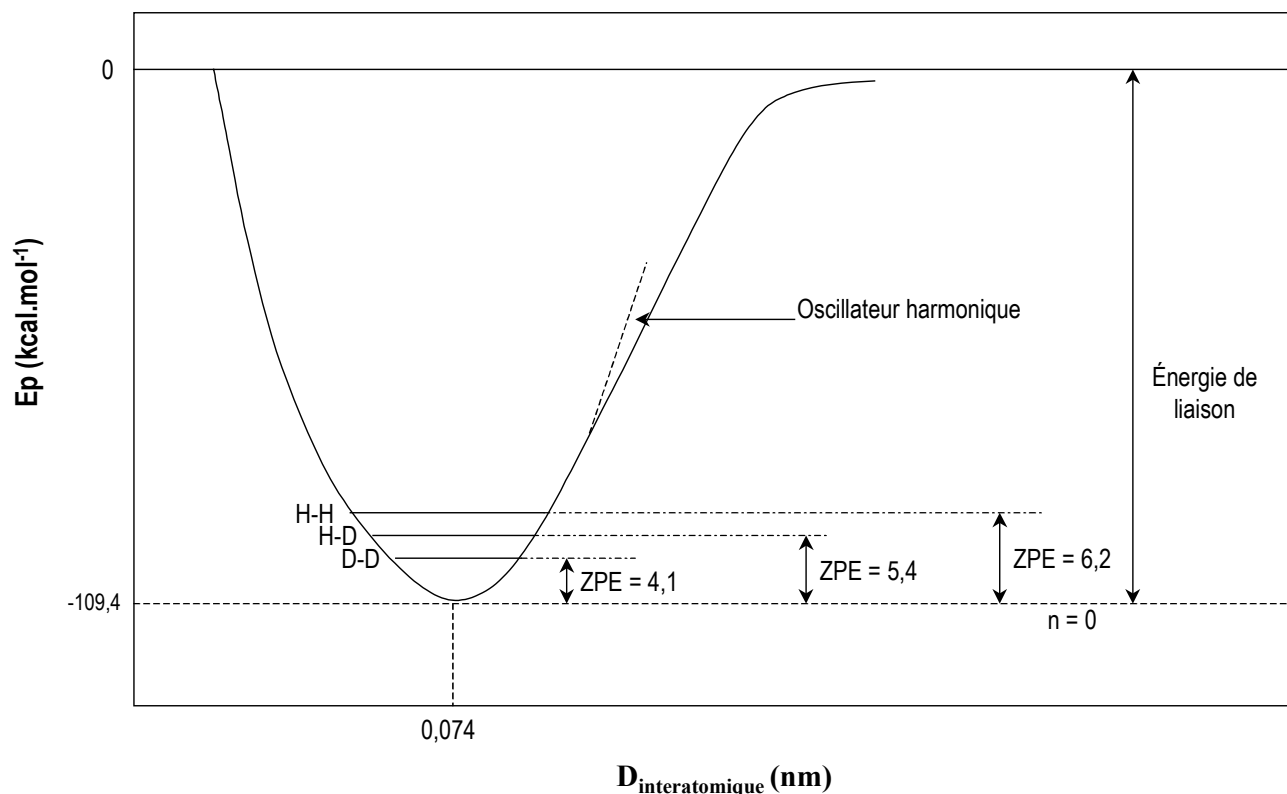


Figure I.2.1: Variation de l'énergie potentielle du système formé par deux atomes d'hydrogène, en fonction de la distance de leurs noyaux. Par le jeu des attractions et des répulsions qui ont lieu entre deux atomes, il existe une distance pour laquelle l'énergie potentielle du système est minimale. La différence d'énergie entre cette énergie et le puits de la courbe d'énergie potentielle est notée ZPE (Zero Point Energy) (d'après O'Neil, 1986).

Il en résulte qu'à la température du zéro absolu la mécanique classique prédit que les deux molécules devraient avoir des énergies correspondant au minimum de leur puits commun en énergie potentielle. La théorie quantique, en revanche, indique que l'énergie de vibration E est quantifiée. Les deux atomes d'une molécule ne restent en effet pas à une distance fixe l'un de l'autre; ils oscillent continuellement l'un par rapport à l'autre. C'est la fréquence de cette oscillation qui est quantifiée. Si une molécule diatomique est décrite comme un oscillateur harmonique, alors les niveaux d'énergie de vibration (E_{vibr}) s'écrivent:

$$E_{\text{vibr}} = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (\text{I.2.1})$$

$$\text{où } \left\{ \begin{array}{l} n = 0, 1, 2, \dots \\ h = \text{constante de Planck} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}^{-1} \\ \nu = \text{fréquence de vibration (s}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

La fréquence de vibration se calcule, pour l'oscillateur harmonique idéal par:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{I.2.2})$$

$$\text{avec } \left\{ \begin{array}{l} k = \text{constante de force et} \\ \mu = \text{masse réduite} \end{array} \right.$$

Cette dernière s'écrit, pour une molécule diatomique:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{I.2.3})$$

avec m_1 et m_2 les masses respectives des atomes de la molécule.

La différence d'énergie entre le puits de la courbe d'énergie potentielle et l'énergie correspondant à l'état fondamental (i.e. $n = 0$, $T = 273,15^\circ\text{C}$) est nommée point d'énergie zéro et est notée ZPE (Zero Point Energy). Bien que les courbes d'énergie potentielle de molécules composées d'isotopes lourds et légers d'un même élément soient identiques, leurs ZPE sont différents en raison de l'effet de masse sur la fréquence de vibration. Ainsi, il ressort des équations (I.2.1) et (I.2.2) que l'énergie de vibration augmente lorsque la masse réduite diminue. La différence relative de masse réduite est plus faible pour les molécules contenant les isotopes d'éléments lourds que pour celles formées d'éléments légers du tableau périodique. Des fractionnements plus importants, pour les éléments légers du tableau périodique que pour les éléments lourds, sont donc attendus et observés (p. ex. O'Neil, 1986; Hoefs, 1987; Kyser, 1987; Chacko et al., 2001).

I.2.2 Processus quantitatifs de fractionnement isotopique

Les effets de la mécanique quantique sur les propriétés physico-chimiques des isotopes d'un même élément peuvent s'observer à l'échelle macroscopique sous différentes formes. Ainsi, les principaux phénomènes provoquant le fractionnement isotopique sont les réactions d'échange isotopique, les processus physico-chimiques d'ordre cinétique comme la diffusion ou de changements d'état c'est-à-dire adsorption-désorption, évaporation-condensation et fusion-

crystallisation (p. ex. O'Neil, 1986; Hoefs, 1987; Kyser, 1987; Vidal, 1994; Chacko et al., 2001; White, 2001).

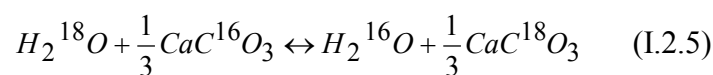
1.2.2.1 Les réactions d'échange isotopique

L'équation (I.2.2) s'écrit

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} \quad (\text{I.2.4})$$

où les indices 1 et 2 font référence aux isotopes lourds et légers respectivement.

Il en résulte que la fréquence de vibration, et donc le ZPE de la molécule contenant l'isotope lourd est inférieure à celle contenant l'isotope léger. Ceci implique qu'une molécule contenant l'isotope lourd est toujours énergétiquement plus stable que celle contenant l'isotope léger. Au cours d'une réaction chimique, les molécules comportant l'isotope léger réagiront plus facilement que celles contenant l'isotope lourd, ce qui entraîne un fractionnement. Ces réactions peuvent être liées à l'établissement de l'équilibre thermodynamique pour les différents isotopes, entre les espèces moléculaires en présence. Les phénomènes haute température, tels que les processus métamorphiques ou magmatiques, sont principalement sujets au fractionnement isotopique lié aux réactions d'échange isotopique. Celui-ci peut être considéré comme l'effet de la masse atomique sur l'énergie de liaison. Comme les réactions chimiques, les échanges isotopiques sont régis par la loi d'action de masse qui s'écrit, par exemple dans le cas de l'équilibre $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$:



Sa constante d'équilibre K s'écrit:

$$K = \frac{(\text{CaC}^{18}\text{O}_3 / \text{CaC}^{16}\text{O}_3)^{1/3}}{(\text{H}_2^{18}\text{O} / \text{H}_2^{16}\text{O})} \quad (\text{I.2.6})$$

Le facteur de fractionnement $\alpha_{\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3}$ entre les deux substances considérées s'écrit pour sa part:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3} = R_{\text{H}_2\text{O}} / R_{\text{CaCO}_3} \quad (\text{I.2.7})$$

$$\text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} R_{\text{H}_2\text{O}} = \text{H}_2^{18}\text{O} / \text{H}_2^{16}\text{O} \\ R_{\text{CaCO}_3} = \text{CaC}^{18}\text{O}_3 / \text{CaC}^{16}\text{O}_3 \end{array} \right.$$

Si les isotopes sont distribués au hasard parmi tous les sites possibles de la molécule, alors, à l'équilibre, α_{A-B} est relié à la constante d'équilibre K pour la réaction d'échange isotopique (Bigeleisen, 1955). Il vient:

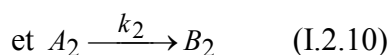
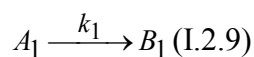
$$\alpha_{A-B} = K^{1/n} \quad (\text{I.2.8})$$

avec | n nombre d'atomes échangés dans la réaction
 | K constante d'équilibre de la réaction considérée

1.2.2.2 Les effets cinétiques sans changements d'état

Une autre conséquence de la théorie quantique est que les molécules contenant les isotopes légers diffusent plus rapidement en dehors d'un système, leurs liaisons chimiques cassant plus facilement que celles des isotopes lourds. Les effets cinétiques, qui reposent sur des différences d'énergies de dissociation, peuvent être d'autant plus importants dans les réactions biologiques (photosynthèse, réactions bactériennes) que les produits de réaction sont continuellement sortis de la chaîne de réaction par le métabolisme du vivant (p. ex. O'Neil, 1986; White, 2001). Ces effets sont relativement rares dans les processus haute température. Ils sont en revanche importants à faible température dans les phénomènes de surface et en laboratoire. De plus, ils sont en général associés à des processus rapides, incomplets ou unidirectionnels tel que l'évaporation, la diffusion, la dissociation. Leur magnitude est comparable, et est parfois même supérieure à celle des effets d'équilibre isotopique.

Si l'on considère deux réactions chimiques en compétition le fractionnement cinétique apparaît comme le résultat de la compétition entre composés isotopiques ayant différents taux de réaction. Soient les réactions



Le taux de réaction k_i peut, par ailleurs, être relié à la température T par la loi d'Arrhénius:

$$k_i = \lambda e^{-E/\beta T} \quad (\text{I.2.11})$$

avec | λ : constante de proportionnalité ou facteur de fréquence
 | E: énergie d'activation ou barrière d'énergie
 | β : constante de Boltzmann

Pour une température donnée, l'énergie cinétique est la même pour les différentes molécules d'un gaz parfait i.e. pour les faibles pressions où les collisions entre les molécules sont peu fréquentes et où les forces intermoléculaires sont négligeables. L'énergie cinétique (E_{cin}) de molécules telles que $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ et $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ s'écrit (p. ex. White, 2001):

$$E_{cin} = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \quad (\text{I.2.12})$$

$$\text{d'où } \frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} = \sqrt{\frac{45}{44}} = 1,011 \quad (\text{I.2.13})$$

La vitesse moyenne de la molécule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ est donc environ 1,1 % plus importante que celle de la molécule $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ du même système. Mais, dans les conditions générales des gaz réels, les collisions moléculaires sont importantes. Le rapport des coefficients de diffusion des molécules considérées correspond alors au rapport de la racine carrée des masses réduites (p. ex. Hoefs, 1987; White, 2001) de CO_2 et de l'air (de masse moléculaire moyenne 28,8) et s'écrit:

$$\frac{D_{^{12}\text{CO}_2}}{D_{^{13}\text{CO}_2}} = \sqrt{\frac{\mu_{^{12}\text{CO}_2-\text{air}}}{\mu_{^{13}\text{CO}_2-\text{air}}}} = \sqrt{\frac{17,561}{17,460}} = 1,0044 \quad (\text{I.2.14}).$$

Ainsi, la diffusion du gaz ne conduit qu'à un fractionnement de 4,4 ‰ au lieu des 11 ‰ obtenus dans le cas d'un gaz parfait.

1.2.2.3 Les changements d'état

Les changements d'état peuvent également produire un fractionnement isotopique. En particulier, ils peuvent expliquer pourquoi, au cours du passage liquide-vapeur, au-dessus de l'océan, la vapeur d'eau a comme valeur $\delta^{18}\text{O} = -13$ ‰, alors qu'à l'équilibre liquide-vapeur, on s'attendrait à ce que cette valeur soit seulement d'environ 9 ‰ plus légère que le liquide. Ce fractionnement de l'oxygène entre l'eau liquide et sa vapeur peut être expliqué par le processus de distillation (ou la condensation) de Rayleigh. Il est d'ailleurs similaire à la cristallisation fractionnée car on exporte le produit qui ne reste pas au contact des réactifs restants (p. ex. White, 2001). Soit A la quantité de la molécule H_2^{16}O et B celle de H_2^{18}O . Le taux d'évaporation de ces molécules est proportionnel à la quantité en présence, soit

$$dA = k_A A \quad (\text{I.2.15})$$

$$\text{et } dB = k_B B \quad (\text{I.2.16})$$

Comme la composition isotopique affecte la réaction et donc le taux de réaction, on a:

$$k_A \neq k_B \quad (\text{I.2.17})$$

k_A et k_B étant les taux de réaction.

Dans le cas du fractionnement cinétique, le facteur de fractionnement α correspond au rapport des taux de réaction, d'où

$$\alpha = k_B/k_A \quad (\text{I.2.18})$$

Le facteur de fractionnement peut être lié à f , la fraction d'eau A initiale restante après évaporation (comme B est formé de l'isotope mineur de l'oxygène, A peut être considéré comme étant approximativement égal à la quantité totale d'eau présente) par la relation:

$$f = A/A^0 \quad (\text{I.2.19})$$

avec A^0 quantité d'A initialement présente.

Il vient alors, en injectant les équations (I.2.15) et (I.2.16) dans (I.2.18) et en intégrant:

$$f^\alpha = \frac{B}{B^0} \quad (\text{I.2.20})$$

avec B^0 correspond à la quantité de B initialement présente.

Cette relation peut encore s'écrire:

$$f^{\alpha-1} - 1 = \frac{B/A - B^0/A^0}{B^0/A^0} \quad (\text{I.2.21})$$

Le membre de droite de l'équation (I.2.21) correspond à la déviation relative du rapport initial. f peut donc également être relié à δ (en pour mille), la déviation relative entre la quantité d'élément présente au temps t et au temps $t = 0$, par la relation (p. ex. White, 2001)

$$\delta = 10^3 \cdot (f^{\alpha-1} - 1) \quad (\text{I.2.22})$$

Le même raisonnement est applicable lorsque l'eau condense à l'équilibre à partir de la vapeur (Figure I.2.2). Si l'on pose α égal à 1,01, δ varie avec f , fraction de vapeur restante, tel que cela est représenté Figure I.2.2. Même lorsque le liquide et la vapeur restent à l'équilibre au cours du phénomène de condensation, la composition isotopique de la vapeur restante varie constamment. L'équation correspondante est alors:

$$\delta = 1 - \left(\frac{1}{(1-f)/\alpha + f} \right) \cdot 10^3 \quad (\text{I.2.23})$$

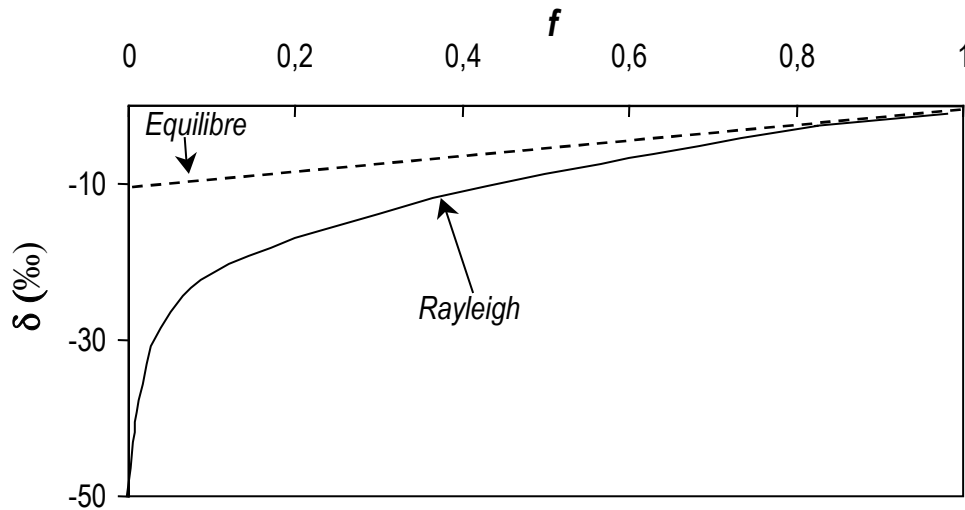


Figure I.2.2: Fractionnement du rapport isotopique au cours de la condensation de Rayleigh et à l'équilibre. δ est la différence exprimée en pour mille de la composition isotopique de la vapeur initiale et de la composition isotopique d'une fraction f de vapeur restante (d'après White, 2001).

1.2.2.4 Facteurs influençant l'intensité du fractionnement

Différents facteurs influencent l'intensité du fractionnement isotopique (p. ex. O'Neil, 1986; Hoefs, 1987; White, 2001). Ce sont:

1.2.2.4.1 La température

Dans de nombreux cas, la température est la variable la plus importante qui contrôle le comportement du fractionnement isotopique. Certaines fréquences de vibration deviennent ainsi dominantes à des températures données. Il a notamment été montré qu'à basse température, la constante d'équilibre d'une réaction (et donc α_{A-B}) pouvait être mise en relation avec la température selon l'équation:

$$\ln K = a + b/T \quad (\text{I.2.24})$$

avec a et b constants.

A haute température, la relation précédente devient:

$$\ln K = a/T^2 \quad (\text{I.2.25})$$

Le fractionnement est donc inversement proportionnel à la température (p. ex. O'Neil, 1986; Hoefs, 1987; White, 2001).

I.2.2.4.2 La composition chimique

Les propriétés isotopiques d'un minéral dépendent également des liaisons chimiques et, à une moindre mesure, de la masse atomique du minéral considéré. Le degré d'oxydation, la charge ionique, la masse atomique et la configuration électronique des isotopes, tout comme les éléments auxquels ils sont liés, sont à prendre en considération. En général, les liaisons ioniques avec des ions possédant un fort potentiel ionique et de faibles masses atomiques sont associées avec de hautes fréquences de vibration et ont tendance à incorporer préférentiellement l'isotope lourd afin de diminuer l'énergie libre du système (p. ex. O'Neil, 1986; Hoefs, 1987; White, 2001).

I.2.2.4.3 La structure cristalline

La structure cristalline peut, elle aussi, influencer les propriétés isotopiques. Elle est liée à la nature des interactions atomiques (et des fréquences de vibration associées) entre les différentes formes structurales. Ces effets sont mineurs par rapport à ceux liés aux liaisons chimiques mais ils peuvent être importants dans certains cas, principalement dans le système carboné (entre graphite et diamant). Un effet structural tel que la distorsion d'une liaison chimique peut conduire à un fractionnement. Dans ce cas, l'isotope lourd se concentre préférentiellement dans la structure la mieux ordonnée (p. ex. O'Neil, 1986; Hoefs, 1987; White, 2001).

I.2.2.4.4 La pression

Le changement de volume molaire entre produits et réactants associé à une réaction d'échange isotopique est faible mais supposé non nul en raison de différences mineures entre le volume molaire d'une molécule et de ses isotopes. La vibration anharmonique engendrée par un échange isotopique a pour conséquence une longueur moyenne de liaison supérieure pour la molécule contenant l'isotope léger que pour celle contenant l'isotope lourd. Ces effets s'appliquent principalement aux systèmes gazeux où les propriétés isotopiques peuvent être perturbées par la variation de la densité. Ils sont beaucoup moins sensibles dans le cas de solides (p. ex. O'Neil, 1986; Hoefs, 1987; White, 2001).

I.3 LES ISOTOPES DU CALCIUM

I.3.1 Généralités sur le calcium

Le calcium, qui tire son nom du latin *calx*, la chaux, fut identifié en 1808 par le Britannique Sir Humphrey Davy. Ce métal blanc et mou qui se laisse couper au couteau est très abondant dans la nature. C'est ainsi le 5^{ème} élément par son abondance tant dans la Terre silicatée (2,53 %) que dans la croûte continentale (4,57 %) et dans le manteau supérieur (2,40 %). C'est par ailleurs le 6^e élément dans l'océan ($4,14 \cdot 10^5 \mu\text{g/l}$) et le premier dans les rivières ($2 \cdot 10^4 \mu\text{g/l}$) (Albarède, 2001). D'après la classification de Goldschmidt, le Ca est un élément lithophile. Il présente ainsi une affinité pour les phases silicatées, ce qui explique sa concentration dans la croûte et le manteau. De ce fait, le Ca est un constituant majeur de nombreux composés géologiques et biologiques. Il n'est cependant jamais trouvé en tant que corps pur dans la nature; il s'y trouve principalement sous forme de calcaire (CaCO_3), de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), de phosphate tricalcique (dans les os) et de fluorite (CaF_2). Il brûle en donnant de la chaux vive CaO , se combine aisément aux halogènes, à l'hydrogène, à l'azote.

Chimiquement, il appartient à la famille des alcalino-terreux. Il a pour numéro atomique $Z = 20$ et pour masse atomique 40,078. Sa configuration électronique stable est $[\text{Ar}] 4s^2$. De ce fait, le calcium tend à perdre deux électrons pour atteindre la configuration électronique du gaz rare le plus proche, l'argon (Ar). Comme tous les métaux des groupes I-III de la classification périodique, ce cation forme des ions de charge positive numériquement égale au numéro de son groupe: son nombre d'oxydation est donc égal à +II.

Sur la base de l'électronégativité (notée ϵ) selon Pauling, la plupart des éléments auxquels le Ca ($\epsilon_{\text{Ca}} = 1,00$) se lie ont une différence d'électronégativité d'au moins 1,5 avec ce cation divalent. Cette forte différence d'électronégativité tend à suggérer que le calcium, tout comme la plupart des lithophiles, forme préférentiellement des liaisons ioniques (White, 2001). Ceci est confirmé, du moins pour l'oxyde de calcium CaO , dont la liaison est à 78 % ionique (Belashchenko et Ostrovski, 2001). Les liaisons ioniques sont aisément défaites par l'eau en raison du caractère polaire de cette molécule. Le faible potentiel ionique rend le calcium relativement soluble en solution aqueuse. En raison de sa solubilité, le calcium est mobile au cours du métamorphisme et de l'altération.

I.3.2 Les isotopes naturels du calcium

Le calcium possède vingt-quatre isotopes ayant des masses comprises entre 34 et 57. Seuls six isotopes, avec des masses allant de 40 à 48, sont stables (Tableau I.3.1). Il ressort notamment des abondances de ces isotopes que l'isotope 40 est prépondérant par rapport aux autres isotopes, l'isotope 46 étant pour sa part négligeable.

Tableau I.3.1: *Abondances des isotopes stables du calcium (IUPAC, 1998).*

Isotope	⁴⁰ Ca	⁴² Ca	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	⁴⁶ Ca	⁴⁸ Ca
Abondance (%) [*]	96,941 (156)	0,647 (23)	0,135 (10)	2,086 (110)	0,004 (3)	0,187 (21)

^{*} Les chiffres entre parenthèses correspondent à la précision de la détermination de l'abondance et réfèrent aux derniers chiffres de la valeur indiquée.

Une partie de l'isotope radiogénique ⁴⁰Ca provient de la décroissance β^- du ⁴⁰K (Figure I.3.1). Or le potassium est constitué de trois isotopes: 39, 40 et 41, dont seul le ⁴⁰K est radioactif. Cet isotope ne représente qu'environ 0,012 % du potassium total. De ce fait, 0,011 % seulement du potassium total donnent naissance à du ⁴⁰Ca. Cette décroissance radioactive a pour conséquence un "excès" de ⁴⁰Ca par rapport aux autres isotopes (Marshall et DePaolo, 1982). Pour que les effets de la désintégration du potassium soient quantifiables, l'échantillon considéré doit avoir un rapport K/Ca très élevé (Nägler et Villa, 2000).

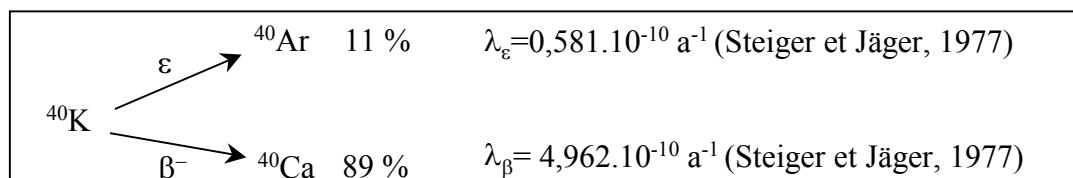


Figure I.3.1: *Schéma de décroissance du ⁴⁰K. Il présente deux transformations simultanées, par émission β^- (⁴⁰K \rightarrow ⁴⁰Ca) et par capture électronique (⁴⁰K \rightarrow ⁴⁰Ar).*

I.3.3 Comparaison des systèmes K/Ca et Rb/Sr

I.3.3.1 Similitudes chimiques des éléments Ca, K, Rb et Sr

Le calcium et le potassium sont tous deux des éléments majeurs alors que le rubidium et le strontium sont des éléments traces. Rb et K, qui appartiennent à la famille des alcalins, ont des propriétés chimiques similaires. Ayant des rayons ioniques proches ($R_{Rb} = 1,48 \text{ \AA}$; $R_K = 1,33 \text{ \AA}$), Rb se substitue au K dans tous les minéraux potassiques (biotite, muscovite, phlogopite, lépidotite, feldpaths potassiques). Sr et Ca sont des alcalino-terreux et

présentent, à ce titre, des propriétés chimiques similaires. Ces deux éléments ont également des rayons ioniques proches ($R_{Sr} = 1,13 \text{ \AA}$; $R_{Ca} = 0,99 \text{ \AA}$). Sr se substitue donc au Ca dans les minéraux calciques comme les plagioclases, l'apatite et les carbonates de calcium (p. ex. Faure, 1986).

Les variations de concentrations en Ca et Sr sont la plupart du temps corrélées (p. ex. Atteia, 1992) et le rapport Sr/Ca est en général spécifique du compartiment de l'écosystème considéré (p. ex. Poszwa, 2000). Ca et K sont de plus des constituants stœchiométriques de nombreux minéraux constitutifs des roches. Le rapport K/Ca est de ce fait fonction de la minéralogie.

I.3.3.2 Isochrones Rb-Sr et K-Ca

Le Rb se désintègre en Sr selon la réaction $^{87}\text{Rb} \xrightarrow{\beta^-} ^{87}\text{Sr}$, $\lambda_{Rb} = 1,42 \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$.

Par ailleurs, d'après la Figure I.3.1, il vient: $^{40}\text{K} \xrightarrow{\beta^-} ^{40}\text{Ca}$. L'équation qui décrit la composition isotopique de l'élément fils présent à un instant t est fonction du temps, de la quantité d'élément père présente à l'instant t , des constantes de désintégration et de la composition initiale du Sr ou du Ca contenue dans la roche ou le minéral au moment de la fermeture du système. Ces équations de désintégration ont été normées par rapport à un isotope stable, non radiogénique, ^{86}Sr dans le cas du Rb-Sr et ^{42}Ca ou ^{44}Ca dans le cas du K-Ca. Pour les deux systèmes considérés, les équations s'écrivent:

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_t = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_0 + \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} \right)_t \cdot (e^{\lambda_{Rb}t} - 1) \quad (\text{I.3.1})$$

$$\left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^i\text{Ca}} \right)_t = \left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^i\text{Ca}} \right)_0 + \frac{\lambda_{\beta}}{\lambda_{\varepsilon} + \lambda_{\beta}} \cdot \left(\frac{^{40}\text{K}}{^i\text{Ca}} \right)_t \cdot (e^{(\lambda_{\beta} + \lambda_{\varepsilon})t} - 1) \quad \text{avec } i = 42 \text{ ou } 44 \quad (\text{I.3.2})$$

Il existe donc une relation linéaire du type $y = b+ax$ entre les différents rapports isotopiques. La pente "a" vaut $e^{\lambda_{Rb}t} - 1$ dans le cas du système Rb-Sr et $\frac{\lambda_{\beta}}{\lambda_{\varepsilon} + \lambda_{\beta}} \cdot (e^{(\lambda_{\beta} + \lambda_{\varepsilon})t} - 1)$ dans le cas du système K-Ca. Ainsi, la mesure de rapports isotopiques de différents échantillons ou de différents minéraux d'une même roche peut être reportée dans un diagramme isochrone afin de déterminer l'âge du système (Figure I.3.2). Les différentes compositions isotopiques s'aligneront suivant une droite de pente notée "a",

proportionnelle à l'âge du système, avec une ordonnée à l'origine notée "b" correspondant au rapport isotopique du système lors de sa fermeture. Cet âge n'a de signification géologique que pour des minéraux ou des roches totales cogénétiques (i.e. qui ont même âge et même origine, et donc même composition isotopique lors de la fermeture du système) qui ont évolué en système clos depuis leur formation. En effet, si ces conditions ne sont pas respectées, une droite dans un diagramme isochrone représente un mélange entre différents composants.

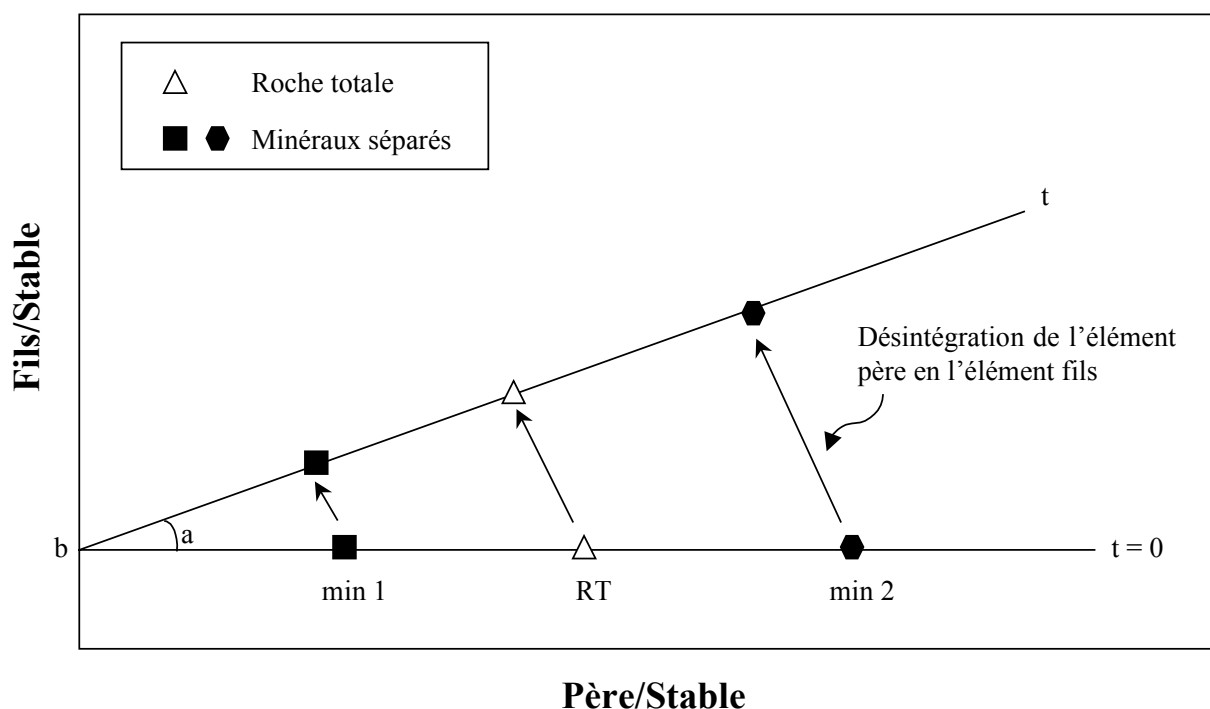


Figure I.3.2: Diagramme isochrone. Au départ, les minéraux sont cogénétiques; ils ont cristallisé au même temps $t = 0$, avec la même composition isotopique en Fils/Stable (notée "b"). Par contre ils n'intègrent pas de la même façon les éléments Rb et Sr ni K et Ca et les rapports Père/Stable varient d'un échantillon à l'autre. Ceci explique l'étalement des points le long de l'axe des abscisses. A la fermeture du système se produit la décroissance du Rb en Sr et d'une partie du K en Ca. (le rapport isotopique du fils croît alors que celui du père décroît suivant une pente de -1 pour le Sr car un atome de père se désintègre en un atome de fils et avec une pente de $-\lambda_{\beta} / (\lambda_{\epsilon} + \lambda_{\beta})$ pour le Ca car seule une fraction du K se désintègre en Ca). L'alignement des points au temps t donne, en l'absence de perturbation ultérieure, l'âge du système depuis sa fermeture grâce à sa pente "a" et sa composition isotopique initiale "b".

1.3.3.3 Applications de ces systèmes

La désintégration radioactive de ^{87}Rb en ^{87}Sr est à la base de la méthode de datation Rb-Sr couramment utilisée pour déterminer l'âge de cristallisation de roches et de minéraux. Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est également employé depuis de nombreuses années en géologie comme traceur de sources ou de mobilité d'éléments (p. ex. Faure, 1986), et depuis quelques années, comme traceur environnemental (p. ex. Åberg, 1995). La signature isotopique du Sr dissous peut en effet être directement reliée aux caractéristiques isotopiques du bassin drainé puisque les réactions physiques, chimiques ou biologiques ne fractionnent pas les isotopes du Sr du fait de leur masse élevée (p. ex. Graustein, 1989; Blum et al., 1994).

Le système de datation K-Ca pourrait, pour sa part, constituer une méthode de datation complémentaire des méthodes usuelles K-Ar, Rb-Sr, U-Pb (Heumann et al., 1977a; Heumann et al., 1979; Marshall et DePaolo, 1982; Marshall et al., 1986; Marshall et DePaolo, 1989; Nelson et McCulloch, 1989; Shih et al., 1994; Fletcher et al., 1997a; Nägler et Villa, 2000). Il est toutefois plus aisé de mesurer l'argon radiogénique que le calcium radiogénique. A la différence de l'argon, le calcium est un élément majeur et, de plus, l'isotope ^{40}Ca est l'isotope principal du calcium. La contribution du ^{40}Ca radiogénique est ainsi généralement mal identifiée.

Le principe de datation K-Ca est de ce fait principalement réservé aux minéraux riches en K (silicates) et âgés de plus de quelques millions d'années afin que la décroissance radioactive du K soit significative (Nägler et Villa, 2000). Ces derniers auteurs ont ainsi étudié une muscovite et une sanidine contenant 30 et 55 % de ^{40}Ca radiogénique respectivement.

L'enrichissement en ^{40}Ca des roches et des minéraux terrestres peut aller de l' ϵ (10^{-4} unités) jusqu'à plusieurs centaines de % par u.m.a pour les muscovites (Figure I.3.3; Heumann et al., 1977a; Heumann et al., 1979; Marshall et DePaolo, 1982; Marshall et al., 1986; Marshall et DePaolo, 1989; Nelson et McCulloch, 1989; Shih et al., 1994; Fletcher et al., 1997a; Nägler et Villa, 2000).

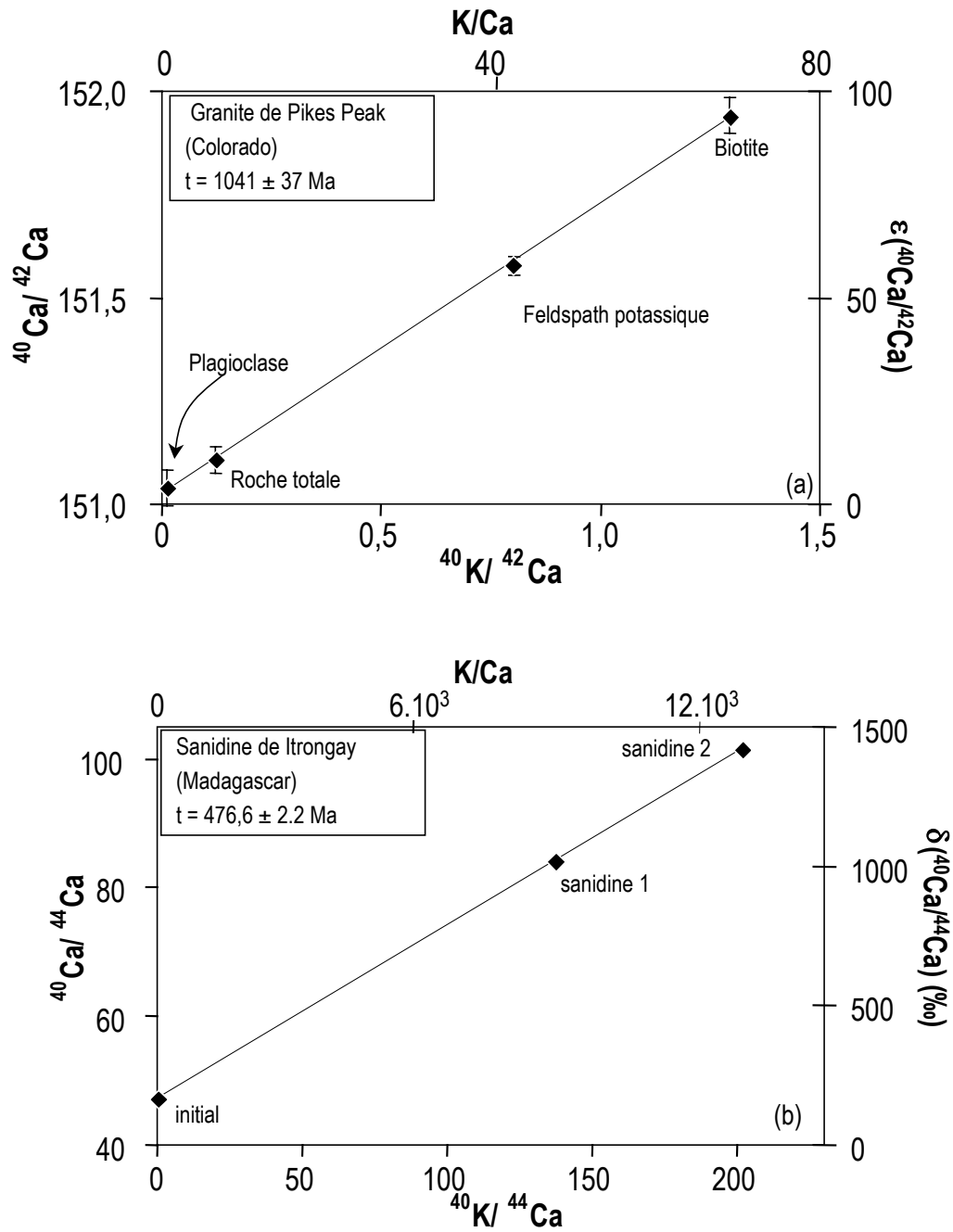


Figure I.3.3: Variation isotopique du Ca liée à la décroissance du K d'après (a) Marshall et DePaolo (1982)¹ et (b) Nägler et Villa (2000)².

Ces auteurs ont notamment montré que cette méthode de datation est généralement en accord avec d'autres systèmes isotopiques tels que K-Ar ou Rb-Sr. Les âges différents obtenus par les méthodes K-Ar et K-Ca ont été expliqués par un effet de perte diffusive d'Ar radiogénique (Marshall et al., 1986; Nägler et Villa, 2000). La méthode de datation K-Ca peut également servir de géochronomètre précis des roches ignées ou métamorphiques, voire

¹ $\epsilon(^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}) = [(^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{échantillon}} / (^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{manteau}} - 1] \cdot 10^4$

² $\delta(^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}) = [(^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_{\text{échantillon}} / (^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_{\text{fluorite}} - 1] \cdot 10^3$

des roches sédimentaires lorsqu'elles contiennent des minéraux authigènes riches en K (Marshall et DePaolo, 1982).

Ce système peut aussi permettre de tracer l'origine des roches ignées. Ainsi, Marshall et DePaolo (1989) ont mesuré la composition isotopique en calcium de jeunes roches granitiques dont les signatures en Sr et en Nd indiquent qu'elles proviennent de la fusion de la croûte. Il ressort de leur étude que les magmas d'arcs insulaires et les granitoïdes de marges continentales sont issus d'un même magma, intermédiaire entre les magmas donnant naissance à la croûte continentale et ceux donnant naissance aux MORB (Figure I.3.4; Marshall et DePaolo, 1989).

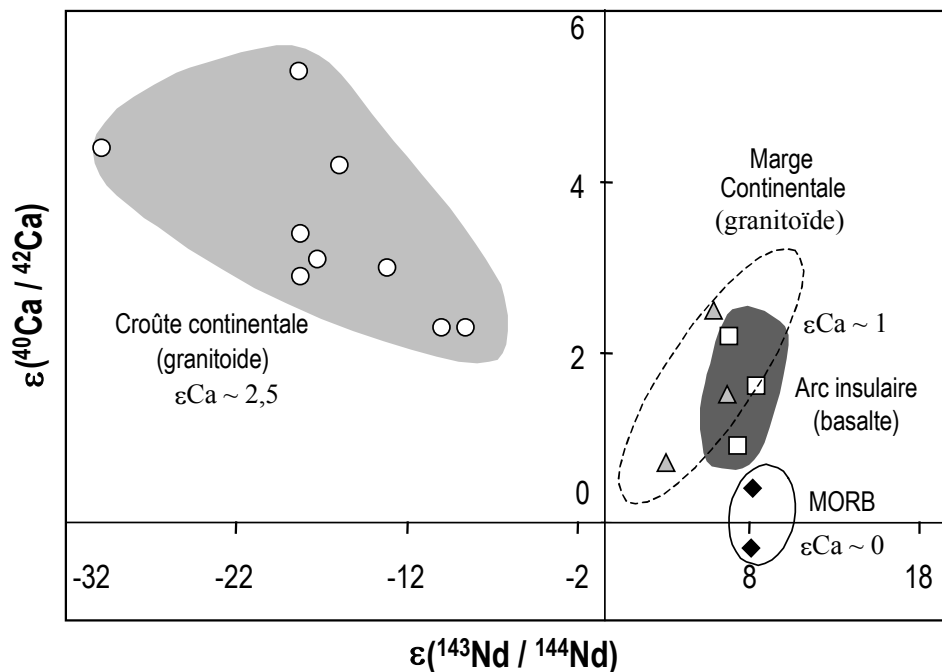


Figure I.3.4: Variabilité isotopique en Ca^3 et Nd de roches ignées (d'après Marshall et DePaolo, 1989).

Ce phénomène de décroissance du K en Ca est pourtant limité aux échantillons âgés riches en K (Nägler et Villa, 2000). La datation isotopique, de même que le traçage des processus magmatiques ne constituent donc pas les principales applications des isotopes du Ca et ne seront plus discutées ultérieurement. Contrairement aux isotopes du Sr, les réactions physiques, chimiques et biologiques fractionnent les isotopes du Ca (Russell et al., 1978; Skulan et al., 1997; Zhu et MacDougall, 1998; Skulan et DePaolo, 1999; Nägler et al., 2000; De La Rocha et DePaolo, 2000). La possibilité de fractionnement des isotopes du Ca est principalement liée à la grande différence de masse entre les isotopes stables du Ca.

³ $\varepsilon(^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}) = [(^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{échantillon}} / (^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{manteau}} - 1] \cdot 10^4$

I.3.4 Anomalies isotopiques du calcium dans les météorites

Une autre application des isotopes du Ca est la mesure d'anomalies isotopiques dans les météorites. La détection de telles anomalies prouve en effet l'existence de matériel qui a échappé au mélange au sein de la nébuleuse solaire primitive (p. ex. Lee, 1988; Ireland, 1990). Cameron (1979) a suggéré la coproduction de ^{48}Ca et de ^{50}Ti lors de processus de nucléosynthèse, l'abondance et la magnitude de l'enrichissement en ^{48}Ca n'étant alors que spéculatifs. Si les processus de nucléosynthèse sont en cause, les anomalies de ^{48}Ca et de ^{50}Ti devraient être liées. Même si ces deux isotopes peuvent avoir été produits par les mêmes processus, ils n'ont pas nécessairement évolué identiquement. Le ^{50}Ti , qui est plus réfractaire que le Ca, peut ainsi avoir échappé au mélange avec le Ti "normal". Le ^{48}Ca , qui est pour sa part plus volatile que le Ti, peut avoir été affecté par les processus de vaporisation et de recondensation. Il y aurait ainsi eu rééquilibrage avec le Ca "normal".

Lee et al. (1978; 1979) ont montré qu'il existait des effets isotopiques non linéaires dans des inclusions réfractaires de météorites. Les météorites présentant de telles anomalies sont peu nombreuses et sont appelées la famille des FUN, Fractionation and Unknown non linear Nuclear effect (Niederer et Papanastassiou, 1979; 1984). Des excès en ^{50}Ti et ^{48}Ca ont principalement été observés dans des inclusions riches en calcium et en aluminium (CAIs) de météorites carbonatées (Niederer et al., 1980; 1981). Les minéraux constitutifs de ces CAIs sont en effet les premiers solides qui sont sensés condenser à partir d'un gaz chaud de composition solaire en cours de refroidissement (p. ex Grossman, 1972). Ces échantillons auraient été les moins rééquilibrés avec du Ca "normal" (Jungck et al., 1984). Dans ces inclusions, un enrichissement allant jusqu'à 6 $\epsilon(^{48}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})$ unités a par ailleurs été mesuré par Jungck et al. (1984). Plus récemment, Russell et al. (1998) et Sahijpal et al. (2000) ont également mis en évidence un excès de ^{48}Ca et de ^{50}Ti dans des CAIs.

Ces effets sont pourtant faibles comparés à ceux liés au fractionnement de masse qui se produit dans les inclusions riches en Ca et Al de météorites et ne seront pas davantage discutés. Les effets de fractionnement de Ca et de Mg des CAIs sont en effet communs et attribués à des effets cinétiques qui impliquent la production des inclusions par des séquences complexes de condensation, vaporisation et recondensation (Niederer et Papanastassiou, 1984).

Après ces rappels d'application des isotopes du Ca pour la datation, le traçage de processus magmatiques ou la détection d'anomalies isotopiques dans les météorites, nous traiterons, à présent, les phénomènes de fractionnement dans les processus de surface.

I.4 LE FRACTIONNEMENT DE MASSE DES ISOTOPES DU CALCIUM

Cette partie consiste en une synthèse bibliographique des différents travaux traitant des isotopes du Ca dans les phénomènes de surface et publiés à ce jour. La notation $\delta^{44}\text{Ca}$ définie comme suit:

$$\delta^{44}\text{Ca} = \left\{ \left(\frac{^{44}\text{Ca}}{^{40}\text{Ca}} \right)_{\text{echantillon}} / \left(\frac{^{44}\text{Ca}}{^{40}\text{Ca}} \right)_{\text{standard}} - 1 \right\} \cdot 10^3 \quad (\text{I.4.1})$$

a été utilisée pour exprimer les compositions isotopiques en Ca des différentes études. Le seul échantillon commun à toutes ces études, l'eau de mer, a été pris comme standard pour comparer directement entre elles les différentes compositions isotopiques en Ca publiées à ce jour.

I.4.1 Expression des variations isotopiques du calcium

Les variations isotopiques du Ca sont reportées en notation delta (δ), relative à un standard, et exprimées en pour mille (‰), suivant en cela les recommandations de la commission des poids atomiques et des abondances isotopiques. Un débat concernant la façon de reporter les rapports isotopiques existe cependant entre les différents laboratoires mesurant ces isotopes. Certains auteurs proposent d'utiliser uniquement le rapport $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ou $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ (Tableau I.4.1), en inscrivant l'isotope lourd tantôt au numérateur, tantôt au dénominateur. Par analogie avec la notation delta d'autres systèmes isotopiques, l'isotope léger a, dans la majeure partie des études, été placé au dénominateur. Quelle que soit la notation qui a été retenue, il est aisé de passer de l'une à l'autre puisque $\delta(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}) \approx -\delta(^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})$.

Tableau I.4.1: Synthèse des rapports isotopiques du Ca étudiés dans différents travaux antérieurs.

Rapport isotopique	$^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$	$^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$	$^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$
Etude	Platzner et Degani (1990) Skulan et al. (1997) Zhu et MacDougall (1998) Skulan et DePaolo (1999) Nägler et al. (2000) De La Rocha et DePaolo (2000) Heuser et al. (2002)	Halicz et al. (1999)	Russell et al. (1978)

Les laboratoires qui développent la mesure des isotopes du Ca par MC-ICP-MS proposent de ne plus mesurer l'isotope ^{40}Ca puisqu'il peut être affecté par la décroissance du ^{40}K (c. f. discussions informelles au cours de la 12^e conférence de la Goldschmidt, à Davos et au cours de la EGS-AGU-EUG joint assembly, à Nice). Ils ajoutent de plus une confusion dans la

notation des rapports isotopiques puisqu'ils écrivent $\delta^{44}\text{Ca}$ pour le rapport $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ (Halicz et al., 1999) alors que d'autres auteurs utilisaient déjà cette notation pour le rapport $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ (Platzner et Degani, 1990; Shulan et al., 1997; Zhu et MacDougall, 1998; Skulan et DePaolo, 1999).

Il est pourtant intéressant de combiner les deux rapports isotopiques $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ et $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ pour exprimer les rapports isotopiques des isotopes du Ca, puisqu'ils ne fournissent pas la même information. En effet, le rapport isotopique $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ peut donner des informations sur les phénomènes de fractionnement se produisant au cours de phénomènes biologiques et physico-chimiques, mais il peut aussi renseigner sur un possible excès en ^{40}Ca provenant de la décroissance β^- du ^{40}K . Le rapport $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$, pour sa part, informe uniquement sur les phénomènes de fractionnement. Il faut par ailleurs noter que la plupart des laboratoires qui utilisent des MC-ICP-MS ne peuvent pas mesurer l'isotope ^{40}Ca en raison d'interférences avec l'isotope ^{40}Ar sur la masse 40, ce qui les prive d'une partie de l'information que les isotopes du calcium sont susceptibles de fournir. Ceci peut expliquer pourquoi ils ne tiennent pas à ce que les laboratoires qui utilisent un TIMS continuent de mesurer cet isotope. Des développements récents proposent d'utiliser une technique de "cool plasma" consistant à réduire l'énergie du plasma de 1250 à 400 Watts. Ceci permettrait de mesurer l'ensemble des isotopes du Ca, y compris le ^{40}Ca , mais n'est qu'en phase de mise au point (Fietzke et al., 2003).

I.4.2 Comparaison des variations des isotopes du calcium à celles d'autres isotopes stables

La géochimie des isotopes stables s'est longtemps cantonnée à l'étude des 5 éléments que sont H, C, N, O et S. Ceci est notamment dû à des problèmes analytiques. Depuis une quinzaine d'années, l'étude du fractionnement isotopique d'autres éléments, tels que Li, B, s'est également développée. Ces derniers éléments, contrairement aux précédents, ne forment pas d'espèces gazeuses analysables par un spectromètre de masse à source gazeuse. Avant les développements analytiques des années 80, le fractionnement de masse produit par les spectromètres de masse à thermo-ionisation était supérieur au fractionnement naturel. Le développement de nouvelles techniques de mesure au cours de ces dernières années (TIMS plus performants, MC-ICPMS avec source plasma ou à ablation laser...) a permis de lancer de nouvelles études sur d'autres isotopes tels que Mg, Si. Des fractionnements naturels ont ainsi pu être mesurés pour des isotopes lourds: des métaux de transition comme Fe, Cu, Zn, voire même

pour le Tl, l'élément le plus lourd pour lequel un fractionnement a été détecté. A ce jour, les nouvelles méthodes de mesure par MC-ICP-MS n'ont pourtant guère amélioré la reproductibilité des isotopes du Ca. Des interférences isobariques avec l'isotope $^{40}\text{Ar}^+$ sur la masse 40 et $^{17}\text{C}^{16}\text{O}^+$ sur la masse 44 au cours de la mesure en sont la principale cause. En conséquence, comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe précédent, cette technique ne permet pas de mesurer l'isotope ^{40}Ca . Un biais en masse allant jusqu'à 5 % par u.m.a est par ailleurs induit par la discrimination de masse instrumentale (Halicz et al., 1999). L'amplitude maximale de fractionnement présentement mesurée pour les mesures isotopiques des éléments cités auparavant ainsi que la reproductibilité externe moyenne 2σ ont été présentées dans le Tableau I.4.2.

Tableau I.4.2: Amplitude du fractionnement isotopique pour différents éléments naturels.

Elément	Z	Famille	Isotopes	Rapport considéré ¹	δ (‰.amu ⁻¹) ²	$\Delta m/m$ (%) ³	Références ⁴
H	1	Alcalins	^1H , ^2D	D/H	$400 \pm 0,5$	50	a, b, c
Li	3	Alcalins	^6Li , ^7Li	$^6\text{Li}/^7\text{Li}$	54 ± 2	14,27	d, e, f
B	5	13	^{10}B , ^{11}B	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	220 ± 10	9,05	g, h, i, j
C	6	14	^{12}C , ^{13}C	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$120 \pm 0,1$	7,72	a, b, c
N	7	15	^{14}N , ^{15}N	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	$200 \pm 0,2$	7,12	a, b, c
O	8	16	^{16}O , ^{17}O , ^{18}O	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	$50 \pm 0,1$	11,14	a, b, c
Mg	12	Alcalino-terreux	^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{26}Mg	$^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	$9 \pm 0,06$	7,69	k, l, m
Si	14	14	^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si	$^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$	$13 \pm 0,05$	6,66	a, l, n, o
S	16	16	^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	$75 \pm 0,1$	11,10	a, b, c
Ca	20	Alcalino-terreux	^{40}Ca , ^{42}Ca , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{46}Ca , ^{48}Ca	$^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$	$1,25 \pm 0,05$	16,66	p, q, r, s
Fe	26	Métaux de transition	^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{58}Fe	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	$48 \pm 0,02$	6,89	l, t, u, v
Cu	29	Métaux de transition	^{63}Cu , ^{65}Cu	$^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$	$1,86 \pm 0,02$	3,08	v, w, x
Zn	30	Métaux de transition	^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn , ^{70}Zn	$^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$	$0,05 \pm 0,02$	8,58	w
Tl	81	13	^{203}Tl , ^{205}Tl	$^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$	$1,12 \pm 0,03$	0,98	y, z

¹ Rapport isotopique étudié dans la plupart des travaux² Amplitude du fractionnement, erreur 2σ ³ Différence relative de masse entre l'isotope le plus lourd et le plus léger de l'élément considéré⁴ Références (liste non exhaustive): a: Hoefs (1987), b: White (2001), c: Stosch (2002), d: Huh et al. (1998c), e: Huh et al. (2001), f: Chan et al. (1999), g: Lécuyer et al. (2002), h: Chaussidon et Robert (1998), i: Barth (1993), j: Gäbler et Bahr (1999), k: Young et al. (2002), l: Alexander et al. (2002), m: Galy et al. (2002), n: De La Rocha et al. (1997), o: De La Rocha et al. (2000), p: Russell et al. (1978), q: Skulan et al. (1997), r: Zhu et MacDougall (1998), s: Skulan et DePaolo (1999), t: Beard et Johnson (1999), u: Skulan et al. (2002), v: Zhu et al. (2002), w: Maréchal et al. (1999), x: Zhu et al. (2000), y: Rehkämper et al. (2002), z: Rehkämper et Halliday (1999).

L'amplitude du fractionnement dépend non seulement de la différence de masse entre les isotopes considérés mais également de la masse de l'isotope lui-même. Ceci signifie que le fractionnement entre ^{17}O et ^{16}O ou entre ^{18}O et ^{17}O est de moitié moins important qu'entre ^{18}O et ^{16}O . La plus grande différence relative de masse est observée pour les isotopes de l'H. Ce sont d'ailleurs ces isotopes qui présentent la plus grande amplitude de fractionnement naturel. Il ressort notamment du Tableau I.4.2 que l'amplitude du fractionnement n'est pas uniquement fonction de la différence relative de masse entre l'isotope le plus lourd et le plus léger. Le Ca présente ainsi la deuxième plus importante différence relative de masse entre ses différents isotopes, mais l'une des plus faibles amplitudes de fractionnement naturel. D'autres facteurs tels que l'existence de liaisons covalentes, la présence de l'élément sous différents degrés d'oxydation, le fait de former une grande variété de composés ou encore de se trouver dans différents environnements cristallographiques entrent également en compte et influencent l'amplitude du fractionnement (White, 2001). Tout ceci n'est pas le cas pour le Ca qui ne se trouve dans la nature que sous un seul degré d'oxydation et ne forme qu'un nombre limité de composants. Ceci explique la faible amplitude de variation mesurée à ce jour pour cet élément.

Les applications des isotopes stables sont nombreuses. On peut notamment citer la géothermométrie, la paléoclimatologie, le traçage de processus géologiques, l'identification de processus tel que la condensation de Rayleigh dans le système hydrologique ou le fractionnement biologique (Hoefs, 1987; White, 2001; Stosch, 2002).

I.4.3 Variabilité des isotopes du calcium dans les réservoirs géologiques

I.4.3.1 Les roches

L'ensemble des mesures d'isotopes du Ca sur des échantillons rocheux abiotiques actuellement publiées est présenté dans le Tableau I.4.3. L'amplitude totale de variation de la composition isotopique du calcium est relativement faible pour les roches: 1,9 ‰ $\delta^{44}\text{Ca}$. La plus faible variabilité est enregistrée pour les MORB, les OIB et les roches ignées continentales: de -0,3 à -0,6 ‰ $\delta^{44}\text{Ca}$. L'intensité du fractionnement est d'ailleurs comparable pour ces différents types de roches. Pour les MORB, cette faible variation n'est guère étonnante puisque le rapport K/Ca du manteau, de l'ordre de 0,01, est très faible. Les études antérieures portant sur les méthodes de datation K-Ca font état d'un rapport $^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ presque constant dans le manteau au cours du temps: la variation serait de 0,001 % en 4,6 Ga

(Marshall et al., 1986; Marshall et DePaolo, 1989). La variabilité en $\delta^{44}\text{Ca}$ de ces échantillons ne peut donc pas s'expliquer par un apport de ^{40}Ca radiogénique.

Un échantillon de tholéiite de l'Atlantique avec une composition isotopique en $\delta^{44}\text{Ca}$ de $-0,3 \pm 0,1 \text{ ‰}$ a également été mesuré par Russell et al. (1978). Le pourcentage de la fraction récupérée au cours de la chimie n'a cependant pas été précisé par les auteurs. S'il n'est pas égal à 100 %, cela peut induire un fractionnement de la composition isotopique en Ca (c.f. deuxième partie). Dans le doute, cette valeur n'a pas été prise en compte dans ce chapitre. Une étude complémentaire serait nécessaire pour expliquer la légère variabilité observée sur les mesures d'échantillons de MORB et pour vérifier si un fractionnement géochimique peut résulter d'une interaction eau-roche avec l'eau de mer au cours de l'altération hydrothermale.

Les valeurs mesurées sur les autres roches ignées terrestres permettent pour leur part de faire la distinction entre deux échantillons d'OIB tels que les basaltes alcalins et tholéitiques et entre une dacite de Unzen issue de la coulée de 1994 et un plagioclase d'une dacite du Mont Shasta. L'échantillon d'eucrite d'Ibitira, analysé par Russell et al. (1978) afin de comparer les valeurs des météorites avec les roches ignées lunaires et terrestres recoupe ces dernières valeurs en prenant en compte les barres d'erreur.

La calcite mesurée par Russell et al. (1978), d'origine non marine, présente pourtant des valeurs proches de celles de l'eau de mer. Cette valeur est différente de celle d'une thénolite, carbonate de calcium amorphe précipité à partir de l'eau de mer du lac Mono, en Californie, comme conséquence du prélèvement de CO_2 par les micro-organismes. L'eau de ce lac n'a en revanche pas été analysée. Les valeurs des différents échantillons de craie analysés se recoupent aux barres d'erreur près. La différence de valeur mesurée entre les limons à carbonates de l'Holocène et du Miocène ne permet pas non plus de conclure par rapport aux mécanismes à l'origine de ce fractionnement. Les différents échantillons de concrétions carbonatées ont des valeurs identiques en $\delta^{44}\text{Ca}$ en prenant en compte les barres d'erreur mais elles sont différentes de celles de deux calcrètes, également identiques entre elles. Les deux échantillons de gypse ne montrent pas de variation significative en Ca accompagnant la forte variabilité en isotopes du soufre ($62 \text{ ‰ } \delta^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ entre les deux échantillons) associée à la réduction des sulfates tels que le constatent Russell et al. (1978). Les variabilités d'intensité et d'amplitude du fractionnement sont par ailleurs comparables entre les roches extra-terrestres et les roches sédimentaires abiotiques terrestres.

Tableau I.4.3: Valeurs de $\delta^{44}\text{Ca}$ d'échantillons rocheux abiotiques.*

N°	Description	$\delta^{44}\text{Ca}$	$2 \sigma_{\text{mean}}$	Référence
Roches extra-terrestres				
Abee-1B	Météorite (chondrite)	-1,40	1,00	Russell et al. (1978)
Abee-2A TR	Météorite: roche totale	-0,70	0,20	"
Abee-2B H2	Météorite: lessivage	-0,90	0,10	"
Norton County (aubrite)	Météorite: enstatite (achondrite)	-1,80	0,10	"
Havero (ureilite)	Météorite	-0,20	0,10	"
Ibitira (eucrite)	"	-0,70	0,20	"
15021-C résidu	Echantillon lunaire: sol	-1,50	0,20	"
MORB				
IO-14	MORB (Ocean Indien)	-1,08	0,19	Skulan et al. (1997)
IO-38	MORB (Ocean Indien)	-1,15	0,10	"
PROTEA D8	MORB (Pacifique Est)	-0,69	0,21	Zhu et MacDougall (1998)
D27-3	MORB (Atlantique Sud)	-0,59	0,17	"
D12-29	MORB (Atlantique Sud)	-0,54	0,26	"
OIB				
HSDP-R452	Basalte tholéitique (Mauna Kea)	-1,08	0,12	Skulan et al. (1997)
HSDP-R160	Basalte alcalin (Mauna Kea)	-0,58	0,25	"
Roches ignées continentales				
92-12-99	Dacite (eruption 1992, Unzen)	-1,07	0,22	Skulan et al. (1997)
94-02-05	Dacite (eruption 1994, Unzen)	-0,90	0,08	"
76DSH-8	Dacite (Black Butte, Shasta)	-0,80	0,24	"
76DSH-8	Dacite (Hornblende, Shasta)	-1,03	0,21	"
76DSH-9	Dacite (Plagioclase, Shasta)	-1,19	0,06	"
92DLV-113	Rhyolite (Wilson Butte, Inyo)	-0,83	0,20	"
Roches métamorphiques				
-	fluorite	-1,10	0,20	Russell et al. (1978)
Carrare	Marbre	-0,38	0,12	Halicz et al. (1999)
Spar	Calcite	-0,72	0,06	"
Roches sédimentaires abiotiques				
-	calcite	-0,20	0,10	Russell et al. (1978)
-	thénolite-B	-1,70	0,20	"
-	gypse-1	-1,50	0,20	"
-	gypse-2	-2,10	0,30	"
DSDP-522	craie (Eocène)	-1,04	0,21	Skulan et al. (1997)
BGC-154.1	craie (Jurassique, Scaglia Rossa, Italie)	-1,04	0,26	"
BGC-156	"	-0,83	0,08	"
-	Craie (Jurassique)	-0,58	0,40	Halicz et al. (1999)
DSDP-590B	limon à carbonate (Holocène)	-0,86	0,14	Skulan et al. (1997)
DSDP-400A	limon à carbonate (Miocène)	-1,29	0,15	Skulan et al. (1997)
2-8-E3	concrétion carbonatée (Israël)	-1,38	0,36	Halicz et al. (1999)
2-8-G	"	-1,54	0,38	"
2-8-J	"	-1,80	0,18	"
SA 310	calcrete (Israël)	-1,00	0,22	"
SA 495	"	-0,90	0,36	"

* les valeurs en $\delta^{44}\text{Ca}$ ont été normalisées par rapport à la composition isotopique en Ca de l'eau de mer de l'étude considérée.

Il n'est pas aisé d'interpréter les résultats d'analyse de $\delta^{44}\text{Ca}$ des roches car les valeurs disponibles ont davantage été mesurées pour quantifier l'intensité du fractionnement des isotopes du calcium dans ce type de matériel que pour déterminer ou comprendre leurs

variations au sein d'un type particulier de roches. Des études complémentaires sont nécessaires pour interpréter la variabilité mesurée par les différents auteurs, certes faible, mais pourtant réelle.

1.4.3.2 Les eaux

Zhu et MacDougall (1998) ont analysé la composition isotopique en calcium de sept grands fleuves (Amazone, Orénoque, Yangtze, quatre rivières majeures de Sibérie) et de cinq affluents (un affluent de l'Orénoque, quatre affluents du Gange). Ces valeurs sont présentées dans le Tableau I.4.4. Seuls l'Orénoque, le Yangtze, la Yana et la Kolyma ont été prélevés plus ou moins proches de leur embouchure (Palmer et Edmond, 1992; Edmond et al., 1996; Ming-hui et al., 1982; Huh et al., 1998a; Huh et al., 1998b). Zhu et MacDougall (1998) ont montré que les affluents situés à la source du Gange avaient un $\delta^{44}\text{Ca}$ inférieur à celui des autres fleuves (Figure I.4.1). Aucune différence de $\delta^{44}\text{Ca}$ n'est en revanche observée entre l'Orénoque prélevé proche de son embouchure et un de ses affluents. Cette observation ne peut toutefois pas être généralisée aux autres fleuves sans étude complémentaire.

Tableau I.4.4: *Composition isotopique en calcium de huit grands fleuves et de leurs affluents (d'après Zhu et MacDougall, 1998).*

Echantillon	N°	Prélèvement	$\delta^{44}\text{Ca}$	$2 \sigma_{\text{mean}}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Amazone	S302	Fleuve	-1,33	0,06	0,7086
Yangtze	C40	"	-0,63	0,07	0,7109
Lena	UL102	"	-1,19	0,09	-
Aldan	UL101	"	-0,98	0,09	-
Yana	YN101	"	-1,18	0,17	-
Kolyma	KY120	"	-0,88	0,22	-
Orénoque	OR451	"	-1,17	0,16	0,7182
"	OR750	Affluent	-1,14	0,06	0,7098
Gange	GB9	"	-1,71	0,23	0,7902
"	GB13	"	-1,33	0,14	0,7667
"	GB18	"	-1,68	0,05	0,7714
"	GB20	"	-1,49	0,19	0,7986

Par analogie avec le système isotopique du Sr, Zhu et MacDougall (1998) suggèrent que les affluents du Gange (très riches en Sr radiogéniques) se trouvent à une extrémité du spectre des valeurs des apports isotopiques en Ca, proches du pôle le plus radiogénique. Ces valeurs isotopiques en Sr élevées proviennent de l'altération intense de granites précambriens et de gneiss enrichis en Sr radiogénique (Krishnaswami et al., 1992). Elles correspondraient, selon Zhu et MacDougall (1998) à la limite inférieure de la valeur des apports en $\delta^{44}\text{Ca}$ ($\delta^{44}\text{Ca} = -1,55 \pm 0,18 \text{ ‰}$, $n = 4$). Les apports moyens des autres fleuves

Toutefois, même si le Gange a un $\delta^{44}\text{Ca}$ fortement négatif (potentiellement attribuable à la nature radiogénique du calcium), il n'y a pas de corrélation avec $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Figure I.4.2). Ce constat amène les auteurs à proposer des valeurs constantes en Sr mais variables en Ca des dépôts carbonatés. Ceci semble confirmé par la mesure de carbonates de l'Holocène qui ont enregistré le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer actuelle mais dont les compositions isotopiques en Ca en sont différentes (Tableau I.4.5).

Tableau I.4.5: *Composition isotopique en calcium de carbonates marins biogéniques de l'Holocène.**

N° échantillon	Description	$\delta^{44}\text{Ca}$	$2\sigma_{\text{mean}}$	Référence
ODP 806B	Limon à coccolithes du Pacifique	-2,61	0,11	Zhu et MacDougall (1998)
P6408-1	Limon à coccolithes des Caraïbes	-2,21	0,09	"
INMD 059Bx	Limon à coccolithes de l'Atlantique	-2,64	0,07	"
INMD 067Bx	Limon à coccolithes de l'Atlantique	-1,88	0,23	"
-	Coccolithophorid	0,12	0,2	De La Rocha et DePaolo (2000)
INMD 113Bx	Limon à carbonate de l'Atlantique *	-1,93	0,06	Zhu et MacDougall (1998)
INMD 038P	Limon à carbonate de l'Atlantique *	-1,93	0,13	"
IVA1b	Corail tropical	-1,84	0,22	"
Pocillopora	Corail (Mer rouge)	-0,68	0,04	Halicz et al. (1999)
Acropora	"	-0,72	0,22	"

* les valeurs en $\delta^{44}\text{Ca}$ ont été normalisées par rapport à la composition isotopique en Ca de l'eau de mer de l'étude considérée.

* contient une quantité significative de foraminifères

Ces carbonates contiennent cependant une quantité relativement importante d'organismes à squelette carbonaté (coccolithes, foraminifères, coraux). On peut donc également supposer que la composition isotopique du calcium reflète la valeur non pas du carbonate qui a précipité à partir de l'eau de mer mais du contenu biologique de ce carbonate. Ce dernier présente en effet des valeurs très différentes, qui peuvent être liées à la température ou à des processus liés à la biologie (c. f paragraphe suivant). Une étude de détail sur les processus qui fractionnent les isotopes du Ca dans les eaux de rivière semble requise.

1.4.3.3 Les échantillons biologiques et les plantes

Russell et al. (1978), puis Skulan et al. (1997) et Skulan et DePaolo (1999) ont étudié la composition isotopique en Ca de différents éléments constitutifs d'animaux terrestres et marins (os, sang, muscle, plume, coquille...) ainsi que la source de calcium provenant de leur régime alimentaire. Les valeurs en $\delta^{44}\text{Ca}$ de ces différents échantillons sont présentées dans le Tableau I.4.6. Ces auteurs ont montré qu'il existait des différences de composition isotopique en $\delta^{44}\text{Ca}$ entre les espèces, mais aussi au sein d'une espèce donnée. Exception faite du dinosaure, toutes les autres espèces présentent une différence de composition isotopique entre

jeune et adulte. Pour le cerf, le requin et la tortue, la composition isotopique du jeune est légèrement enrichie en isotope léger par rapport à celle de l'adulte. La tendance est inversée pour le marsouin.

Ces auteurs ont observé jusqu'à 5 ‰ de variation en $\delta^{44}\text{Ca}$ entre différents échantillons biologiques, les deux extrêmes étant obtenus pour un os de puma et un blanc d'œuf. Jusque 4 ‰ de variation ont été obtenus au sein d'un même organisme (entre le blanc d'œuf et l'os de la poule). Il ressort de ces études que les processus biologiques discriminent envers les isotopes lourds et que le fractionnement biologique est le principal générateur de fractionnement isotopique du Ca dans la nature. Ces auteurs remarquent également que le calcium devient isotopiquement plus léger avec le niveau trophique, ceci étant confirmé tant dans l'écosystème marin que dans l'écosystème terrestre.

Le Ca étant le principal constituant des os, ces auteurs ont supposé que $\delta^{44}\text{Ca}$ était plus résistant à l'altération diagénique que les rapports isotopiques d'autres éléments tels que le Sr et le C qui sont connus pour être sensibles à pareille altération (Wang et Cerling, 1993; Nelson et al, 1986). Ces conclusions ont été tirées des mesures de $\delta^{44}\text{Ca}$ d'os de dinosaures qui étaient supérieures aux valeurs de la plupart des échantillons géologiques, ceci pouvant signifier que les os de dinosaures préservent leur composition isotopique en Ca originelle.

En ce qui concerne la distribution des isotopes du Ca dans les tissus des plantes, peu de travaux existent à ce jour. Au vu de la composition isotopique de la luzerne et de la fêtuque, sources de Ca apportées par l'alimentation, il existe soit une variabilité régionale de $\delta^{44}\text{Ca}$ entrant dans la chaîne alimentaire continentale, soit des différences dans les degrés de fractionnement des plantes terrestres (Tableau I.4.6). Ceci reste à être vérifié. Une seule autre étude s'est intéressée au fractionnement des isotopes stables du Ca dans les végétaux: Platzner et Degani (1990) ont étudié des tissus de palmier-dattiers. Les données de cette étude ne sont pourtant pas directement comparables aux autres travaux puisque ces auteurs n'ont mesuré aucun échantillon commun aux autres publications (standard interne: Merck Analar $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Ces derniers auteurs ont tout de même mis en avant que si les rapports isotopiques $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ des feuilles et de la pulpe des dattes sont similaires, ils sont significativement différents de ceux mesurés dans le pollen et les graines. Ces derniers échantillons discriminent en effet envers les isotopes lourds.

Tableau I.4.6: Valeurs de $\delta^{44}\text{Ca}$ d'échantillons biologiques.*

Echantillon	N°	Description	$\delta^{44}\text{Ca}$	$2\sigma_{\text{mean}}$	Référence
Mammifères marins					
Marsouin	A-P710	os complet, non sevré	-2,83	0,13	Skulan et al. (1997)
	PBB	os complet, adulte	-3,22	0,06	"
	A-PAR	os cortical externe, adulte	-3,41	0,26	"
Otarie nordique à fourrure	-	calamar entier (source)	-0,17	0,23	Skulan et DePaolo (1999)
	-	os de sardine (source)	-1,41	0,09	"
	-	os d'anchois (source)	-0,72	0,18	"
	-	<i>Moyenne des sources</i>	-0,77	0,30	"
	-	muscle	-1,61	0,16	"
	-	sang	-1,08	0,17	"
	-	os	-2,03	0,20	"
Organismes marins autre que les mammifères					
Source de Ca	-	eau de mer	0,00	0,04	Skulan et DePaolo (1999)
Mérou	-	muscle	-0,37	0,29	"
	-	os	-1,51	0,05	"
Moule	-	coquille	-0,66	0,15	"
	-	manteau frais	-0,03	0,14	"
	-	manteau 12 h	-0,55	0,19	"
Requin	-	racine de la dent d'une mère	-1,80	0,10	Russell et al. (1978)
	-	racine de la dent d'un fœtus	-2,20	0,20	"
Divers	B-AB	anchois	-1,15	0,17	Skulan et al. (1997)
	C-LP	escargot tropical	-0,72	0,18	"
	-	os d'anchois	-1,35	0,12	Skulan et DePaolo (1999)
	-	os de barracuda	-1,32	0,06	"
	-	dent de manta	-1,02	0,14	"
	-	calamar entier	-0,17	0,23	"
	-	os de sardine	-1,41	0,09	"
	-	coquille de coquillage	-1,30	0,10	Russell et al. (1978)
	-	coquille d'huître	-1,19	0,06	Skulan et DePaolo (1999)
	SFBS	Etoile de mer	-0,79	0,08	Skulan et al. (1997)
Animaux d'eau douce					
Tortue	B-PFY	jeune tortue d'eau douce	-2,19	0,04	Skulan et al. (1997)
	B-PFM	tortue adulte d'eau douce	-2,06	0,06	"
Alligator	A-AF	os cortical	-3,65	0,08	"
Loutre	A-EM	os cortical	-1,78	0,22	"
Herbivores terrestres					
Cerf	A-OJR	os entier, jeune	-3,80	0,06	Skulan et al. (1997)
	A-OAR	os cortical externe, adulte	-3,21	0,11	"
	OWB	os complet, adulte	-3,24	0,24	"
Dinosaure	B-EJM	jeune	-1,83	0,18	"
	B-EAM	os corical d'adulte	-1,71	0,12	"
Escargot	C-DS	escargot tropical terrestre	-2,42	0,17	"
Autruche	B-SCAR	-	-2,21	0,14	"
Cheval	-	Luzerne (source)	-1,41	0,11	Skulan et DePaolo (1999)
	-	Féтуque (source)	-2,03	0,20	"
	-	<i>Moyenne des sources</i>	-1,72	0,30	"
	-	muscle	-1,13	0,16	"
	-	sang	-2,33	0,20	"
	-	os	-2,86	0,40	"
Omnivores et carnivores terrestres					
Poulet	-	alimentation (source)	-1,70	0,19	Skulan et DePaolo (1999)
	-	coquille d'huître (source)	-1,19	0,06	"
	-	<i>Moyenne pondérée des sources</i>	-1,53	0,20	"
	-	jaune d'œuf	-0,95	0,13	"
	-	blanc d'œuf	0,93	0,01	"
	-	coquille d'œuf	-1,64	0,14	"
	-	"	-1,90	0,20	Russell et al. (1978)
	-	os	-3,07	0,16	Skulan et DePaolo (1999)
	-	sang	-2,51	0,17	"
	-	muscle	-1,88	0,16	"
	-	excrement	-2,00	0,10	"
	-	plumes	-1,39	0,05	"
Puma	-	os	-4,00	0,16	"
Chien	A-CAR	chien domestique	-2,67	0,13	Skulan et al. (1997)

* les valeurs en $\delta^{44}\text{Ca}$ ont été normalisées par rapport à la composition isotopique en Ca de l'eau de mer de l'étude considérée.

I.4.4 Applications des isotopes du Ca

I.4.4.1 Les isotopes du Ca en tant qu'indicateurs qualitatifs du bilan minéral dans les organismes vivants

Skulan et al. (1997) furent les premiers à observer une décroissance de $\delta^{44}\text{Ca}$ au cours du niveau trophique (Figure I.4.3). Cette étude constitue une introduction à celle de Skulan et DePaolo (1999) qui ont mesuré les compositions isotopiques en Ca dans des os, coquilles, tissus mous des mêmes organismes, de même que les sources alimentaires de ces animaux. Ils ont notamment montré qu'en général le Ca des os et des coquilles est isotopiquement plus léger (i.e. $\delta^{44}\text{Ca}$ plus faible) que celui des tissus mous (sang, muscle) du même organisme et plus léger que la source de Ca. Les auteurs en ont conclu que le fractionnement isotopique au sein des organismes survenait principalement au cours de la minéralisation, plutôt que lors de l'absorption. Il peut également exister une diffusion passive lors du transport du Ca vers le point de fixation et/ou un effet d'équilibre lors de la précipitation du squelette minéral.

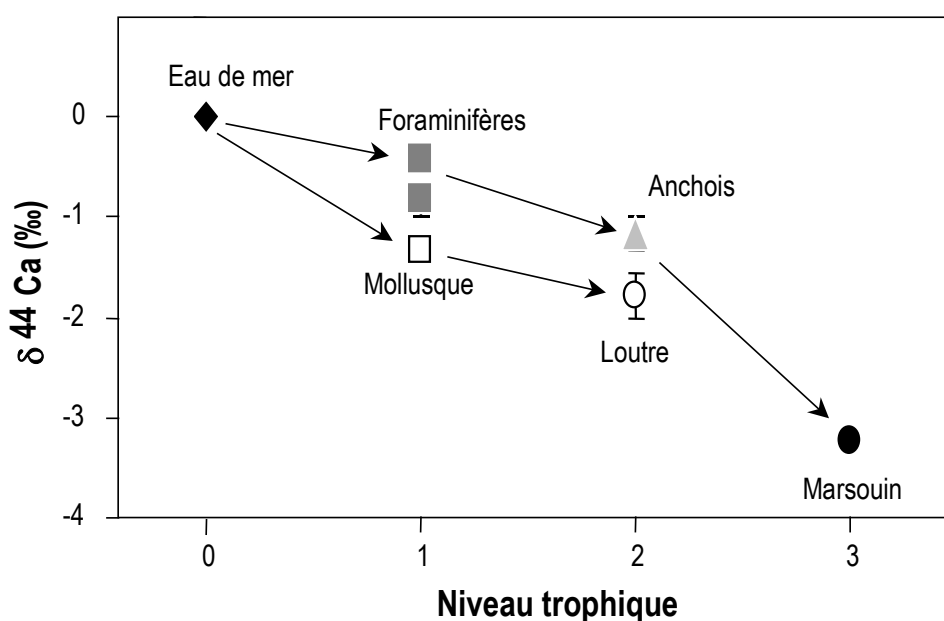


Figure I.4.3: Variabilité de $\delta^{44}\text{Ca}$ à travers la chaîne alimentaire (d'après Zhu et MacDougall, 1998).

Le $\delta^{44}\text{Ca}$ du tissu minéralisé est toujours plus élevé que celui de la source du Ca (exception faite de la coquille d'œuf). La différence entre la source de Ca et le tissu mou est faible, il existe en revanche une différence significative entre les tissus mous de différents organismes. Elle peut être liée à la variabilité du temps de résidence du Ca dans les tissus mous (quelques jours dans les muscles, plusieurs heures dans le sang).

Ces résultats ont permis à Skulan et DePaolo (1999) de proposer un modèle de transport des isotopes du Ca dans les organismes (Figure I.4.4). Afin de simplifier le modèle au maximum, ces auteurs ont fait l'hypothèse que le fractionnement isotopique était uniquement associé à la formation du tissu minéralisé, d'où $\delta_{ex} = \delta_s$. Ce modèle peut être traduit mathématiquement par les équations suivantes (Skulan et DePaolo, 1999):

$$N_b \cdot \frac{d\delta_b}{dt} = F_b \cdot (\delta_s - \Delta_b - \delta_b) \quad (I.4.2)$$

$$\text{et } N_s \cdot \frac{d\delta_s}{dt} = F_d \cdot (\delta_d - \delta_s) - F_b \cdot \Delta_b + F_l \cdot (\delta_b - \delta_s) \quad (I.4.3)$$

où N_b et N_s correspondent à la quantité totale de Ca contenu dans les os et les tissus mous, respectivement
 les indexes b, d, s, l, ex correspondent à os, source alimentaire, tissu mou, perte des os et excrété de l'organisme, respectivement
 F_i et δ_i correspondent aux flux et valeurs de $\delta^{44}\text{Ca}$ des différents compartiments, respectivement
 Δ_b correspond au facteur de fractionnement qui intervient dans la formation des os

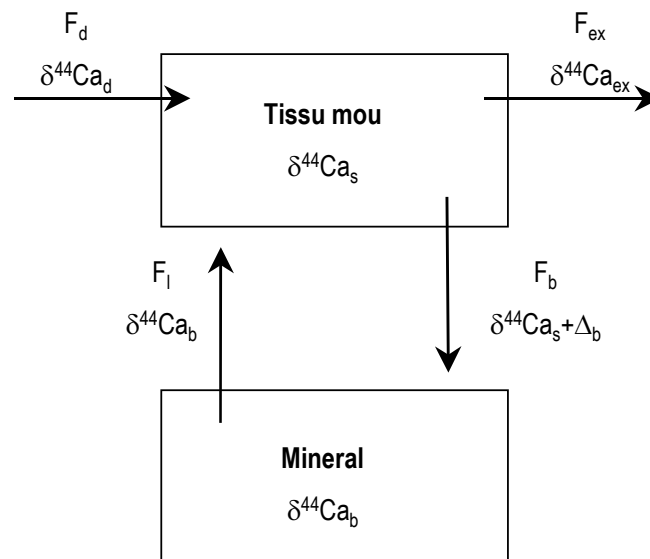


Figure I.4.4: *Modèle de transport du calcium dans les organismes (d'après Skulan et DePaolo, 1999). Les différentes abréviations sont expliquées dans le texte.*

Les vertébrés forment et détruisent simultanément de l'os. La différence de composition isotopique entre la source de Ca et le tissu mou reflète la balance en Ca du squelette car la minéralisation et la déminéralisation ont des effets identiques mais opposés sur le $\delta^{44}\text{Ca}$ des tissus mous. Skulan et DePaolo (1999) ont quantifié ces effets en

recombinant les équations (I.4.2) et (I.4.3) précédentes. Ils définissent ainsi l'index d'utilisation du calcium (CUI):

$$CUI = \frac{\delta_s - \delta_d}{\delta_d - \delta_b} \approx \frac{V_b - V_l}{V_d + V_l} \quad (I.4.4)$$

En conséquence, pour $-1 < CUI < 0$, i.e. $\delta^{44}\text{Ca}_s < \delta^{44}\text{Ca}_d$, la déminéralisation domine et pour $0 < CUI < 1$, i.e. $\delta^{44}\text{Ca}_s \geq \delta^{44}\text{Ca}_d$, la minéralisation domine. La mesure du $\delta^{44}\text{Ca}$ dans le tissu mou et dans la source de Ca peut alors être envisagée comme indicateur qualitatif pour estimer le Ca et le bilan minéral dans des organismes vivants.

I.4.4.2 Les isotopes du Ca en tant que paléothermomètres

La composition isotopique de l'oxygène de coquilles marines est fortement influencée par la température (O'Neil et al, 1969; McCrea, 1950). Afin d'étudier la possible relation entre fractionnement isotopique du Ca et température, Skulan et al. (1997) ont étudié deux foraminifères qui se sont développés dans des eaux ayant 20 °C d'écart (Tableau I.4.7). Ils ont noté une différence de composition isotopique en $\delta^{44}\text{Ca}$ de $0,40 \pm 0,25$ ‰. Ces résultats mettent en évidence un possible effet de température, faible toutefois par rapport aux effets attribués au niveau trophique.

Zhu et MacDougall (1998) mettent à leur tour en évidence une possible utilisation des isotopes du Ca en tant que paléothermomètres (Tableau I.4.7). Ils montrent qu'au sein d'une même espèce de foraminifères, le fractionnement croît quand la température diminue (-0,1 ‰ par °C; Figure I.4.5), mais qu'entre les espèces, le fractionnement semble plutôt contrôlé par des effets biologiques.

Tableau I.4.7: Composition isotopique en calcium de différents types de foraminifères.*

N° puits	Intervalle	Localisation	Espèce	$\delta^{44}\text{Ca}$	$2 \sigma_{\text{mean}}$	Référence
Alv	-	eau chaude peu profonde	alveolonella sp.	-0,43	0,01	Skulan et al. (1997)
FI	-	3000 m de profondeur	-	-0,83	0,17	"
ERDC92	Holocène	Ouest du Pacifique équatorial	G sacculifer (planctonique)	-0,86	0,07	Zhu et MacDougall (1998)
ERDC92	LGM	Ouest du Pacifique équatorial	G sacculifer (planctonique)	-1,45	0,04	"
TN057-10-MC2	Holocène	Atlantique Sud	N pachyderma (planctonique)	-0,86	0,11	"
TN057-13	Holocène	Atlantique Sud	N pachyderma (planctonique)	-1,37	0,06	"
V18-228	14-15 cm	Pacifique Sud	C kullenbergi (benthique)	-0,56	0,18	"
DWBG62	16-17,5 cm	Pacifique Sud	C kullenbergi (benthique)	-1,00	0,25	"

* les valeurs en $\delta^{44}\text{Ca}$ ont été normalisées par rapport à la composition isotopique en Ca de l'eau de mer de l'étude considérée.

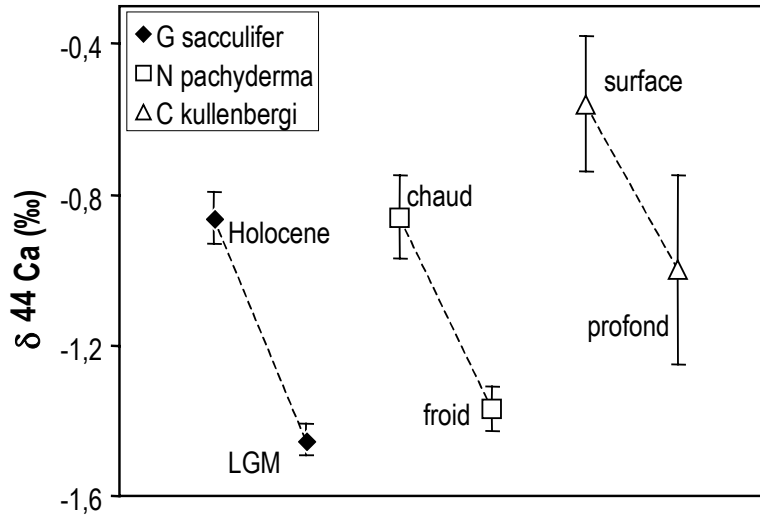


Figure I.4.5: Variabilité de $\delta^{44}\text{Ca}$ pour différents types de foraminifères (d'après Zhu et MacDougall, 1998).

Afin de vérifier ces observations, différents auteurs ont cultivé des foraminifères en laboratoire sous différentes températures et ont mesuré la composition isotopique en Ca correspondante (Figure I.4.6 et I.4.7; Nägler et al., 2000; De La Rocha et DePaolo, 2000; Gussone et al., 2003). Il ressort de la Figure I.4.6 que selon les espèces, le comportement face à la température n'est pas le même. Ainsi, la composition isotopique en Ca du foraminifère *O. universa* et le précipité inorganique d'aragonite ne montrent qu'une très faible variation avec la température ($0,019$ et $0,015$ ‰ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ respectivement) alors que celle du foraminifère *G. sacculifer* est relativement importante ($0,24$ ‰ $^{\circ}\text{C}^{-1}$). Le comportement du foraminifère *G. ornaticissima*, étudié par De La Rocha et DePaolo (2000) n'est guère concluant, l'intervalle de température choisi étant trop faible pour obtenir un résultat. Pour effectuer une application paléocéanographique, l'espèce de foraminifère doit donc être soigneusement choisie pour élucider sa réponse aux variations de température ou à d'autres facteurs environnementaux.

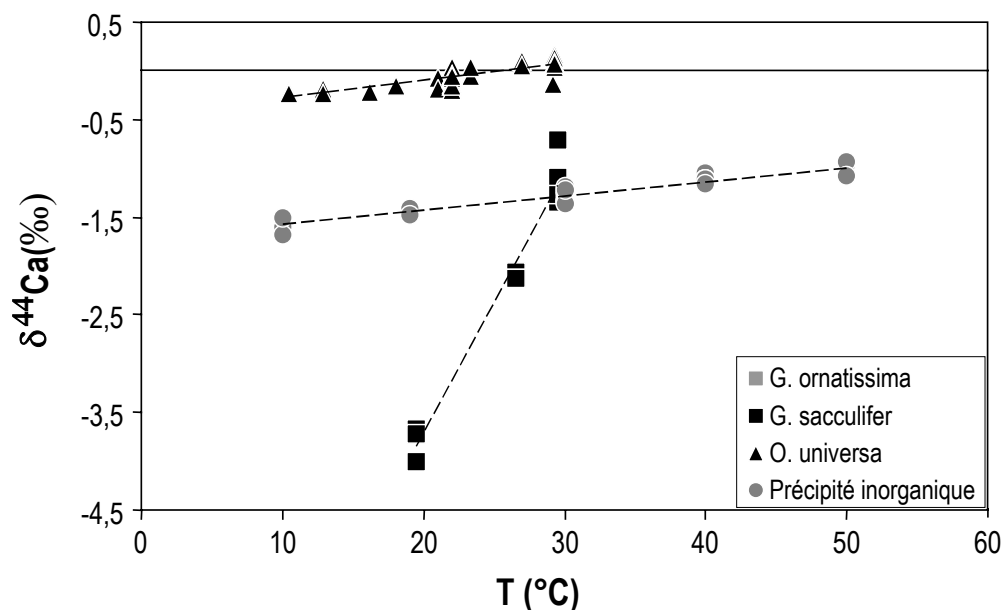


Figure I.4.6: Variabilité de $\delta^{44}\text{Ca}$ de foraminifères *G. sacculifer* et *O. universa* élevés en laboratoires et de précipité inorganique d'aragonite en fonction de la température (d'après Nægler et al., 2000; Gussone et al., 2003).

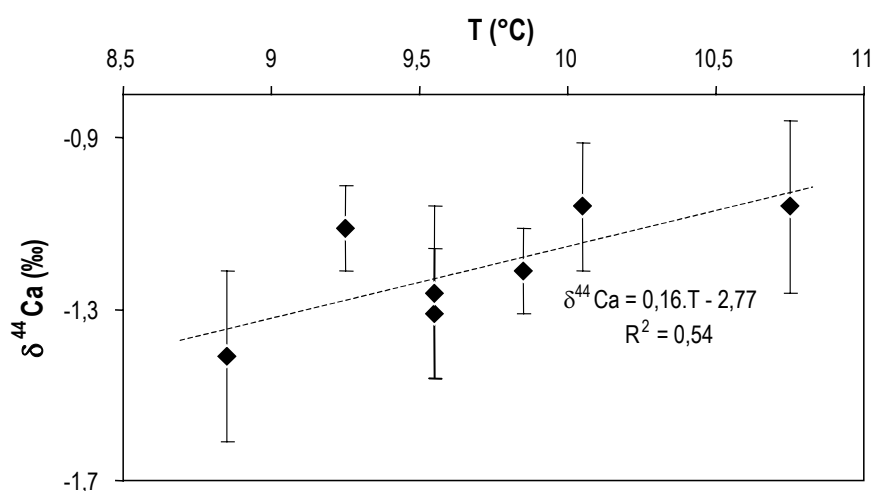


Figure I.4.7: Variabilité de $\delta^{44}\text{Ca}$ de foraminifères *Glabratella ornatissima* élevés en laboratoires en fonction de la température (d'après De La Rocha et DePaolo, 2000). Aucun tableau de données n'étant disponible dans cette publication, ces valeurs ont été déduites à partir de la figure publiée par ces auteurs.

Les résultats obtenus pour des foraminifères élevés en laboratoire ont été appliqués à une carotte de forage Geo B1112 par Nægler et al. (2000) contenant la même espèce de foraminifères, *G. sacculifer*. Ces derniers ont été étudiés antérieurement en Mg/Ca par Nürnberg et al. (2000). Ces auteurs ont mis en évidence une variation de la paléo SST (Sea Surface Temperature) de 3 °C (entre 24 et 27 °C) au cours des derniers 270 000 ans, résultat qu'ils montrent être en accord avec d'autres études. La variabilité de $\delta^{44}\text{Ca}$ de ces

foraminifères en fonction du temps déterminée par Nägler et al. (2000) est par ailleurs résumée dans le Tableau I.4.8.

Ces auteurs ont proposé l'existence d'une relation entre le $\delta^{44}\text{Ca}$ des foraminifères et Mg/Ca en période glaciaire/interglaciaire. Selon eux, au cours des périodes interglaciaires, Mg/Ca et $\delta^{44}\text{Ca}$ sont supérieurs aux valeurs des périodes glaciaires. Ils ont ainsi trouvé une variation de SST de $3,0 \pm 1,0$ °C. Il existe pourtant un biais de 2,5 à 3,5°C entre les deux méthodes de mesure. Ceci peut résulter, d'après les auteurs, d'un fractionnement cinétique se produisant au cours de l'expérience de culture des foraminifères.

La variation de $\delta^{44}\text{Ca}$ a été représentée en fonction du temps Figure I.4.8. Les intervalles glaciaire/interglaciaire d'après Martinson et al. (1987) ont été ajoutés. Une étude plus fine semble requise pour mettre en évidence une nette corrélation entre $\delta^{44}\text{Ca}$ et les périodes glaciaires/interglaciaires et est en cours (Hippler et al., 2003).

Tableau I.4.8: Données de $\delta^{44}\text{Ca}$, d'âge et de profondeur de prélèvement de foraminifères provenant de la carotte de forage Geo B1112 (d'après Nägler et al., 2000).*

Prof (cm)	Age (ka)	$\delta^{44}\text{Ca}$	$2 \sigma_{\text{mean}}$
3	2	-1,15	0,16
23	9	-0,80	0,16
33	12	-1,33	0,19
43	16	-1,40	0,27
58	22	-2,10	0,14
68	26	-2,12	0,34
78	30	-1,57	0,13
98	38	-1,96	0,60
188	76	-1,43	0,20
233	97	-1,69	0,21
243	100	-1,07	0,49
293	118	-1,17	0,45
298	120	-1,28	0,14
348	136	-1,84	0,12
603	239	-1,31	0,16

* les valeurs en $\delta^{44}\text{Ca}$ ont été normalisées par rapport à la composition isotopique en Ca de l'eau de mer de l'étude considérée.

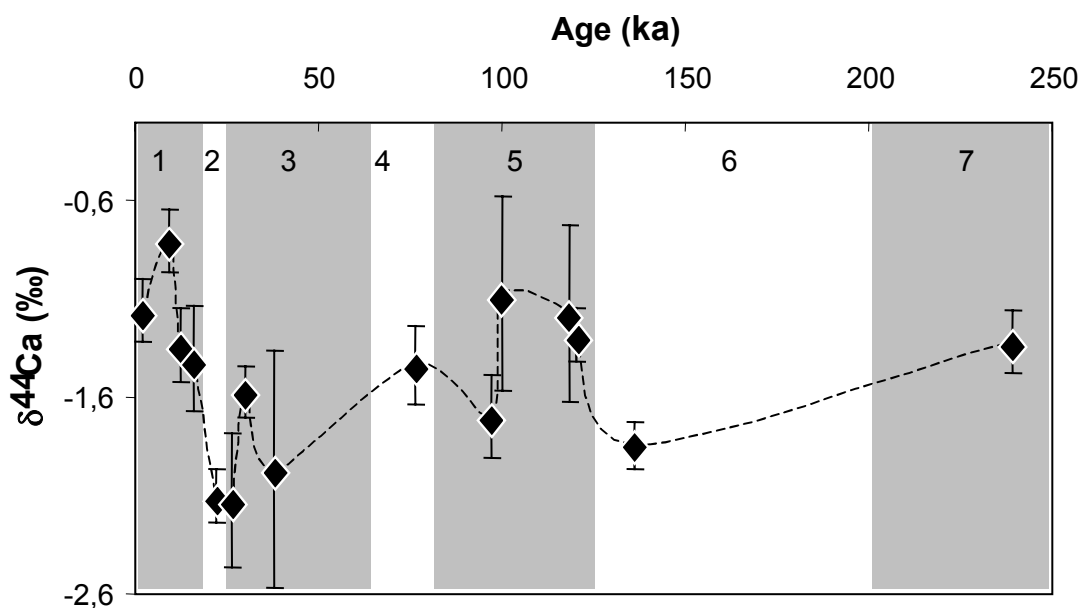


Figure I.4.8: Variabilité de la composition isotopique en calcium de foraminifères *G sacculifer* d'une carotte de forage en fonction de l'âge (d'après Nägler et al., 2000). Les chiffres de 1 à 7 indiqués au sommet de la figure correspondent aux MIS (Marine Isotope Stage); les périodes interglaciaires ont été grisées (d'après Martinson et al., 1987).

Une autre étude portant sur la même espèce de foraminifères (Deyhle et al., 2002), entreprise sur le site ODP 806, montre à son tour une corrélation entre les variations en $\delta^{44}\text{Ca}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Mg/Ca . Hippler et al. (2002) ont également proposé d'utiliser le $\delta^{44}\text{Ca}$ comme reflétant les variations de la SST dans les océans polaires. Ces auteurs ont mis en évidence une différence de composition isotopique en $\delta^{44}\text{Ca}$ de 0,24 ‰ par °C pour le foraminifère *N pachyderma left*. Cette amplitude de fractionnement avec la température est similaire à celle trouvée par Nägler et al. (2000) sur *G sacculifer*. Les auteurs affirment que ce fractionnement est bien fonction de la température et non de la salinité ou de la différence de génotype entre les individus étudiés. La variation de la salinité ou du pH semble en effet être une autre cause possible de la variation de $\delta^{44}\text{Ca}$ au cours du temps (Heuser et al., 2001; Gussone et al., 2002).

Ces auteurs proposent d'utiliser les isotopes du Ca comme thermomètre complémentaire et indépendant par rapport aux traceurs bien connus que sont Mg/Ca et $\delta^{18}\text{O}$. Une étude comparée de ces trois traceurs (Immenhauser et al., 2002) suggère ainsi l'existence de fluctuations saisonnières de la SST au cours du Crétacé supérieur pour des coquilles de rudistes.

Toutes ces études semblent mettre en évidence une variation faible mais réelle de l'intensité du fractionnement isotopique du Ca avec la température. Il reste toutefois à déterminer comment la différence inter-espèces, la préservation de la composition isotopique initiale et les possibles variations passées de $\delta^{44}\text{Ca}$ de l'eau de mer contrôlent le signal de $\delta^{44}\text{Ca}$ dans les foraminifères. Les effets de dissolution et de diagenèse sur le $\delta^{44}\text{Ca}$ des carbonates ne sont pas non plus connus, ni la composition isotopique du foraminifère élevé en laboratoire avant qu'il ne subisse un changement de température. Il n'existe pas de modèle physico-chimique ou biologique qui décrit le fractionnement en $\delta^{44}\text{Ca}$ des foraminifères, l'hypothèse de fractionnement lié à la température étant uniquement basée sur des arguments statistiques. En laboratoire, les foraminifères croissent plus vite que dans la nature; des taux de calcification accrus peuvent avoir favorisé l'incorporation préférentielle des isotopes légers, ce qui surimposerait le processus de fractionnement contrôlé par la température (Näglér et al., 2000).

Il s'agit également de vérifier si les foraminifères étudiés ont atteint le même degré de maturité. Le critère de sélection des foraminifères étudiés a été leur taille. La synthèse du paragraphe I.4.3.3 a montré l'existence d'une différence de fractionnement entre jeune et adulte d'une espèce donnée. Il reste donc à vérifier si la taille du foraminifère est bien fonction de l'âge ou si ce type de sélection induit un fractionnement lié au choix de l'échantillon.

1.4.4.3 Le bilan océanique du Ca dissous

L'altération et la sédimentation de silicates et de carbonates continentaux et des fonds océaniques sont des processus importants qui contrôlent la concentration en CO_2 atmosphérique et donc les climats. Les principaux apports de Ca aux océans proviennent de l'altération des roches continentales et des apports hydrothermaux (entre 0,1 et 28 % des flux entrants; Wilkinson et Algeo, 1989; Berner et Berner, 1995; Elderfield et Schultz, 1996). Les apports liés aux eaux de nappe et à la diagenèse sédimentaire sont supposés négligeables. La fixation du Ca se fait principalement par la biologie, les foraminifères, les coccolites et les coraux étant les principaux organismes carbonatés des océans (Berner et Berner, 1995). Le bilan océanique du Ca peut être calculé en appliquant un modèle classique à une boîte (p.ex Brass, 1976) aux différents compartiments entrant en jeu. Les principaux flux de calcium sont ainsi schématisés Figure I.4.9.

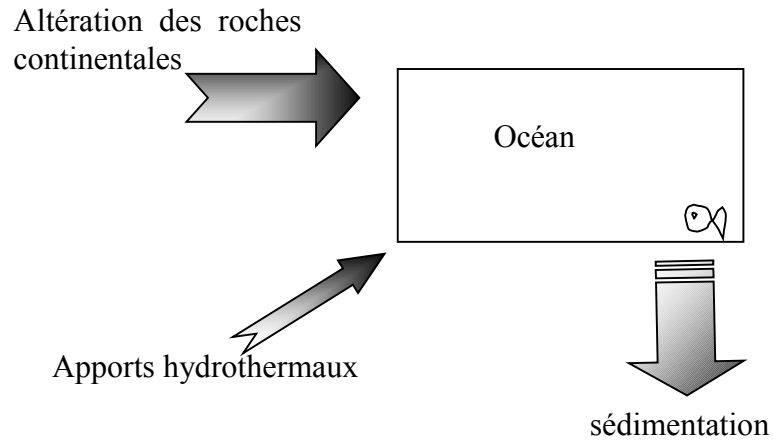


Figure I.4.9: Schéma du modèle à une boîte appliqué à la détermination du bilan océanique du Ca (d'après Berner et Berner, 1995).

Actuellement, la composition isotopique de l'eau de mer en Ca est constante quelle que soit la localisation géographique ou la profondeur (c. f. paragraphe II.4). Il est important de savoir si elle a changé aux cours des temps, car si elle est invariante, toutes les variations observées dans les os fossiles (par exemple) peuvent, en l'absence de diagenèse, être directement attribuées à des processus biologiques impliqués dans la fixation du Ca.

Le taux de changement de $\delta^{44}\text{Ca}$ des océans (noté δ_{sw}) est calculé en utilisant une approche similaire à celle employée par De La Rocha et DePaolo (2000):

$$N_{Ca} \cdot \frac{d\delta_{sw}}{dt} = F_w \cdot (\delta_w - \delta_{sw}) - F_{sed} \cdot (\delta_{sed} - \delta_{sw}) \quad (\text{I.4.5})$$

- où
- N_{Ca} : nombre de moles de Ca^{2+} dans les océans
 - F_w : flux de Ca^{2+} provenant de l'altération continentale et océanique
 - F_{sed} : taux de précipitation biologique
 - δ_w : $\delta^{44}\text{Ca}$ de l'altération continentale et des basaltes océaniques
 - δ_{sed} : $\delta^{44}\text{Ca}$ de la précipitation biologique

Si les océans sont en état stationnaire, $\frac{d\delta_{sw}}{dt} = 0$. De plus, par définition, toutes les compositions isotopiques en calcium sont exprimées par rapport à l'eau de mer. De ce fait, $\delta_{sw} = 0$. L'équation (I.4.5) s'écrit alors:

$$F_w \cdot \delta_w = F_{sed} \cdot \delta_{sed} \quad (\text{I.4.6})$$

avec
$$\delta_w = \frac{f_H \cdot \delta_H + f_R \cdot \delta_R}{f_H + f_R}$$
 f_R et f_H correspondent aux proportions de Ca^{2+} provenant de l'altération continentale et hydrothermale, respectivement.

Trois études se sont intéressées aux bilans océaniques par une approche isotopique. La première fut menée par Skulan et al. (1997). Ces auteurs considèrent que δ_w correspond à la valeur moyenne des roches ignées (soit $-0,97 \pm 0,12 \text{ ‰}$, $n = 10$); ils caractérisent par ailleurs δ_{sed} par la valeur d'une ooze de l'Holocène ($-0,86 \pm 0,14 \text{ ‰}$) et ils trouvent que $F_{sed} = F_w$, aux incertitudes analytiques près. L'hypothèse de l'état stationnaire est donc bien vérifiée pour l'océan actuel. Ces auteurs considèrent comme possible que δ_{sw} a varié par le passé, si la contribution relative de composés isotopiquement différents a varié ou si $F_{sed} \neq F_w$ (Milliman, 1993). Pour illustrer ces propos, Skulan et al. (1997) citent comme exemple la valeur moyenne de deux échantillons de gypse, mesurés par Russell et al. (1978), pour lesquels $\delta^{44}\text{Ca}$ est égal à $-1,8 \pm 0,6 \text{ ‰}$. Cette valeur est supérieure à celle de tous les autres échantillons géologiques présentement mesurés, ce qui laisserait supposer un changement dans le taux de formation des évaporites ou du taux d'altération (Tableau I.4.3).

Un an plus tard, Zhu et McDougall (1998) suggèrent que les océans actuels ne sont pas à l'état stationnaire. Ils considèrent pour leur part que δ_w correspond à la valeur moyenne des rivières mondiales ($-1,06 \pm 0,16 \text{ ‰}$ sans le Gange et $-1,23 \pm 0,18 \text{ ‰}$ en tenant compte du Gange) et des MORB ($-0,61 \pm 0,09 \text{ ‰}$, $n = 3$); ils caractérisent par ailleurs δ_{sed} par la valeur moyenne de six limons à coccolites et d'un corail ($-2,15 \pm 0,26 \text{ ‰}$, $n = 7$). Ils ne prennent pas en compte les valeurs trouvées pour les foraminifères, estimant que la différence inter-espèces est trop importante. Ce faisant, ils trouvent que $F_w = 2,3 \cdot F_{sed}$. Ceci est en contradiction avec des études antérieures utilisant les concentrations (p. ex. Milliman, 1993; Berner et Berner, 1995, Milliman et Droxler, 1996) qui trouvaient que $F_{sed} > F_w$ et qui expliquaient cela par de forts taux de dépôts de carbonates sur les marges continentales peu profondes. La dissolution de CaCO_3 des fonds océaniques sans fractionnement isotopique pourrait combler la différence entre F_w et F_{sed} observée par Zhu et MacDougall (1998). Or il faudrait dissoudre 39 % des carbonates océaniques actuels pour être à l'état stationnaire, ce qui reviendrait à dissoudre 130 cm de sédiment à une profondeur supérieure à 3000 mètres. Ceci aurait des répercussions sur l'alcalinité océanique et sur le CO_2 atmosphérique. D'après Zhu et MacDougall (1998), cette source de Ca ne constituerait cependant pas plus de

quelques pour cents des apports totaux. Il reste que les conclusions de Zhu et MacDougall (1998) pourraient être liées à une estimation imparfaite de la composition isotopique en calcium des différents compartiments due au faible nombre d'échantillons disponibles.

Plus récemment, De La Rocha et DePaolo (2000) ont étudié le $\delta^{44}\text{Ca}$ de carbonates marins au cours des derniers 80 millions d'années (Figure I.4.10). Ces auteurs posent comme hypothèse que ces variations en $\delta^{44}\text{Ca}$ reflètent celles de δ_{sw} sans jamais l'avoir vérifié. Ils considèrent que δ_{w} de l'altération actuelle peut être estimé à partir de mesures d'eaux de rivières ($-1,06 \pm 0,16 \text{ ‰}$, mesures de Zhu et McDougall, 1998), des roches silicatées ($-0,97 \pm 0,12 \text{ ‰}$, données de Skulan et al, 1997) et des carbonates marins. Ils partent du principe que, si l'océan est à l'état stationnaire, le flux d'altération à long terme doit avoir la même composition isotopique en $\delta^{44}\text{Ca}$ que la moyenne à long terme de δ_{sed} , calculée égale à $-1,26 \pm 0,12 \text{ ‰}$ ($n = 19$). D'où $\delta_{\text{w}} = -1,04 \pm 0,15$ et $\delta_{\text{sed}} = -1,26 \pm 0,12$. Ces deux valeurs sont identiques en tenant compte des barres d'erreurs. Il résulte de leur étude que d'après l'équation (I.4.5), les flux d'altération et de sédimentation sont identiques. En conséquent, l'océan actuel est à l'état stationnaire.

De La Rocha et DePaolo (2000) suggèrent que le flux d'altération des carbonates a une composition isotopique en $\delta^{44}\text{Ca}$ légèrement supérieure à celle du flux d'altération des silicates et que le flux d'altération est dominé par l'altération de vieilles roches carbonatées. Ces auteurs font toutefois remarquer que, s'il se produit un fractionnement associé à l'altération, le flux d'altération des silicates vers l'océan peut avoir un $\delta^{44}\text{Ca}$ supérieur à la valeur moyenne en $\delta^{44}\text{Ca}$ des roches ignées. S'il tel est le cas, il existe un réservoir additionnel, relativement appauvri en $\delta^{44}\text{Ca}$, composé de résidus d'altération des silicates. De ce fait, ces auteurs avancent l'hypothèse que certains sédiments riches en argiles et certains sols doivent avoir des valeurs relativement faibles en $\delta^{44}\text{Ca}$.

Ces auteurs relient ensuite les variations passées de δ_{sw} aux variations climatiques à l'aide des observations faites sur $\delta^{18}\text{O}$. Il ressort notamment de leur étude qu'une valeur faible de δ_{sw} correspond à un refroidissement global, tel que cela est le cas vers 36 et 18 Ma (Figure I.4.10). Ce dernier s'accompagne d'une expansion des calottes glaciaires, d'une diminution du niveau de la mer, ce qui expose les plates-formes continentales à l'érosion et augmente donc le flux d'altération de Ca^{2+} provenant principalement de vieilles roches carbonatées. Si l'on suppose que les océans sont maintenus à la saturation de la calcite, l'augmentation de la concentration en Ca^{2+} s'accompagne d'une diminution proportionnelle de HCO_3^- et de CO_2

atmosphérique, en supposant que le pH soit tamponné indépendamment. La composition isotopique en Ca pourrait ainsi être un indicateur des variations passées de CO₂ atmosphérique quand elle est couplée à la détermination du paléo-pH.

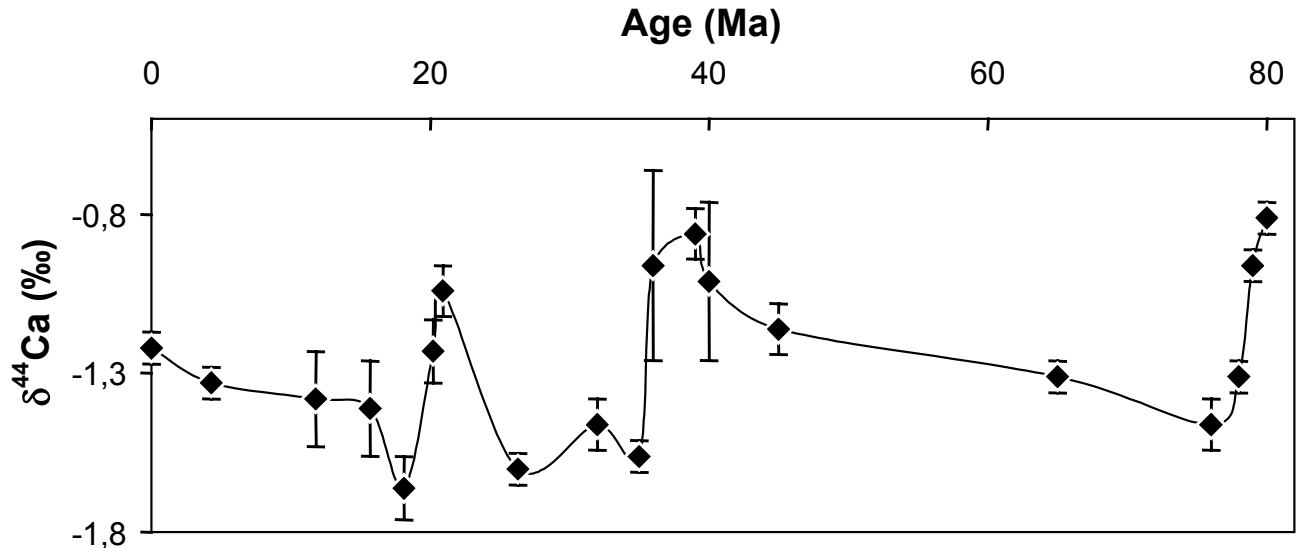


Figure I.4.10: Variabilité de la composition isotopique en calcium de carbonates marins en fonction du temps (d'après De La Rocha et DePaolo, 2000). Aucun tableau de données n'étant disponible dans cette publication, ces valeurs ont été déduites à partir de la figure publiée par ces auteurs.

I.4.5 Origine du fractionnement isotopique du calcium

I.4.5.1 Dans les oxydes en fusion

Le fractionnement cinétique est intéressant pour comprendre les variations isotopiques observées dans des systèmes naturels qui ne peuvent être expliqués par les processus à l'équilibre, la décroissance radioactive ou le mélange entre réservoirs isotopiquement différents. Dans le cas de systèmes silicatés, les effets cinétiques impliquent l'enrichissement des résidus d'évaporation en isotopes lourds. Ces phénomènes peuvent être importants mais ils sont limités aux hautes températures et aux basses pressions (Davis et al., 1990; Wang, 1994). Richter et al. (1999) ont ainsi étudié un mélange en fusion de CaO-SiO₂-Al₂O₃ à 1500 °C et 1,0 GPa. Jambon et al. (1980) ont montré que les effets isotopiques enregistrés par un cristal se formant à partir d'un magma étaient décrits par la relation $D_1/D_2 = (m_1/m_2)^\beta$ où D_1/D_2 est le rapport de la diffusion des isotopes de masse m_1 et m_2 . Richter et al. (1999) ont montré que le degré de fractionnement isotopique au cours de la diffusion entre des magmas ayant la même composition isotopique initiale mais des abondances élémentaires différentes ne dépend pas que du facteur β mais aussi de la

concentration élémentaire des deux magmas. Pour le calcium, ces auteurs ont mis en évidence une variation de β comprise entre 0,05 et 0,1. Une diffusion avec un facteur de 5 à 10 de différence dans le contenu en Ca entre les deux magmas peut ainsi produire une variation du rapport $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ de 2 à 5 ‰.

Ce fractionnement isotopique lié à la cinétique peut ainsi se rencontrer dans différents cas de figure:

- Le fractionnement isotopique par diffusion passive entre les limites de deux magmas est restreint aux zones de frontière. Les échantillons de roches ignées présentement étudiés ne résultent pas d'un échantillonnage systématique. Richter et al. (1999) préconisent l'étude détaillée des différents cernes d'un échantillon pour détecter un fractionnement au sein de ce dernier. Ces compositions isotopiques ne donneront toutefois pas d'information complémentaire par rapport aux profils de concentration.

- Ces auteurs s'attendent à un fractionnement supérieur au cours de la diffusion entre différentes couches d'un magma en convection. Excepté si l'on a une connaissance indépendante de la composition initiale des différentes couches, leur composition chimique à l'instant t ne donne pas d'information quant à l'ampleur de l'échange chimique. La connaissance de la composition isotopique des différentes couches peut alors donner des indications sur la quantité d'échange liée à la diffusion qui a eu lieu.

- Le fractionnement lié à la diffusion peut également être mesuré dans le cas d'un cumulat. Les auteurs citent l'exemple de la cristallisation d'un cumulat d'anortite dans une chambre magmatique qui refroidit. Les cristaux de ce minéral vont présenter des bordures enrichies en isotopes légers par rapport à leur cœur.

1.4.5.2 Dans l'hydrosphère

Contrairement à la variation significative en $\delta^{44}\text{Ca}$ de 0,24 ‰ par °C trouvée pour les foraminifères *G. sacculifer* et *N. pachyderma left*, une variation de $\delta^{44}\text{Ca}$ peu différente de l'incertitude de mesure a été trouvée pour une autre espèce de foraminifères, *Orbulina universa*, cultivée à différentes températures (entre 17 et 27 °C) par Deyhle et al. (2002) (<0,05 ‰ par °C) et Eisenhauer et al. (2002) (0,019 ‰ par °C).

La précipitation d'aragonite inorganique en laboratoire à des températures comprises entre 10 et 40 °C ne présente également qu'une très faible variation de $\delta^{44}\text{Ca}$ en fonction de la température (0,01 ‰ par °C, Deyhle et al., 2002; 0,015 ‰ par °C, Gussone et al., 2003). Une étude de squelettes de sclérosponges met en avant des valeurs de $\delta^{44}\text{Ca}$ en fonction de la température comparables à celles de la précipitation de l'aragonite (Böhm et al., 2002). Ces éponges, qui forment des minéraux de carbonate de calcium à des taux de précipitation très faibles, présentent pourtant la caractéristique de s'être formées en équilibre isotopique avec l'eau de mer (Böhm et al., 2002).

Ces derniers auteurs observent un biais, qui semble constant entre 10 et 28 °C, entre le fractionnement de l'aragonite et de la calcite. Ils l'expliquent par un fractionnement cinétique lié aux paramètres de maille du réseau cristallin de ces deux minéraux. Les études antérieures (Nägler et al., 2000; Hippler et al., 2002) ont montré qu'il existait une corrélation positive entre $\delta^{44}\text{Ca}$ et la température. Gussone et al. (2003) expliquent cette anti-corrélation à l'aide d'un modèle mathématique. Ce dernier repose sur l'hypothèse que le calcium forme des liaisons ioniques uniquement affectées par le fractionnement cinétique alors que d'autres éléments, tel que l'oxygène, forment des liaisons covalentes également affectées par un fractionnement à l'équilibre. Le modèle dit que la diffusion du calcium et son fractionnement à la transition liquide/solide impliquent le transport de l'ion calcium sous la forme de complexe aqueux ($\text{Ca}[\text{H}_2\text{O}]_n^{2+} \cdot m\text{H}_2\text{O}$) bien qu'il ne puisse exclure la complexation avec d'autres anions. Cette hypothèse de fractionnement cinétique pourrait expliquer l'incorporation préférentielle de l'isotope ^{44}Ca dans le cristal au cours de la diffusion des ions calcium hydratés à la surface du minéral (Böhm et al., 2002).

La différence de variation de $\delta^{44}\text{Ca}$ avec la température des espèces de foraminifères étudiées à ce jour suggère des différences considérables dans leurs mécanismes de calcification (Gussone et al., 2003). Ces auteurs proposent que pour *G. sacculifer*, contrairement à *O. universa* et au précipité inorganique d'aragonite, un processus métabolique qui déshydrate le complexe aqueux de Ca se produit avant que la calcification n'intervienne se produit. La composition isotopique en calcium des foraminifères ne dépend donc pas uniquement de la composition isotopique en calcium de l'eau de mer, mais aussi de l'espèce considérée, de sa localisation (Heuser et al., 2001) ainsi que de la salinité de l'eau de mer (Gussone et al., 2002).

I.5 CONCLUSION

Les études antérieures publiées sur les isotopes du calcium ont montré que l'amplitude du fractionnement des échantillons biologiques était globalement supérieure à celle des échantillons abiotiques: 1,2 ‰ par u.m.a pour les échantillons biogènes contre 0,5 ‰ pour les roches et 0,3 ‰ pour les eaux. Cette amplitude de fractionnement par u.m.a est l'une des plus faibles présentement observée au cours de l'étude d'isotopes stables légers. Elle est principalement liée au fait que le Ca forme surtout des liaisons ioniques et n'existe naturellement que sous un degré d'oxydation (+II).

La Figure I.5.1 résume la variabilité de $\delta^{44}\text{Ca}$ en fonction du type d'échantillon considéré. Les omnivores et carnivores représentent à eux seuls l'ensemble de l'amplitude du fractionnement naturel des isotopes du calcium, soit environ 5 ‰ $\delta^{44}\text{Ca}$. Si l'on fait maintenant abstraction de la valeur atypique du blanc d'œuf ($\delta^{44}\text{Ca} = 0,9$ ‰), l'intensité et l'amplitude de fractionnement de 2 ‰ $\delta^{44}\text{Ca}$ des omnivores et des carnivores sont du même ordre de grandeur que celles des mammifères marins, des animaux d'eau douce et des herbivores. On peut par ailleurs raisonnablement estimer que les compositions isotopiques en Ca d'œufs de poissons doivent présenter des valeurs comparables à celles de l'œuf de la poule. Cette différence de variabilité extrême entre les espèces résulterait donc d'un échantillonnage incomplet.

Les organismes marins autres que les mammifères ont une amplitude de fractionnement comparable à celle des espèces précédemment présentées mais une intensité moins élevée: les valeurs de $\delta^{44}\text{Ca}$ sont comprises entre celles de l'eau de mer (i.e. 0 ‰) et -2,2 ‰. Les foraminifères et les carbonates biogènes marins ont, pour leur part, une amplitude de fractionnement de $\delta^{44}\text{Ca}$ beaucoup plus faible que les autres échantillons biologiques, comprise entre -0,8 et -1,3 ‰. Les MORB, les OIB et les roches ignées continentales d'une part, les roches extra-terrestres et les roches sédimentaires abiotiques d'autres part, ont une amplitude et une intensité de fractionnement faibles et du même ordre de grandeur. Les carbonates marins abiotiques ont, quant à eux, une intensité et une amplitude de fractionnement similaires à celles des foraminifères et des eaux des grands fleuves.

Le nombre d'échantillons étudiés pour chaque catégorie de matériel n'est toutefois pas homogène (Figure I.5.1). Les amplitudes et intensités de fractionnement sont encore susceptibles de varier avec des données complémentaires.

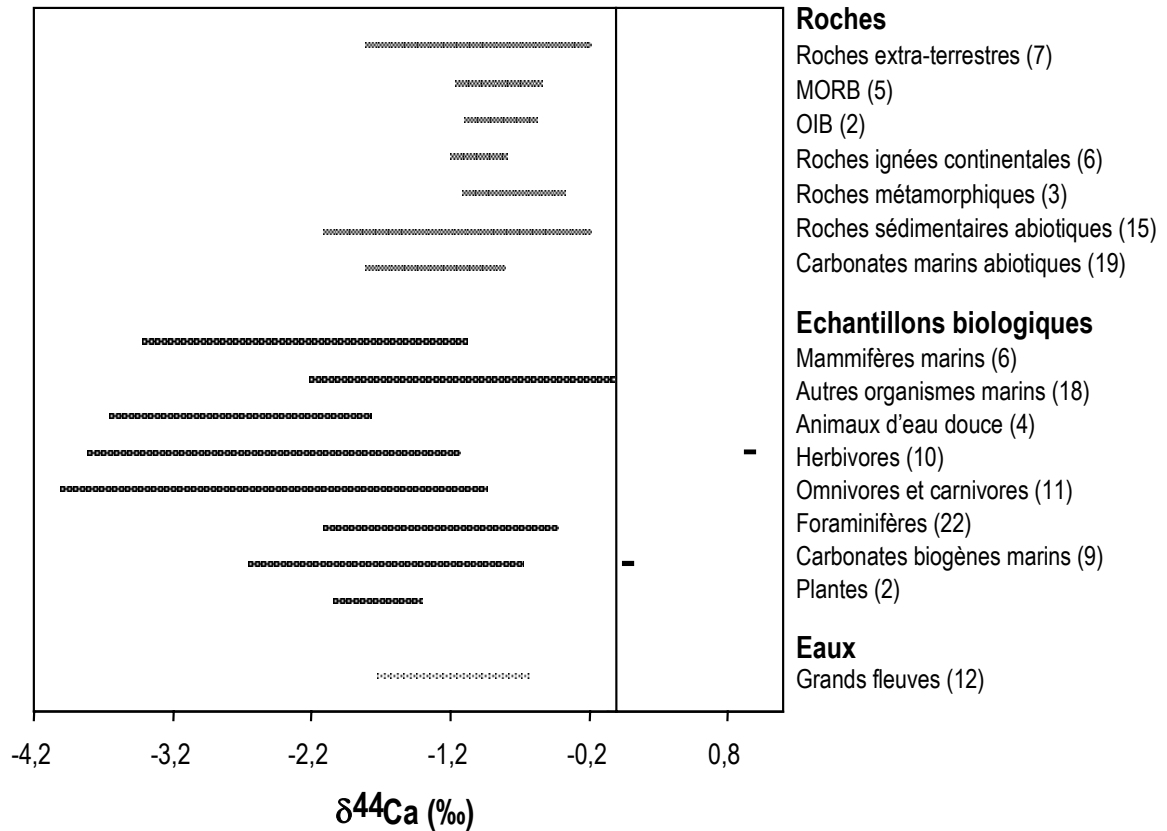


Figure I.5.1: Gamme de variation de $\delta^{44}\text{Ca}$ pour l'ensemble des échantillons mesurés à ce jour. Entre parenthèses figurent le nombre d'échantillons pris en compte pour chaque catégorie d'échantillons.

Les isotopes du calcium ont notamment été proposés en tant qu'indicateurs qualitatifs du bilan minéral dans les organismes, traceur de l'origine du calcium des eaux naturelles et outil pour reconstituer la paléotempérature des océans. Les résultats préliminaires de nouvelles études laissent suggérer que la précipitation abiotique d'échantillons n'est pas affectée par la température. De même, toutes les espèces de foraminifères ne peuvent pas être proposées pour reconstituer la paléotempérature des océans. Des études complémentaires permettant de mieux comprendre ces processus sont à présent requises. Si les mécanismes de fractionnements biologiques pour les animaux complexes semblent relativement bien compris, les animaux microscopiques, les roches et les eaux nécessitent des études approfondies afin de déterminer avec précision les mécanismes et les significations des variations des compositions isotopiques du calcium enregistrées. Les premières approches visant à mieux comprendre le fractionnement isotopique du Ca mettent en avant un fractionnement cinétique lié au caractère ionique des

liaisons formées par le Ca. Ce processus cinétique expliquerait aussi bien les différences de composition isotopique observées dans les échantillons biologiques qu'abiotiques.

Il est à noter que, tout comme pour le Ca, les isotopes du B et du Li des océans sont enrichis en isotope lourd par rapport à la plupart des échantillons naturels. Dans le cas du bore, cette différence peut s'expliquer par l'adsorption de cet élément sur les argiles ainsi que par l'échange entre la croûte océanique et l'eau de mer par l'intermédiaire de l'hydrothermalisme (White, 2001). Dans le cas du lithium, cette différence peut également s'expliquer par des réactions avec les argiles et d'autres minéraux authigènes (White, 2001). En ce qui concerne les isotopes du Ca, il semble plus probable que l'enrichissement en ^{44}Ca des océans soit lié à l'activité biologique (Skulan et al., 1997). Ceci suggère que l'océan n'est pas un simple système à l'équilibre mais plutôt un système ouvert contrôlé par la cinétique, du moins pour ces différents systèmes isotopiques.

Les observations précédentes sont par ailleurs en accord avec la théorie quantique. Celle-ci annonce en effet que lorsqu'un élément se forme à partir d'un autre, l'isotope léger est le plus mobile et vient s'incorporer préférentiellement dans l'élément en formation, alors que l'isotope lourd est mieux retenu par l'élément initial.

Au cours de cette synthèse, nous avons notamment remarqué que le manque de précision dans l'estimation du bilan océanique du calcium est certainement lié au faible nombre d'échantillons disponibles ainsi qu'au manque de réelle "étude de détail" concernant les signatures isotopiques en Ca des flux arrivant aux océans (rivières, hydrothermalisme). De même, concernant les variations passées, les données disponibles sont limitées et peu discutées. Le souci de quantifier précisément le bilan océanique présent et passé du calcium et de comprendre son implication potentielle pour les isotopes du calcium ont orienté leur application au cours de ce travail de doctorat. Ces études sont présentées dans la troisième partie, après mise au point d'un protocole de mesure adapté à notre spectromètre de masse à thermo-ionisation, décrit dans la deuxième partie.

DEUXIEME PARTIE:

Développements analytiques

II.1 INTRODUCTION

Dans cette partie, la mise au point d'une méthode de mesure des isotopes du calcium par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS) au Centre de Géochimie de la Surface, est décrite. Afin de garantir une bonne émission sur le spectromètre de masse, les échantillons nécessitent une préparation pour isoler l'élément Ca des autres éléments présents. Cette préparation s'effectue par séparation chimique, en passant les échantillons sur une colonne contenant une résine échangeuse d'ions. Différents auteurs se sont intéressés à la mise au point d'un protocole de chimie minimisant les effets de fractionnement (Heumann et Lieser, 1972; Heumann, 1972; Heumann et al., 1977b; Heumann et Klöpfel, 1979; Heumann et Schiefer, 1980; Heumann et Klöpfel, 1981; Heumann et Schiefer, 1981; Heumann et al., 1982). Un schéma d'élution pour séparer les alcalins et les alcalino-terreux décrit par Tera et al. (1970) a été retenu par Russell et Papanastassiou (1978). Au cours de cette étape, ces auteurs ont mis en évidence un fractionnement de 3 ‰ par u.m.a entre le début et la fin de l'élution, les isotopes légers étant préférentiellement retenus par la résine.

Il est par ailleurs bien connu qu'il existe également un fractionnement dans la source du spectromètre, au cours de l'ionisation, les isotopes légers étant cette fois préférentiellement évaporés. Hirt et Epstein (1964) furent les premiers à proposer de contrôler le fractionnement isotopique des isotopes du calcium survenant au cours de l'évaporation dans le spectromètre de masse par l'emploi d'un double spike ^{43}Ca - ^{46}Ca . L'incertitude de la calibration de ce double spike n'a pourtant pas permis de détecter un fractionnement naturel conséquent. Il faudra attendre Russell et al. (1978) qui, outre l'emploi d'un double spike ^{43}Ca - ^{48}Ca , ont corrigé le fractionnement instrumental inhérent à la mesure des rapports isotopiques par spectrométrie de masse à l'aide d'une loi exponentielle. L'efficacité de cette loi dans le cas des isotopes du calcium fut corroborée par l'étude de Hart et Zindler (1988).

Ce double fractionnement doit être identifié et éliminé pour détecter et comprendre le fractionnement isotopique naturel du Ca. Ce problème orientera la façon d'aborder les développements analytiques.

Afin de comparer les compositions isotopiques en calcium mesurées par différents laboratoires, un standard commun de calcium est requis. A l'heure actuelle aucun standard

international n'ayant été défini, les différents standards utilisés par les études antérieures ne peuvent être considérés qu'en tant que standards internes. Zhu et MacDougall (1998) furent les premiers à proposer d'utiliser l'eau de mer comme standard international. Une valeur de la composition isotopique en calcium de l'eau de mer actuelle a été définie au cours de notre travail par une technique modifiée d'évaporation totale. Elle a servi pour la calibration d'un double spike ^{43}Ca - ^{48}Ca . Un protocole de mesure pour les échantillons naturels en a finalement été déduit. Dans toute cette première partie de l'étude, la notation $\delta^{40}\text{Ca}$ qui s'appuie sur le rapport isotopique $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ a été retenue. Ceci est sans influence pour la suite de la discussion et nous a permis de comparer directement nos résultats à ceux de Russell et al. (1978). Une intercalibration de différents standards carbonatés et de l'eau de mer, réalisée entre trois laboratoires européens: le Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg, l'Institute of Geological Sciences de Berne (Suisse) et le Geomar de Kiel (Allemagne) a également été présentée dans cette partie.

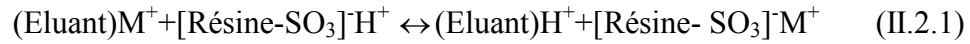
II.2 SEPARATION CHIMIQUE PAR RESINE ECHANGEUSE D'IONS

II.2.1 Intérêt d'une séparation chimique par analyse frontale

Une séparation chimique est nécessaire pour séparer le Ca des éléments susceptibles de créer des masses parasites au cours de la mesure au spectromètre de masse dans la gamme des isotopes du calcium. Ces éléments sont: Sr^{2+} (sur les masses 42, 43 et 44), K^+ (sur la masse 40), Mg_2^+ et Ti^+ (sur la masse 48). De part leur position dans le tableau périodique des éléments, Sr, K et Mg possèdent des propriétés physico-chimiques comparables à celles du calcium. Les éléments chimiques Ca, Sr, K et Mg sont séparés par résine échangeuse d'ions afin d'isoler l'élément Ca. L'éventuelle interférence avec Ti^+ sera ensuite testée au cours de la mesure au TIMS.

Une résine échangeuse d'ions (qui a la propriété essentielle de pouvoir échanger les ions qu'elle contient avec d'autres ions provenant d'une solution) est placée dans une colonne de quartz au contact d'une solution à traiter contenant plusieurs solutés (ions ou molécules) susceptibles de se fixer sur la résine. Cette solution s'écoule au contact des grains de résine par l'intermédiaire de l'injection d'une solution éluante convenablement choisie. Les modifications

apportées par le passage sur la résine sont mises en évidence par un fractionnement en portions de volume déterminé. La présence de l'espèce cationique M^+ dans l'éluant modifiera l'équilibre au niveau des sites échangeables de la colonne selon la réaction:



Si la colonne contient plusieurs solutés fixés simultanément par la résine, ceux qui n'y pénètrent pas traversent la colonne sans être retenus, ceux qui y pénètrent sont retenus et les premières fractions de la solution effluente en sont débarrassées. Le soluté le moins retenu apparaîtra le premier dans l'effluent et le plus retenu sera le dernier (Figure II.2.1). L'effet de séparation au cours de la traversée est appelé analyse frontale (d'après Trémillon, 1965).

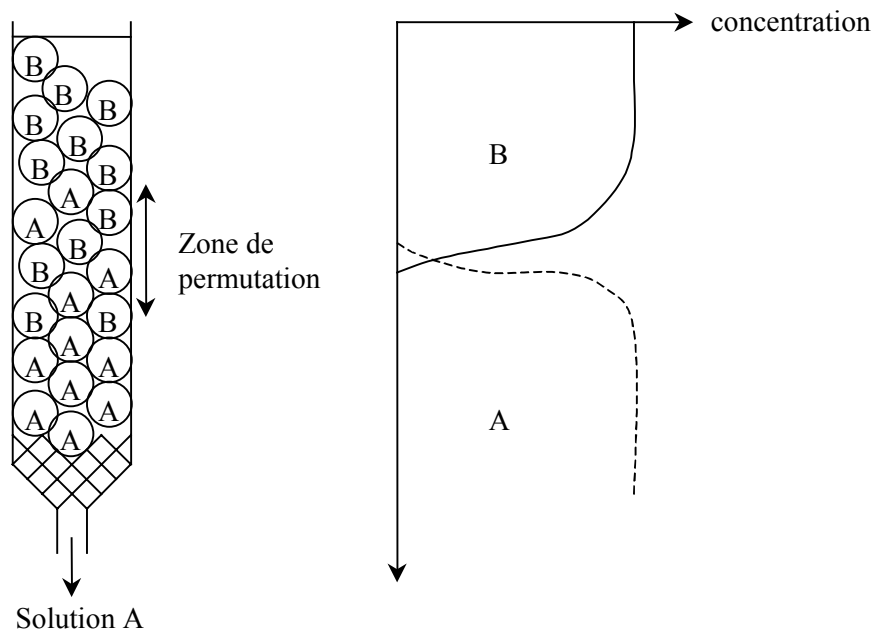


Figure II.2.1: Schéma d'une permutation d'ions par une colonne d'échangeurs d'ions. A droite, isochrone de concentration dans la colonne. L'élément A qui possède une affinité moins importante avec la résine que l'élément B est moins bien retenu par la résine et tombera en premier (d'après Trémillon, 1965).

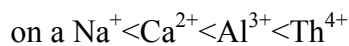
II.2.2 Affinité de la résine utilisée

Pour effectuer les séparations de composés possédant vis-à-vis de la résine des propriétés voisines, les opérations d'équilibre entre les phases solide et liquide doivent être multipliées. Quand cet équilibre est établi, les deux ions ne sont pas partagés de façon identique entre résine et solution: on parle d'affinité. Elle dépend du coefficient de partage P entre la concentration C de la résine et de la solution (respectivement notées avec un indice A et B) :

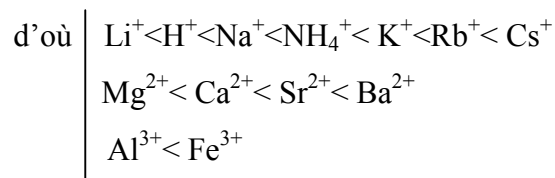
$$P = \frac{C_A}{C_B} \quad (\text{I.2.2})$$

La résine utilisée dans la présente étude est une résine sulfonate (R-SO₃H), Témex 50W-X8, 200-400 mesh. Sa capacité minimale humide est de 1,7 méq/mL et sa densité nominale est de 0,8 g/mL. Pour une telle résine, à température ordinaire, les solutions aqueuses étant diluées (Trémillon, 1965) :

- l'affinité de la résine pour un cation augmente avec la charge de celui-ci :



- pour un cation de même charge, l'affinité augmente avec le numéro atomique :



II.2.3 Fonctionnement théorique d'une colonne fictive à plateaux

Il est commode, pour l'établissement des lois de fonctionnement d'une colonne, de comparer ce fonctionnement à celui d'une colonne fictive qui opérerait dans les conditions d'équilibre entre la résine et la solution. Cette colonne fictive serait constituée de plateaux superposés, contenant chacun une masse Δ_m de résine sèche ; la solution est amenée par portions de volume Δ_{V_i} au contact de la résine de chaque plateau. Le temps nécessaire pour que l'équilibre s'établisse à chaque plateau est attendu ; chaque portion de solution est ensuite séparée de la résine et portée au plateau immédiatement inférieur. Ainsi, la solution du plateau p, en équilibre avec la résine du plateau p, vient au contact de la résine du plateau p+1, avec laquelle elle va se mettre en équilibre, tandis que la résine qui est restée au plateau p va se mettre en équilibre avec la solution provenant du plateau p-1. Ce principe est illustré Figure II.2.2. Le fonctionnement de la colonne fictive à plateau est discontinu ; il a lieu par une suite d'opérations de mise en équilibre et de transferts alternés, la résine étant fixe et la solution s'écoulant d'un volume correspondant à un plateau (Δ_{V_i}) à chaque transfert (p. ex. Glueckauf, 1955; Glueckauf, 1958; Trémillon, 1965).

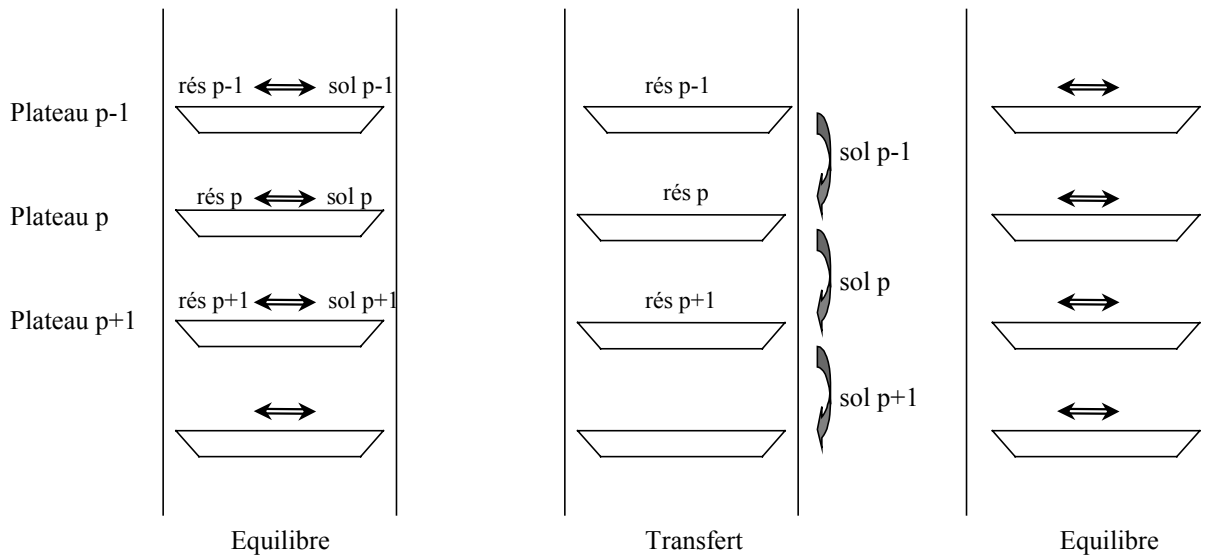


Figure II.2.2: Schéma d'une colonne fictive à plateaux (d'après Trémillon, 1965).

Les performances de la colonne réelle à écoulement continu peuvent alors être comparées avec celles d'une colonne fictive. Lorsque les deux donnent des résultats identiques, on peut dire qu'elles sont équivalentes. Si N est le nombre de plateaux de la colonne fictive correspondante, la colonne réelle de longueur L est dite équivalente à une colonne de N plateaux théoriques. La hauteur du plateau théorique équivalent (HPTE), qui s'obtient par la relation $h = \frac{L}{N}$, caractérise l'efficacité d'une colonne en fonctionnement (Trémillon, 1965).

Elle contrôle notamment la bonne séparation entre les pics et leur étalement. Plus N est important, meilleure est la séparation.

II.2.4 Paramètres influençant la qualité de la séparation chimique

La séparation chimique des éléments Ca, Mg, Sr et K par résine échangeuse d'ions afin d'isoler l'élément Ca requiert un protocole. Afin de mettre au point un protocole de chimie valable pour tous les échantillons de la présente étude, il faut effectuer des calibrations avec différents types d'échantillons. Ceci permettra d'identifier un possible effet de matrice et de contrôler l'étalement des pics. Pour un protocole donné et une colonne donnée, un effet de matrice est observé s'il existe un décalage entre les courbes d'éluion du Ca de différents échantillons. Par ailleurs, une calibration permet également de déterminer la reproductibilité d'une colonne à l'autre. Les colonnes seront reproductibles si, pour un protocole donné, et un échantillon donné, aucun décalage n'est observé entre les différentes courbes d'éluion du Ca. La mise au point d'un tel protocole dépend de différents paramètres.

II.2.4.1 La longueur de la colonne

Plus la colonne est longue, meilleure sera son efficacité (le rapport longueur sur diamètre doit être supérieur à 10 dans le cas idéal). Le volume de lavage doit en revanche être aussi faible que possible, de façon à obtenir une fraction contenant le constituant élué sous un volume restreint, donc peu dilué par rapport à l'échantillon initial. On évitera ainsi d'entraîner d'une façon appréciable les autres constituants (d'après Trémillon, 1965).

Des essais ont été effectués sur trois hauteurs différentes de résine, le diamètre de la colonne en quartz étant de 0,6 cm. Dans un cas, la hauteur de résine était de 8,5 cm et dans les autres cas, elle était de 12,8 et de 13,3 cm, sous HCl 1,5 N à chaque fois. La première hauteur de résine n'a cependant pas été retenue, les pics des différents éléments n'étant pas bien séparés.

II.2.4.2 Le choix de l'éluant

Pour les alcalins et les alcalino-terreux, l'ion H^+ est utilisé comme éluant (Trémillon, 1965). Un schéma d'éluion pour séparer les alcalins et les alcalino-terreux a été décrit par Tera et al. (1970) et utilisé par Russell et Papanastassiou (1978). Dans la présente étude, différentes normalités d'acide chlorhydrique ont été testées. La séparation optimale a été obtenue pour un chargement et une éluion de l'échantillon préalablement évaporé à sec et centrifugé, sous HCl 1,5 N. Les colonnes ont ensuite été lavées avec HCl 6 N puis H_2O et stockées dans HCl 4 N.

II.2.4.3 Le choix de l'échantillon

D'après ce qui précède, les possibles interférences avec le Ca sont Mg, K et Sr. La calibration d'échantillons pauvres et riches en ces éléments permet donc de déterminer un possible effet de matrice. L'eau de mer a été retenue pour ses fortes concentrations en K et Mg. Un phosphate a été choisi pour ses faibles concentrations en ces éléments. Les concentrations en ppm, mesurées par ICP-AES de ces différents éléments sont reportées dans le Tableau II.2.1. L'ensemble de ces échantillons contient du sodium. La bonne séparation de cet élément par rapport aux autres éléments a également été testée. Un trop fort étalement de pic de cet élément pourrait en effet perturber l'émission du calcium.

Tableau II.2.1: Concentrations en ppm des différents échantillons ayant servi à la calibration des colonnes.

Référence	Désignation	Ca	Sr	Mg (ppm)	K	Na
E 5109	Eau de mer (Manche)	346	6,9	1 150	426	8 610
Pho 3034	Phosphate	324	2,3	4,1	0,8	10,8

II.2.5 Protocole de séparation du calcium des autres éléments

II.2.5.1 Elution du Ca et du Sr

Un échantillon d'eau de mer a été chargé sur une colonne contenant 13,3 mL de résine. Le chargement de l'échantillon et son élution ont été réalisés avec HCl 1,5 N. Vingt fractions de 2 mL ont été récupérées. Les concentrations correspondantes en Na, Ca, K, Mg et Sr ont été déterminées par ICP-AES. L'allure des courbes d'élution de ces éléments est représentée Figure II.2.3. Le calcium est bien séparé des autres éléments: Na, Mg et K tombent les premiers puisque moins bien retenus par la résine. Le calcium vient ensuite, suivi par le Sr dont l'affinité avec la résine est la plus grande.

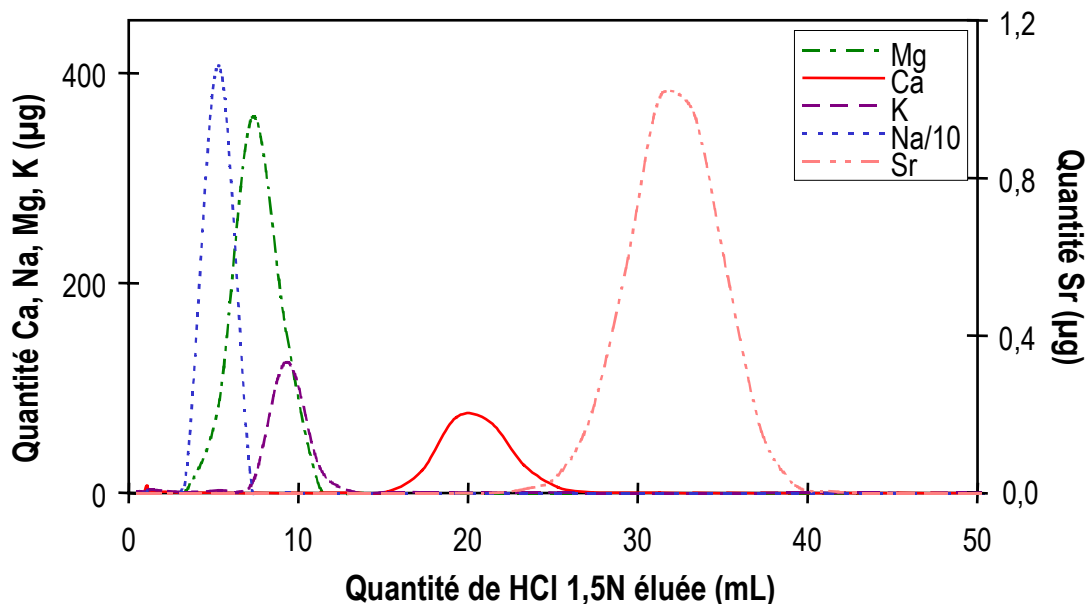


Figure II.2.3: Courbes d'élution de l'eau de mer E 5109 pour un chargement et une élution sous HCl 1,5 N; la hauteur de résine étant de 13,3 cm.

Afin d'essayer de parfaire les courbes de calibration, deux colonnes notées, A et B, contenant 12,8 cm de résine et deux colonnes, notées C et D, contenant 13,3 cm de résine ont été testées. Des échantillons d'eau de mer (colonnes A et C) et de phosphate (colonnes B et

D) ont été testés pour les deux séries de colonnes. 9 et 14 fractions de 2 mL de HCl 1,5N ont été récupérées pour déterminer les pics d'élution du Ca et du Sr pour le phosphate et l'eau de mer, respectivement. Afin de tester la reproductibilité d'une même colonne, ainsi qu'un possible effet de matrice, un échantillon de phosphate a été passé sur la colonne A précédente (notée Abis). 14 fractions de 2 mL de HCl 1,5 N et 7 fractions de HCl 6 N ont ainsi été récupérées. Ces 7 fractions sont destinées à la récupération des terres rares.

L'ensemble des courbes d'élution de Ca et Sr a été représenté Figure II.2.4. Un décalage de 2 mL est observé entre les deux séries. Au sein d'une même série, les éluions sont par contre cohérentes pour les éléments Ca et Sr, les pics sont peu étalés et la séparation entre ces éléments est effective. De même, la reproductibilité est bonne et il n'y a pas d'effet de matrice entre l'eau de mer et le phosphate, tous deux passés sur la même colonne A. Les courbes d'élution du Sr correspondant aux colonnes B et C ne sont pas complètes car 9 fractions de 2 mL n'ont pas suffi à récupérer l'intégralité des pics de Ca et de Sr. Les allures des courbes du Sr permettent toutefois de conclure à la reproductibilité des pics pour une hauteur de résine donnée. Les intensités des pics sont en revanche différentes d'une calibration à l'autre car la même quantité d'échantillon n'a pas été chargée sur la colonne pour chacun d'entre eux.

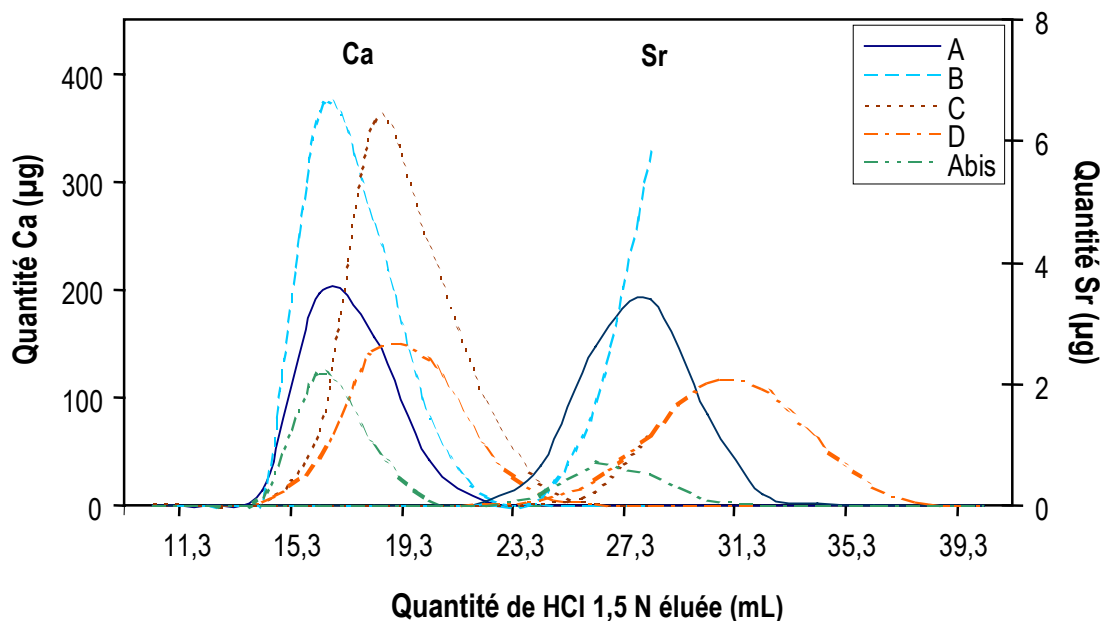


Figure II.2.4: Courbes d'élution du Ca et du Sr pour différents composants (eau de mer, phosphate), différentes hauteurs de résine (12,8 et 13,3 cm) et différentes colonnes (A, B, C et D).

II.2.5.2 Elution des terres rares

Pour les Terres rares (REE), 7 fractions de 1 mL de HCl 6 N du phosphate, notées de 17 à 23 ont été collectées. Les concentrations en REE ont été déterminées à l'ICP-MS. Dans la première et la dernière fraction, l'ICP-MS ne détecte pas de REE. Dans les autres fractions, les terres rares lourdes tombent avant les terres rares légères, comme cela est bien connu pour une séparation des REE par l'acide chlorhydrique (Figure II.2.5). En récupérant l'intégralité des fractions 17 à 23, le spectre total des REE est ainsi récupéré. La concentration totale de chaque terre rare est obtenue en sommant les concentrations mesurées dans chacune des fractions collectées. Un tel protocole de chimie permet donc de séparer non seulement le Ca des éléments parasites (K, Mg et Sr), mais aussi de récupérer le Sr et les REE, ce qui n'avait pas encore été testé à ce jour.

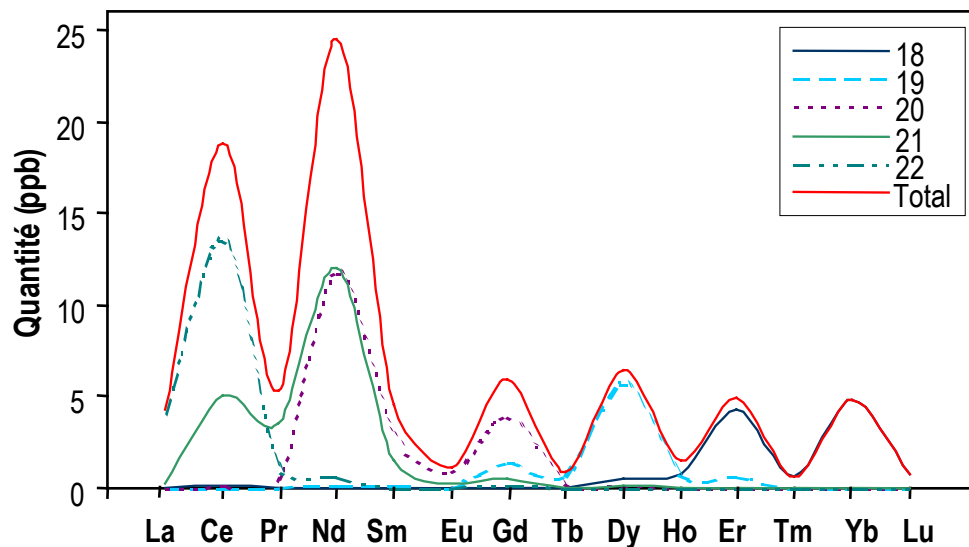


Figure II.2.5: Elution des REE avec HCl 6 N. Les fractions notées 18 à 22 correspondent aux fractions éluées contenant des REE. La courbe notée "Total" correspond à la quantité totale des différentes terres rares contenue dans l'ensemble des fractions.

II.2.5.3 Vieillissement de la résine

Afin de tester les effets du vieillissement de la résine sur le pic du Ca, une nouvelle calibration de ce pic a été effectuée sur deux colonnes. L'une d'entre elles n'a été que peu utilisée (colonne G, 5 passages), l'autre a servi plus souvent (colonne C, 15 passages). 10 fractions de 1 mL de HCl 1,5 N ont été collectées pour chaque colonne. Les concentrations en Ca de chaque fraction ont été déterminées par ICP-AES. Les deux courbes d'éluion du Ca sont représentées Figure II.2.6.

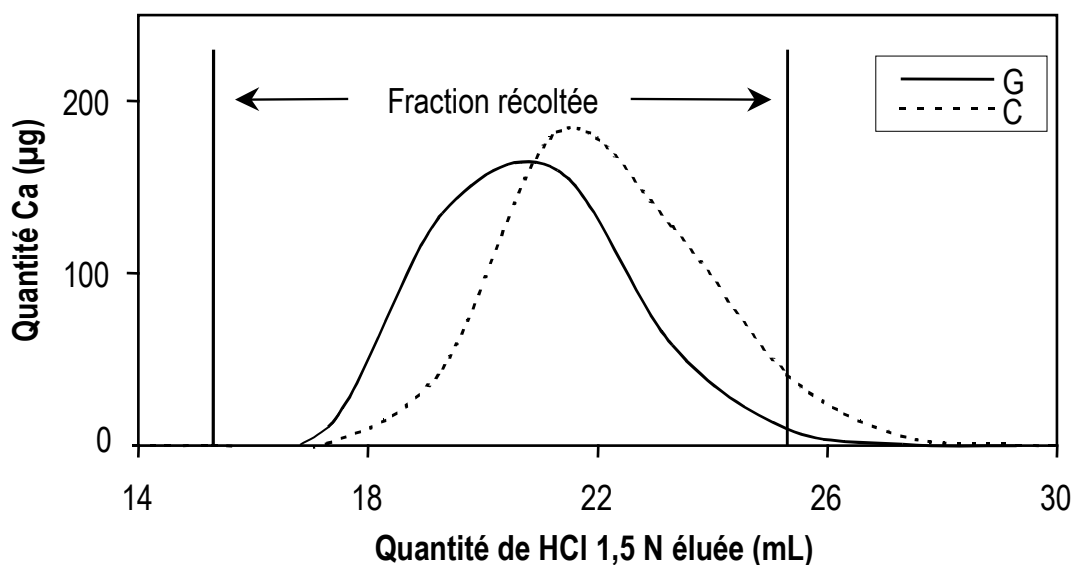


Figure II.2.6: Déplacement du pic du calcium au cours du temps pour deux colonnes notées C et G. La colonne G n'a que peu servi, contrairement à la colonne C.

Il ressort qu'au fil du temps le pic du Ca a tendance à se déplacer vers la droite; une déformation de la courbe en cloche est ainsi observée ("tailing"). 2% de perte sont enregistrés pour la colonne G, ce qui peut induire un fractionnement des isotopes du Ca si la quantité éluee sur cette colonne est utilisée pour une analyse au TIMS. L'amplitude du fractionnement se produisant au cours de la séparation chimique du Ca des autres éléments a ensuite été quantifiée. Les résultats sont présentés ci-après.

II.3 DETERMINATION DE L'AMPLITUDE DU FRACTIONNEMENT SUR LA COLONNE

II.3.1 Procédure expérimentale

1 mL d'eau de mer E 5109, prélevée en Atlantique, non loin des côtes du Royaume-Uni, a été évaporé à sec, repris dans 0,5 mL de HCl 1,5 N, puis passé sur colonne. 11,3 mL de cet acide ont été nécessaires pour le chargement sur la colonne de l'échantillon puis l'éluion de Na, K et Mg. 8 fractions de 2 mL éluées par le même acide ont ensuite été récupérées. Les concentrations de Ca de chaque fraction ont été déterminées par ICP-AES sur un aliquote de la fraction collectée. La courbe de calibration montre une courbe en cloche (Figure II.3.1). Les fractions notées 3 à 6, contenant plus de 10 µg de calcium (quantité nécessaire pour effectuer une mesure correcte), ont été retenues pour être passées au spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS). Chaque fraction a été évaporée à sec à 100°C dans un bécher en téflon. Les

échantillons ont ensuite été déposés sur rubans simples de Ta et chargés dans le spectromètre pour être mesurés, par une technique modifiée d'évaporation totale. Cette technique a été explicitée ultérieurement (paragraphe II.4).

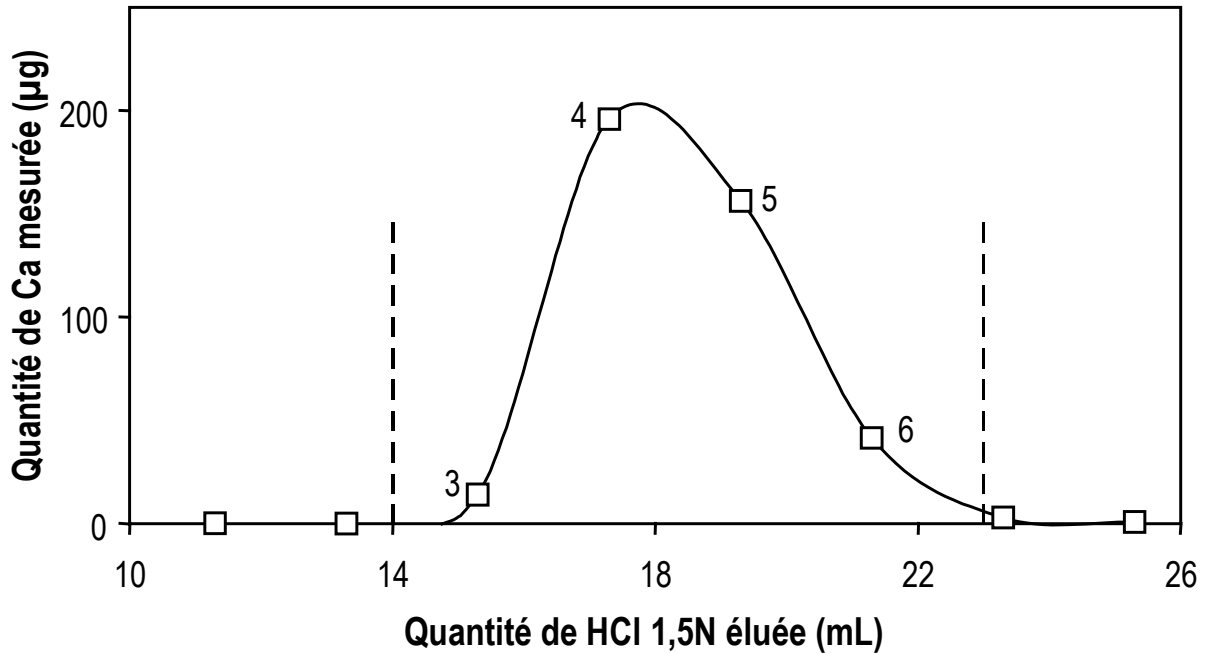


Figure II.3.1: Courbe de calibration du calcium d'un échantillon de 1 mL d'eau de mer E 5109.

Un blanc de Ca a également été effectué pour cerner une éventuelle pollution de l'échantillon par un apport de Ca au cours de la manipulation. Le blanc de Ca est de 0,25 µg, ce qui est plus de 1500 fois inférieur à la plus petite fraction de Ca passée sur colonne. Il ne présente donc pas d'influence significative sur le résultat de l'analyse et aucune correction n'est nécessaire.

II.3.2 Résultat des mesures au TIMS

Les rapports isotopiques $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ et $^{43}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ont été mesurés par un protocole modifié d'évaporation totale. Les résultats de ces mesures ont été reportés dans le Tableau II.3.1. La valeur moyenne pondérée par la concentration en Ca de chaque fraction a également été déterminée. L'erreur donnée pour cette valeur correspond à l'incertitude statistique (2 sigma de la moyenne) des quatre fractions.

Tableau II.3.1: Résultat des mesures de quatre fractions d'eau de mer par évaporation totale.

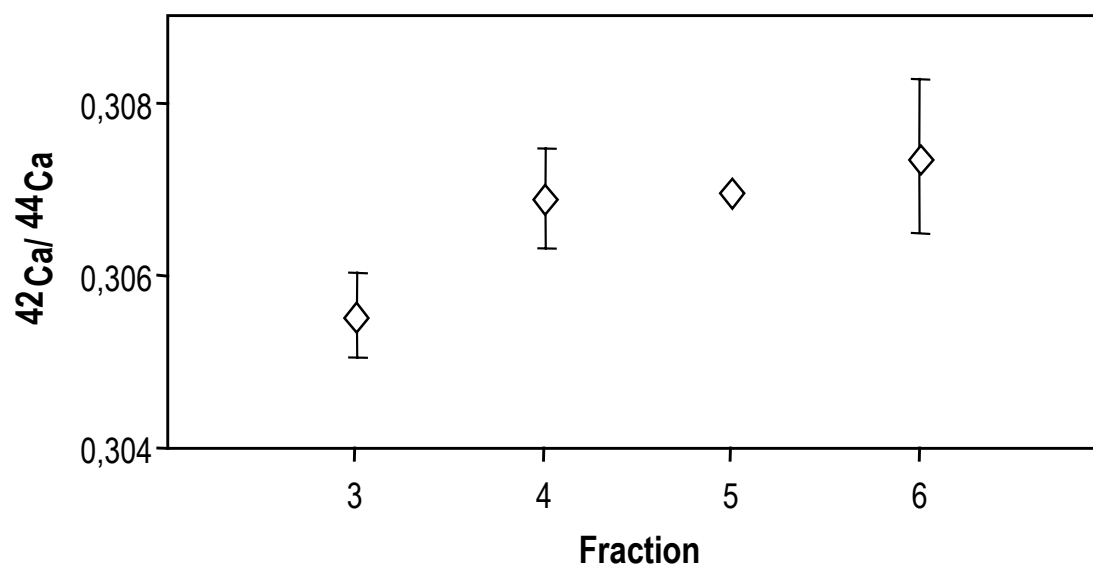
Fraction	$^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$	$^{43}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$	(ppm)
3	$0,30555 \pm 49^*$	$0,06440 \pm 10^*$	14,0
4	$0,30689 \pm 57^*$	$0,06445 \pm 9^*$	196,0
5	$0,30697 \pm 8^*$	$0,06450 \pm 2^*$	156,2
6	$0,30736 \pm 89^*$	$0,06446 \pm 14^*$	41,4
Moyenne pondérée	$0,30692 \pm 79$	$0,06447 \pm 4$	

*

reproductibilité interne; se réfère aux derniers chiffres de la composition isotopique.

° reproductibilité externe; se réfère aux derniers chiffres de la composition isotopique.

La variation est de 0,00181 entre la première et la dernière fraction collectée pour le rapport $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ (Figure II.3.2). Cette valeur est supérieure à l'incertitude de mesure et traduit donc un fractionnement au cours de l'élution. La différence est principalement marquée entre la première fraction collectée et les trois suivantes qui sont relativement homogènes. Pour le rapport $^{43}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ la dispersion est moins nette en fonction des fractions récupérées. Elle est de 0,0006 entre la première et la dernière fraction et est donc comprise dans l'incertitude de mesure.

Figure II.3.2: Variation du rapport isotopique $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ en fonction de la fraction éluee.

Ce résultat se retrouve lorsque le rapport $^{43}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ est représenté en fonction du rapport $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ (Figure II.3.3), on observe qu'une fraction a une valeur $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ significativement différente de celle des autres. L'amplitude des variations pour $^{43}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ n'est pourtant pas significative. La valeur moyenne pondérée est également représentée dans ce graphique.

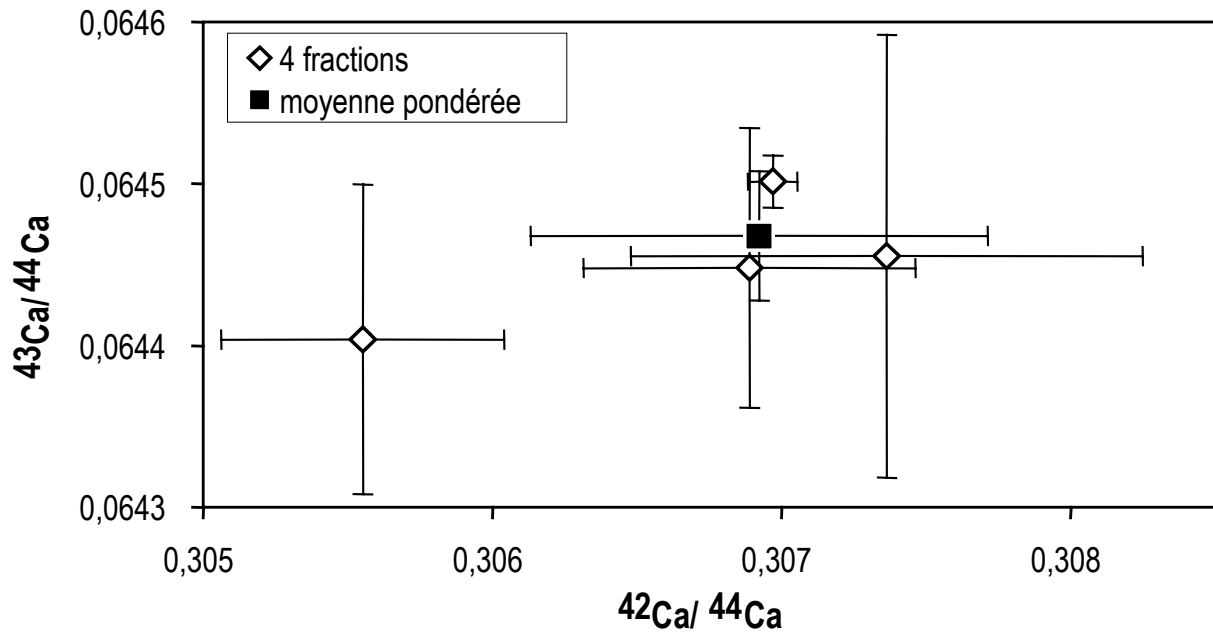


Figure II.3.3: Variation du rapport isotopique $^{43}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ en fonction du rapport $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ pour les quatre fractions éluées et pour la valeur moyenne pondérée.

II.3.3 Quantification du fractionnement

II.3.3.1 Variation du rapport isotopique $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ au cours de l'éluion

La différence Δ entre la composition isotopique $\delta^{42}\text{Ca}$ mesurée pour chaque fraction éluée et la valeur $\delta^{42}\text{Ca}$ de la valeur moyenne pondérée de l'échantillon a été calculée et présentée dans le Tableau II.3.2.

Tableau II.3.2: Détermination de $\Delta(^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})$ pour les quatre fractions éluées.

Fraction éluee (mL) ^a	% de Ca dans la fraction	$\Delta(^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})^b$
13,3 - 15,3	3,4	-4,46
15,3 - 17,3	48,1	-0,10
17,3 - 19,3	38,3	0,16
19,3 - 21,3	10,2	1,43

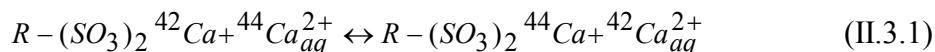
^a les premiers 13.2 mL de HCl 1,5 N ont permis d'éluier Mg et K

^b $\Delta = \delta_{\text{fraction}} - \delta_{\text{pondéré}}$ avec $\delta_{\text{pondéré}} = 0$ et $\delta_{\text{fraction}} = [^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}_{\text{fraction}} / ^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}_{\text{pondéré}} - 1] * 10^3$

La Figure II.3.4 représente la déviation Δ (en ‰) en tant que fonction du pourcentage cumulatif de Ca collecté. On observe une progression allant des valeurs négatives aux valeurs positives de Δ , ce qui rappelle un résultat bien connu en milieu faiblement acide: les isotopes légers sont préférentiellement retenus par la résine. Au cours de l'éluion, les fractions enrichies en ^{44}Ca tomberont avant celles enrichies en ^{42}Ca et ^{43}Ca . On

retrouve le fait illustré Figure II.3.4 que la première fraction est la plus enrichie en ^{44}Ca alors que les fractions se rapprochant du plat de pic ont un Δ proche de zéro. La dernière fraction étant quant à elle enrichie en ^{42}Ca .

Pour l'échange ionique entre $^{42}\text{Ca}^{2+}$ et $^{44}\text{Ca}^{2+}$ dans un système d'extraction phase organique/liquide, l'équation d'échange suivante peut être proposée (d'après Heumann et Klöppel, 1981):



l'indice aq fait référence à la phase liquide, $R - \text{SO}_3^-$ correspondant au radical organique (noté org par la suite) de la résine.

La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit pour sa part:

$$K = \frac{(\text{}^{42}\text{Ca}/\text{}^{44}\text{Ca})_{aq}}{(\text{}^{42}\text{Ca}/\text{}^{44}\text{Ca})_{org}} = \alpha = 1 + \varepsilon \quad (\text{II.3.2})$$

avec α facteur de séparation entre les deux phases et ε facteur d'enrichissement du soluté par rapport à la résine.

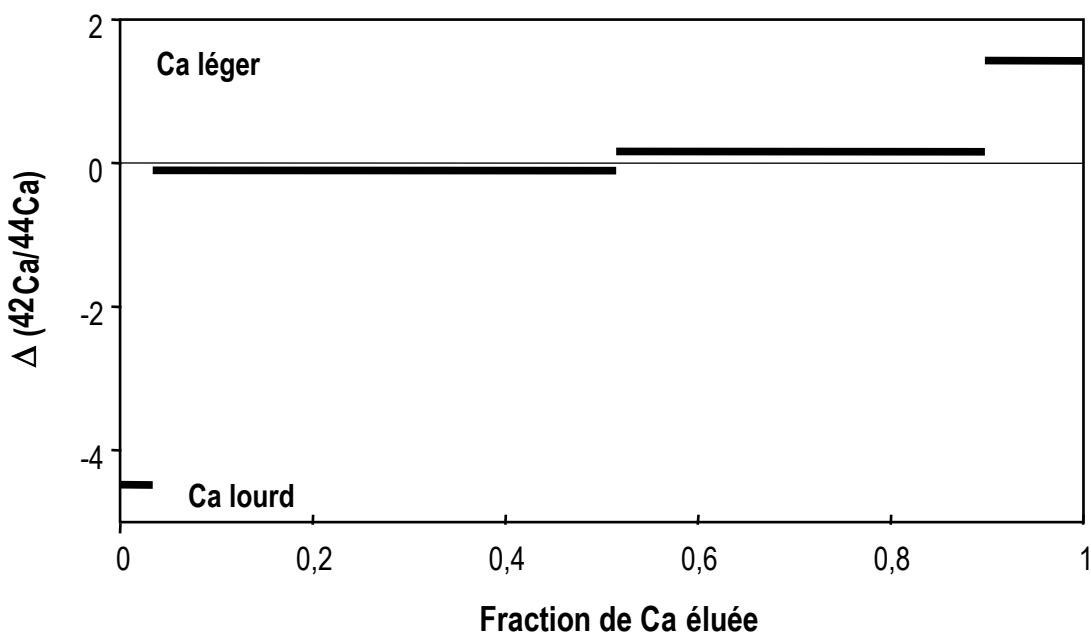


Figure II.3.4: Déviation Δ (en ‰) de $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ de chaque fraction éluee par rapport à la valeur moyenne pondérée. Elle est présentée comme fonction de la fraction cumulée de Ca élué. On en déduit une variation totale de $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ de 6 ‰.

Un fractionnement relativement important des isotopes du Ca au cours de l'élution est mis en évidence: une variation de 5,9 ‰ dans le rapport $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ entre la première et la dernière fraction éluee, correspondant respectivement à 3,4 % et 10,2 % de Ca. Ceci correspond à une variation de 3 ‰ par u.m.a.

II.3.3.2 Détermination de la hauteur du plateau théorique équivalent (HPTE)

Pour déterminer si les résultats de mesure des isotopes du Ca donnés dans le Tableau II.3.2 présentent un fort ou un faible enrichissement par rapport au nombre de plateaux théoriques, le nombre N de ces plateaux est estimé par la relation (d'après Trémillon, 1965):

$$N = 8 \cdot \left(\frac{V_A}{\delta V} \right)^2 \quad (\text{II.3.3})$$

où V_A représente le volume élué au maximum du pic d'élution du Ca (la concentration correspondante étant notée C_M)
 δV correspond au volume d'effluent pour lequel la concentration de l'ion élué est supérieure à $C = \frac{C_M}{e}$ avec $e = 2,718$ (Trémillon, 1965).

Ces paramètres sont illustrés sur la Figure II.3.5. On trouve $N = 97$. On en déduit donc la HPTE (hauteur du plateau théorique équivalent), selon la relation $h = \frac{L}{N}$, où L représente la longueur de résine dans la colonne et N le nombre théorique de plateaux équivalents (c.f. paragraphe II.2.3). D'où $h = 1,4$ mm. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées par Russell et Papanastassiou (1978) ($N = 100$ et $h = 1,7$ respectivement) et permettent une bonne séparation entre les pics au cours de l'élution.

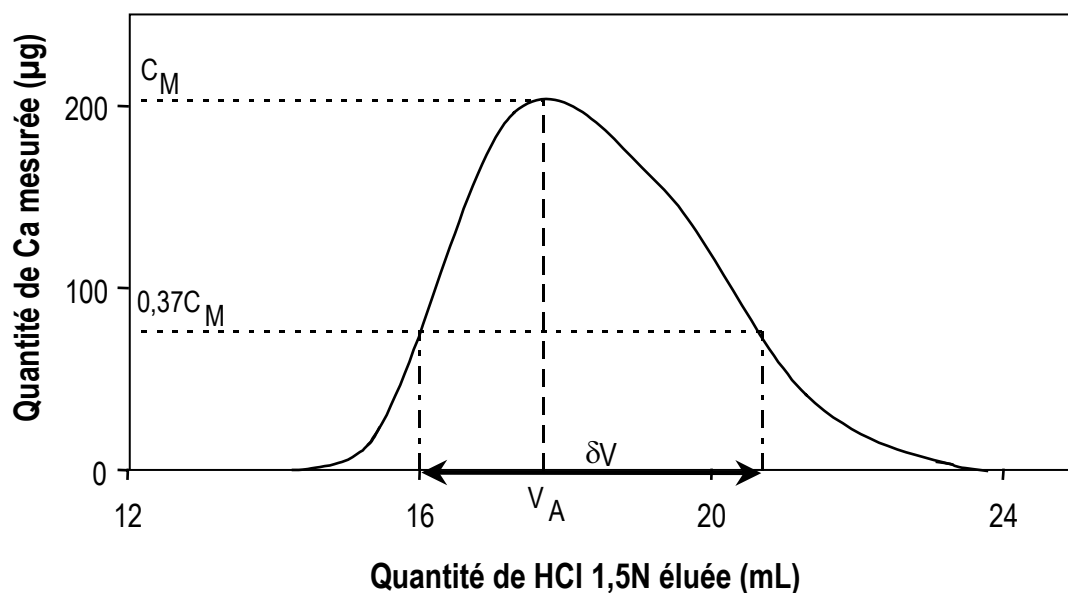


Figure II.3.5: Définition des paramètres permettant de déterminer N , le nombre de plateaux théoriques équivalents. Les différentes notations sont explicitées dans le texte.

II.3.3.3 Détermination du facteur d'enrichissement

Le facteur d'enrichissement ε représente le rapport à l'équilibre de $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ dans le soluté par rapport à $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ dans la résine comme cela est explicité par l'équation (II.3.2). Plus ce facteur est proche de 0, plus le fractionnement isotopique additionnel, lié à la complexation du Ca ou d'autres problèmes analytiques est faible. On peut par ailleurs noter R le rapport de $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ dans la fraction éluée et de $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ dans l'échantillon initial. Comme $R = 1 + \Delta \cdot 10^{-3}$ (Russell et al., 1978), $\ln R$ est équivalent à $\Delta \cdot 10^{-3}$. La Figure II.3.6 représente la variation de $\ln R$ en fonction du pourcentage cumulé de Ca élué. Il existe une courbe de tendance linéaire passant par les données même si les fractions de Ca éluées sont trop grossières pour faire un bon ajustement. Cette droite a pour pente $6,5 \cdot 10^{-5}$. D'après Glueckauf (1958), la pente est égale à $\varepsilon \cdot \sqrt{N}$. Comme $N = 97$, il vient $\varepsilon = 6,6 \cdot 10^{-6}$.

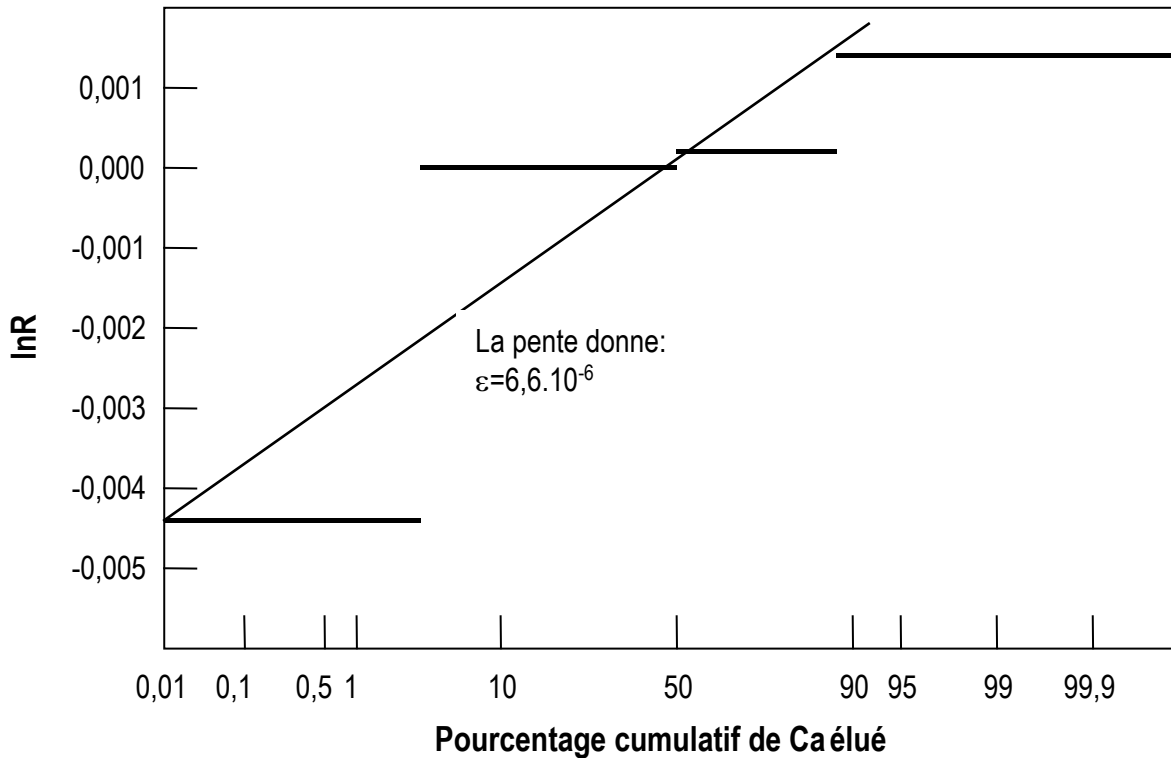


Figure II.3.6: Variations isotopiques en fonction du pourcentage cumulé de Ca élué, dans une échelle de probabilité. R est défini par le rapport $(^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_{\text{fraction}} / (^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_{\text{moyenne_cumulée}}$. $\ln R$ est équivalent à $\Delta \cdot 10^3$. Les données forment approximativement une droite même si les fractions de Ca éluées sont plutôt grossières, rendant difficile l'obtention d'un bon ajustement. En faisant l'approximation que la pente de cette droite est égale à $\varepsilon \cdot \sqrt{N}$ (Glueckauf, 1955), avec ε facteur d'enrichissement du soluté par rapport à la résine et N nombre de plateaux théoriques, on trouve $\varepsilon = 6,6.10^{-6}$.

En comparaison, Russell et Papanastassiou (1978) avaient trouvé un facteur d'enrichissement $\varepsilon = 2,1.10^{-4}$. Le soluté est donc plus proche de l'équilibre théorique avec la résine dans le cadre de la présente étude. L'étude théorique suggère que tous les sites actifs de la résine sont également accessibles. Or dans la nature, des mécanismes fonction de la masse de l'élément considéré peuvent influencer les forces d'attraction de nature électrostatique. Les sphères d'hydratation autour des cations peuvent ainsi être partiellement arrachées au cours de leur transport dans la résine. De tels phénomènes peuvent mener à la partition de l'équilibre isotopique entre la résine et l'éluant dans le plateau, tel que cela est suggéré par Lee et Begun (1958).

II.3.4 Protocole de chimie

Les résultats précédents ont permis de mettre au point un protocole efficace pour séparer l'élément Ca de Mg, K et Sr, indemne d'effet de matrice et assurant une bonne reproductibilité des courbes de calibration. Ce protocole est décrit dans le Tableau II.3.3. Le chargement de l'échantillon évaporé à sec et l'élution du Ca se font avec HCl 1,5 N. 16 mL du même acide permettent ensuite de récupérer l'intégralité du pic du Sr. 7 mL de HCl 6 N servent finalement à récupérer les terres rares. Deux pleins de HCl 6 N sont ensuite versés successivement, suivis par H₂O jusqu'à atteindre la neutralité de la solution afin de nettoyer les sites d'échange des résines. Les colonnes sont ensuite remplies de HCl 4 N afin de régénérer et de stocker la résine jusqu'à la chimie suivante.

Tableau II.3.3: *Protocole de chimie pour l'élution du Ca.*

Tâche	Effet
Plein de la colonne avec HCl 1,5 N	Mise sous condition de la résine
Echantillon sur colonne dans 0,5 mL HCl 1,5 N	Chargement de l'échantillon
4 x 0,2 mL HCl 1,5 N	
3 x 4 mL HCl 1,5 N	Elution de Na, Mg et K
11 mL HCl 1,5 N	Elution du Ca
16 mL HCl 1,5 N	Elution du Sr
7 mL HCl 6 N	Elution des REE
2 x Plein de HCl 6 N	Rinçage de la résine pour sa régénération
H ₂ O jusqu'à pH neutre	
Plein de HCl 4 N	Conservation de la résine

Un fractionnement de 3 % par u.m.a résultant de ce protocole de chimie a été trouvé entre le début et la fin de l'élution du pic du calcium, les isotopes légers étant préférentiellement retenus par la résine. Il en ressort la nécessité de récupérer l'intégralité du pic du calcium afin d'éviter ce fractionnement ou d'ajouter un double spike avant passage sur la colonne (dans ce cas le spike et l'échantillon sont identiquement affectés par le fractionnement survenant sur la colonne). La bonne reproductibilité de la courbe d'élution du Ca étant fonction de la hauteur de la résine, sept colonnes de quartz de 6 mm de diamètre ont été préparées, contenant chacune 13,3 cm de résine. La résine vieillissant relativement vite, elle sera changée au bout d'environ 10 passages afin de garantir son efficacité. Le protocole de chimie décrit dans le Tableau II.3.3, qui permet de récupérer tout le calcium, a été appliqué aux échantillons de la présente étude. Des calibrations régulières des colonnes ont en outre permis d'éviter tout biais lié au vieillissement de la résine.

II.4 PROTOCOLE DE MESURE AU TIMS DES ISOTOPES DU CALCIUM

Une fois le protocole de chimie défini, il reste à proposer un protocole de mesure des isotopes du calcium par spectrométrie de masse à thermo ionisation. L'expression des résultats sous la notation de $\delta^{40}\text{Ca}$ et de $\delta^{42}\text{Ca}$ requiert également la détermination d'un standard. Il n'existe cependant aucun standard international reconnu comme tel. En accord avec la proposition de Zhu et MacDougall (1998), l'eau de mer, qui est fortement concentrée en Ca (400 mgL^{-1} , Taylor et MacLennan, 1985) et dont la composition isotopique semble homogène en raison du long temps de résidence du Ca ($\approx 1 \text{ Ma}$, Broecker et Peng, 1982) tant en surface qu'en profondeur, a été retenue en tant que standard interne pour la présente étude.

La composition isotopique de l'eau de mer actuelle a permis de calibrer un double spike ^{43}Ca - ^{48}Ca (qui permet de corriger le fractionnement survenant dans le spectromètre) à l'aide d'un protocole modifié d'évaporation totale dans lequel le faisceau ionique a été mesuré du début à la fin de l'émission. Ce protocole s'affranchit de l'incertitude gravimétrique inhérente à la calibration du double spike. En intégrant la somme des intensités des pics, l'effet du fractionnement peut en outre être minimisé puisque l'évaporation totale du réservoir annule l'effet d'enrichissement de la vapeur en isotopes légers. Cette calibration permet de redéterminer la composition isotopique du Ca de l'eau de mer de façon précise puis de proposer un protocole de mesure de la composition isotopique d'échantillons naturels.

Ce protocole permet notamment de déterminer la composition isotopique du calcium d'un échantillon par déconvolution de deux mesures indépendantes: une mesure de l'échantillon seul et une autre de l'échantillon auquel a été rajouté le double spike ^{43}Ca - ^{48}Ca préalablement calibré. Chacune de ces mesures a en outre été corrigée des effets du fractionnement instrumental à l'aide d'une loi exponentielle tel que cela a été décrit par Russell et al. (1978).

Ces résultats sont présentés sous la forme d'un article publié dans Geostandard Newsletter en décembre 2001.

The Calcium Isotope Composition of Modern Seawater Determined by Thermal Ionisation Mass Spectrometry

Anne-Désirée **Schmitt**, Guido **Bracke** (1), Peter **Stille*** and Bernard **Kiefel**

Centre de Géochimie de la Surface (CNRS) - EOST, 1 rue Blessig, F-67084 Strasbourg Cedex

(1) Present address: Institut für interdisziplinäre Isotopenforschung an der Universität Leipzig Permoserstrasse, 15 D-04318 Leipzig

* Corresponding author. e-mail: pstille@illite.u-strasbg.fr

The Ca isotopic composition of modern seawater has been determined using a ^{43}Ca - ^{48}Ca double spike, which was calibrated using a $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ seawater ratio of 0.30587 ± 0.00026 . This ratio was determined from a total evaporation experiment in which the ion beam was measured from the beginning to the end of the emission. With integration of the peak intensities, the fractionation effects can be minimised, since total evaporation of the reservoir cancels out the effect of vapour enrichment in the light isotopes. This experiment avoids the gravimetric uncertainty inherent in the double spike calibration. This calibration allows the precise redetermination of the seawater isotopic composition of Ca. A mean $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratio for two Atlantic water samples of 45.143 ($2s_{\text{mean}} = 0.003$) was found. The good reproducibility of the Ca isotope ratios in present seawater and the very strong isotopic homogeneity of Ca in the oceans illustrate the advantage of using seawater as the common standard, with the advantage of decreasing interlaboratory bias.

Keywords: calcium isotopic composition, seawater, mass spectrometry, total evaporation, Ca standard.

La composition isotopique en Ca de l'eau de mer actuelle a été déterminée à l'aide d'un double spike ^{43}Ca - ^{48}Ca qui a été calibré grâce à un rapport isotopique $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ de l'eau de mer de 0.30587 ± 0.00026 . Ce rapport a été déterminé à l'aide d'un protocole reposant sur l'évaporation totale, dans lequel le faisceau ionique a été mesuré du début à la fin de l'émission. En intégrant la somme des intensités des pics, l'effet de fractionnement peut être minimisé puisque l'évaporation totale du réservoir annule l'effet d'enrichissement de la vapeur en isotopes légers. Ce protocole s'affranchit de l'incertitude gravimétrique inhérente à la calibration du double spike. Cette calibration permet de redéterminer la composition isotopique du Ca de façon précise. Une valeur moyenne du rapport $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ pour deux échantillons d'eau de l'Atlantique de 45.143 ± 0.003 a été trouvée. La bonne reproductibilité des rapports isotopiques du Ca de l'eau de mer actuelle ajoutée à la grande homogénéité de la composition isotopique du Ca dans les océans mettent en avant l'avantage d'utiliser l'eau de mer en tant que standard commun.

Mots-clés : composition isotopique du calcium, eau de mer, spectrométrie de masse, évaporation totale, standard de Ca.

Calcium is the fifth most abundant element in the silicate Earth (~ 3% m/m) and is also an essential component in animal and plant tissues. Calcium has six naturally occurring isotopes (masses 40, 42, 43, 44, 46, 48), with ^{40}Ca being by far the most abundant (97%). The isotopic composition of Ca varies due to both mass dependent natural fractionation and the production of ^{40}Ca from the radioactive (β^-) decay of ^{40}K (Marshall and DePaolo

1982, Fletcher *et al.* 1997a). Calcium isotope ratios can reveal important information on biological and geological processes due to isotopic fractionation through food chains and kinetic effects (Skulan *et al.* 1997). In addition, Ca isotopes may be used to model the global Ca cycle and as a palaeothermometer (Zhu and MacDougall 1998, De La Rocha and DePaolo 2000, Nägler and Eisenhauer 2000, Nägler *et al.* 2000).

Table 1.
Comparison of $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratios of a CaCO_3 standard and of seawater determined in different laboratories

Reference	This study	Russell <i>et al.</i> (1978)	Skulan <i>et al.</i> (1997)	Zhu and MacDougall (1998)	IUPAC (1998)
$(^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})\text{CaCO}_3$	-	0.31221 ± 125^a	0.31221 ± 125^a	$0.30880 \pm ?^b$	0.3102 ± 204
$(^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_{\text{seawater}}$	0.30563 ± 2	0.31192 ± 125^a	0.31235 ± 125^a	$0.30852 \pm ?^b$	-
$(^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_{\text{seawater-evtot}}$	0.30587 ± 26	-	-	-	-

^a calculated from mass bias of 2. ^b $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ was set to 0.0217. - the CaCO_3 standard sample used by these different authors are not the same. seawater_evttot measurement of seawater in static mode by total evaporation. The uncertainties are expressed as 2s of the mean and refer to the final digits.

The determination of Ca isotope compositions has been carried out using thermal ionisation mass spectrometry and a double spike technique (Russell *et al.* 1978, Skulan *et al.* 1997, Zhu and MacDougall 1998, Nägler and Villa 2000) to correct for experimental mass fractionation. Alternatively, Ca isotope ratios may be determined using multi-collector ICP-MS, which induces an enormous mass bias of up to 5% per amu due to instrumental mass discrimination (Halicz *et al.* 1999). In this case, a calibration sample-unknown sample bracketing technique is used to compare calibration and unknown samples in a manner analogous to the determination of stable isotope ratios in gases, such as CO_2 .

In order to be able to compare the Ca isotope data of different laboratories, a common Ca isotopic standard is necessary. Published Ca isotope ratios of CaCO_3 salts used so far as standards, can only be considered as internal laboratory values, as they vary significantly between different laboratories (Table 1). Furthermore, Russell *et al.* (1978) showed that industrially produced CaCO_3 salts may have a fractionated composition. Jungck *et al.* (1984) discussed in detail the difference in the measured "normal" laboratory standard Ca isotopic composition between CalTech and LaJolla and suggest that methodological approaches, such as in the measurement protocol may have led to different values. It is unlikely that the actual compositions of "standard samples" would vary to such an extent.

In order to avoid industrially produced CaCO_3 salts with fractionated initial isotopic compositions, Nägler and Villa (2000) used a natural fluorite as a Ca standard free of technical or biological isotopic fractionation. Zhu and MacDougall (1998) point to the importance of "referring measured values to a common standard such as seawater" in order to compare data from different laboratories.

Zhu and MacDougall (1998; who studied five seawater samples distributed world-wide and from

different depths) and De La Rocha and DePaolo (2000; who studied five widely distributed seawater samples) showed that, within uncertainties, the Ca isotopic composition of seawater remains the same. This is due to the Ca residence time (approximately 1 Ma; Broecker and Peng 1982, Zhu and MacDougall 1998), which is long compared to the mixing time of ocean water (10^3 years). Therefore, seawater seems to be a very suitable reservoir to serve as the Ca standard. Seawater has a relatively high Ca concentration of 400 mg l^{-1} (Taylor and McLennan 1985) and is furthermore widely available. A minor drawback is that a simple chemical procedure is necessary to separate Ca from the matrix before the mass spectrometry measurement.

The aim of this study is to determine the Ca isotope composition of modern seawater by using experiments including a total evaporation technique. This technique combines the static and mono-collection modes. The isotopic composition of seawater obtained by measuring in static mode serves to normalize the values obtained by measuring in mono-collection mode and also serves as a standard to calibrate and optimize a ^{43}Ca - ^{48}Ca double spike according to Galer (1999). This spike is then used to redetermine the Ca isotopic composition of Atlantic and Pacific seawater in order to demonstrate their isotopic homogeneity with respect to ^{40}Ca . Note that throughout the text uncertainties are expressed as 2s of the mean and refer to the final digits.

Samples and chemical preparation

Four seawater samples from the upper water layer of the Atlantic (Mauritania, southern England, Canary islands) and Pacific (Japan) were collected and filtered. Aliquots (1 ml) of these samples were evaporated to dryness, redissolved in 1.5 mol l^{-1} HCl and centrifuged.

A chromatographic clean-up for Ca was carried out on a 6 mm internal diameter quartz column filled with Temex 50W-X8 (200-400 mesh; 1 ml) using 1.5

mol l⁻¹ HCl to remove potential isobaric interferences from Sr²⁺ (on masses 42, 43, 44), Mg₂⁺ and Ti⁺ (on mass 48) and K⁺ (on mass 40). Masses of these elements were constantly monitored in the mass spectrometer but not detected in the course of the experiment. Small fractionation effects occurring during the chromatographic clean-up were found to be comparable to earlier published values (Russell and Papanastassiou 1978; up to 3‰ per amu). Therefore, we worked toward a Ca yield of 100% to avoid any significant fractionation of Ca isotopes.

The procedural blank was about 0.25 µg Ca, which is more than 1500 times smaller than the smallest processed sample (about 400 µg). Blank corrections were, therefore, negligible for all samples.

Mass spectrometry

Total evaporation technique

⁴⁰Calcium is extremely abundant (97%) and ⁴⁶Ca is extremely rare (0.003%) compared to the other isotopes. Therefore, mainly for technical reasons (detector saturation, sensitivity, duration) ⁴⁰Ca and ⁴⁶Ca were not measured during the total evaporation experiment. Acquisition of useful fractionation data is enhanced when ⁴⁰Ca is avoided, permitting the collection of data at higher beam strength (Fletcher *et al.* 1997b). However, ⁴⁰Ca was included in the measurement at a later stage. ⁴⁴Ca is the most abundant isotope of the remaining four isotopes. The isotope ratios will be reported here as ⁴²Ca/⁴⁴Ca, ⁴³Ca/⁴⁴Ca and ⁴⁸Ca/⁴⁴Ca with ⁴⁴Ca as denominator. These ratios were used for later calibration of the double spike and for deconvolution.

Samples were analysed using a VG sector thermal ionisation mass spectrometer (TIMS). Calcium samples (5 to 10 µg) were loaded with H₃PO₄ on a Ta filament (pure to 99.995% m/m). During the total evaporation experiment, the ion beam was measured from the beginning to the end of emission. With integration of the peak intensities, the fractionation effects were minimised since the total evaporation of the reservoir cancels out the effect of vapour enrichment in light isotopes.

The measurement routine combined mono-collection mode on the axial cup and static multi-collection mode in the third sequence using the cups low2, low1 and axial (Table 2). The design of the VG sector did not allow the simultaneous determination of all the

Table 2.
Measurement programme combining mono-collection mode on the axial cup and static multi-collection mode in the third sequence

Sequence	Cup low 2	Cup low 1	Axial cup	Duration (s)
0 ^a	40.5 ^b	41.5	42.5	30
1	-	-	42	4
2	-	-	43	8
3	42	43	44	4
4	-	-	48	8

^a the baseline sequence was only measured every fifth block.

^b 39.5 was not taken as a baseline to avoid the need to scan mass 40 during the baseline sequence.

⁴²Ca, ⁴³Ca, ⁴⁴Ca and ⁴⁸Ca isotopes in static mode. Static mode required knowledge of the amplifier gains, cup efficiencies and lacked some static discrimination effects arising from mass dependent transmission of the ion optical system of the mass spectrometer (Habfast 1998). Static discrimination effects in TIMS are normally much smaller than those from dynamic discrimination. Mono-collection mode does not require this knowledge but requires a sufficiently stable ion beam. Therefore, we defined a routine that determined a cup efficiency factor for the cups (low2 and low1; see below) within the total evaporation experiment, to allow peak integration in static mode.

After preheating (2 hr, 3900 mA; 1150 °C) of the filament, a signal of 5 × 10⁻¹⁴ A of the major peak (⁴⁰Ca and then ⁴⁴Ca) was selected and focused. The baseline at mass 40.5 and 41.5 was free of a ⁴⁰Ca tail and was measured for 30 s at the beginning of every fifth block. Then blocks of ten scans followed until the intensity of the major peak was below detection. Peak centring and focusing was carried out every fifth block. The intensity of the ion beam of the major peak (⁴⁴Ca) was set to a maximum of 8 × 10⁻¹¹ A (Figure 1). Sample measurement lasted between 5 and 7 hr including preheating. Data evaluation included baseline and quadratic time drift corrections (for the mono-collection part).

The individual intensities of ⁴²Ca and ⁴³Ca determined on the axial Faraday cup (stable ion beam, baseline and drift corrected) in mono-collection mode were used to evaluate the cup efficiency factor of the low2 (⁴²Ca) and low1 (⁴³Ca) Faraday Cups (Figure 2). This is only possible when the ion beam is stable and can be corrected for drift. Unfortunately, this was not the case for the whole total evaporation experiment. Therefore, this evaluation was only made during time

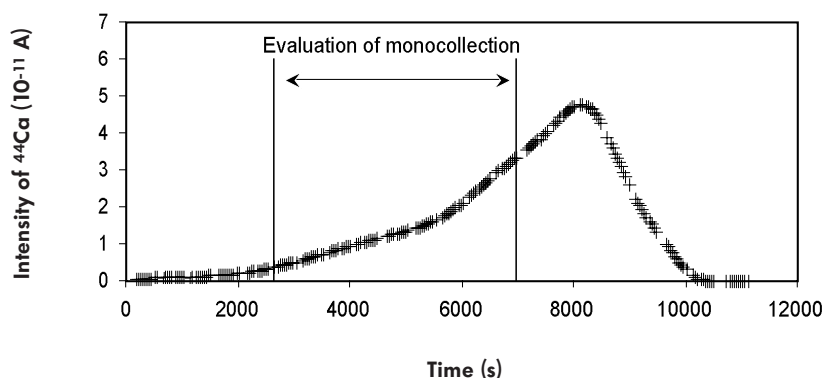


Figure 1. Signal behaviour represented by the ^{44}Ca intensity. The heating routine of the programme for total evaporation was as follows: from 0 to 1% of the maximum pilot signal, the filament current ramp rate was 0.005 mA per cycle. Between 1 and 5%, the filament current ramp rate was then 0.002 mA per cycle. From 5 to 100%, it was 0.001 mA per block. The maximum pilot signal was set to 8 V to avoid saturating the amplifiers. Only that part of the measurement corresponding to a stable ion beam intensity has been taken into account for evaluation of mono-collection.

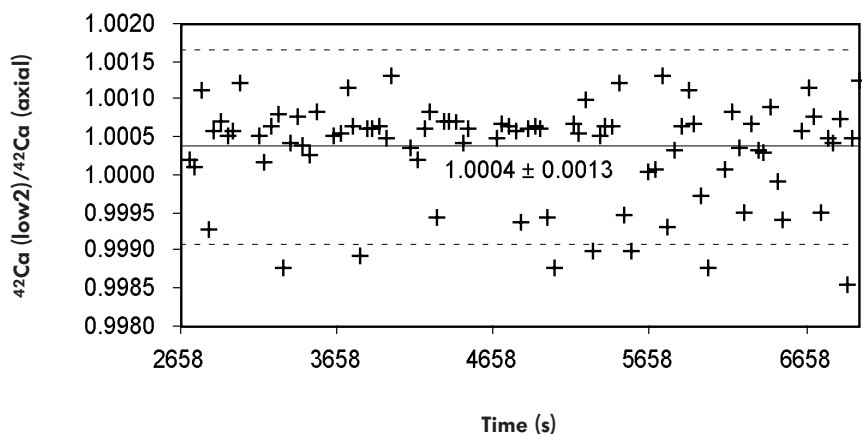


Figure 2. Variability of the intensity of ^{42}Ca determined on the axial Faraday cup in mono-collection mode compared to that of ^{42}Ca determined on the Low 2 cup in static mode. The ratio between the two intensities was used to evaluate the cup efficiency factor of the Low 2 Faraday cup. Only the values where the ion beam intensity was sufficiently large and stable were taken into account for this evaluation. This corresponds to the ratio $^{42}\text{Ca}(\text{Low2})/^{42}\text{Ca}(\text{Axial})$ close to 1 (from 2658 to 6987 s for this measurement). The mean value and the 2s deviation are also presented on the graph.

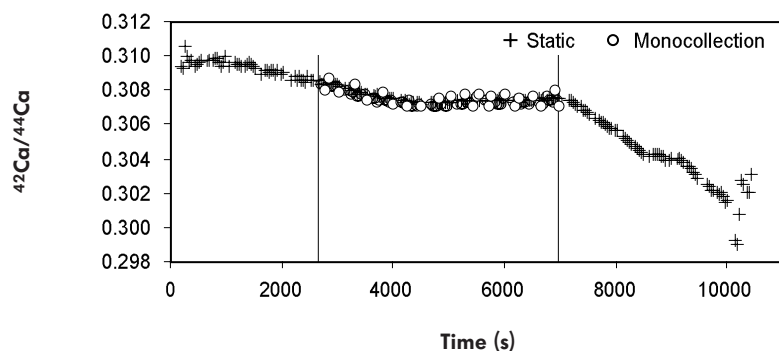


Figure 3. Variability of the $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratio during the measurement in sequence 3 and in axial mode. For the mono-collection, only the ratios corresponding to a sufficiently large and stable ion beam have been shown. Some erratic behaviour of the data in static mode at the beginning and at the end of the experiment is due to low intensities.

intervals when the software was not increasing the filament current, that is during a block. This made a quadratic drift correction impossible below 0.5×10^{-11} A (Figure 3). The calibration factor determined in this way was relative to the axial detector and was applied to the sum of all peak intensities (even below 0.5×10^{-11} A) of the third sequence (low2, low1) of the whole total evaporation experiment. We then obtained the ratios $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ and $^{43}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$, which were corrected for cup efficiencies (Figures 1 and 3) and other static discrimination effects. The $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratio thus obtained by total evaporation was then used for normalisation of $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$, $^{43}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ and $^{48}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratios of the seawater measured in mono-collection mode.

The double spike calibration

The seawater isotopic composition measured in mono-collection mode was then used as a standard to calibrate a ^{43}Ca - ^{48}Ca double spike. These isotopes were preferred, in order to minimise error propagation in the experimental fractionation correction as discussed previously (Hoffman 1971, Hamelin *et al.* 1984). This has been outlined in more detail recently by Galer (1999). An exponential fractionation law was used (Russell *et al.* 1978). The matrix with exponential functions was solved by an iterative procedure using a spreadsheet (Solver, Excel), which converged rapidly. The measured data for spike and seawater-spike mixtures defined fractionation lines, which intersected the mixing line with large angles (Figure 4) as required for low error propagation. Deconvolution and calibration of the ^{43}Ca - ^{48}Ca spike was carried out using the ratios obtained in mono-collection mode for seawater, mixtures and spike within the total evaporation experiment. The isotopic composition of the seawater was normalized to $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} = 0.30587$ (see results). The deconvolution yielded for the spike a $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratio of 0.16910 ± 27 ($^{43}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$: 15.267 ± 12 , $^{48}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$: 60.07 ± 18 ; seven spike-unspiked pairs), which agreed well with the $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratio of 0.16994 obtained by the total evaporation method.

Routine sample measurements

Further routine Ca isotopic determinations of samples, including ^{40}Ca , were handled as follows. After chromatographic clean-up, two aliquots containing ca. 10 μg of Ca were split for mass spectrometric analysis. One of the aliquots was mixed with the ^{43}Ca - ^{48}Ca tracer close to optimum to ensure low error

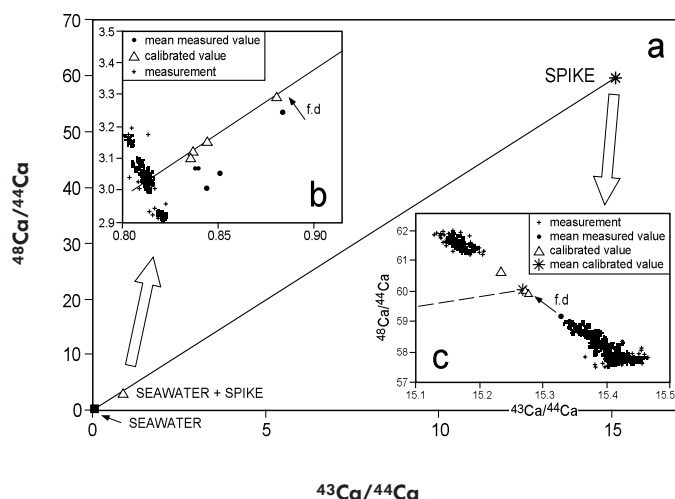


Figure 4. (a) Mixing line between the measured seawater mean value and the corresponding spike values (2 dimensional plot). (b) and (c) Enlargements of (a). The small arrow indicates the fractionation direction (f.d). "Calibrated value" means fractionation corrected and deconvoluted value. In (b) mean values of seven sample-spike measurements are given. The evolution of the isotopic ratios during the measurement of one sample is indicated by the small crosses. In (c) the mean value of one spike measurement and the isotopic evolution during this measurement is also indicated by the small crosses.

propagation. Both aliquots were loaded with H_3PO_4 on Ta filaments, dried and introduced into the mass spectrometer. After preheating, the ion beam of the major peak ^{40}Ca was set to an ion current of $6.0 \pm 1.2 \times 10^{-11}$ A. The running temperature was approximately 1500 °C. Baseline measurements were made at mass 38.5. For both spiked and unspiked runs, the measured mass sequence was 38.5-40-42-43-44-48 in mono-collection mode. Integration times varied between 5 and 15 s depending on peak intensity. Up to thirty five blocks of ten cycles each were measured. ^{39}K was observed to be always less than 10^{-14} A and, thus, interference from K at mass 40 was insignificant. Deconvolution was carried out using the $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$, $^{43}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ and $^{48}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratios of both spiked and unspiked runs.

Results

Determination of the seawater Ca isotopic composition by total evaporation

The four measured Atlantic and Pacific seawater samples yielded a mean $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratio of 0.30587 with an external $2s_{\text{mean}}$ of 0.00026 (Table 3). The

Table 3.
Calcium isotopic composition of seawater used to calibrate the ^{43}Ca - ^{48}Ca double spike

Location	$^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}^{\text{a}}$	$^{43}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}^{\text{b}}$	$^{48}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}^{\text{b}}$	No. of measurements
southern England	0.30600 ± 29	0.06422 ± 1	0.09227 ± 12	5
Mauritania	0.30552 ± 26	0.06420 ± 2	0.09231 ± 5	3
Canary Islands	0.30613 ± 64	0.06422 ± 1	0.09223 ± 4	2
Japan	0.30584 ± 80	0.06422 ± 1	0.09221 ± 7	2
Average	0.30587 ± 26	0.06422 ± 1	0.09226 ± 4	-

Uncertainties are 2s mean and refer to the final digits. ^a values measured in the static mode.

^b values measured on the axial cup and normalised using the $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratio of the static mode.

Table 4.
Calcium isotopic composition of modern seawater from the upper water layer

	$^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$	$^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$	$^{43}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$	$^{48}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$	No. of measurements
southern England-1	$45.139 \pm 9^{\text{c}}$	0.30565	0.06418 ± 2	0.09230 ± 18	-
southern England-2	45.148 ± 7	0.30566	0.06418 ± 1	0.09236 ± 3	-
southern England-3	45.142 ± 6	0.30560	0.06419 ± 1	0.09236 ± 3	-
southern England-4	45.150 ± 5	0.30564	0.06419 ± 1	0.09242 ± 3	-
Average ^a	$45.145 \pm 5^{\text{d}}$	0.30564 ± 2	0.06418 ± 1	0.09236 ± 5	4
Mauritania	$45.142 \pm 4^{\text{c}}$	0.30562	0.06420 ± 1	0.09238 ± 1	-
Average ^b	$45.143 \pm 3^{\text{d}}$	0.30563 ± 2	0.06419 ± 1	0.09237 ± 2	2

Uncertainties are 2s mean and refer to the final digits.

^a average of the four duplicates from southern England.

^b average of the mean value of southern England and the Mauritania

samples. ^c internal uncertainty.

^d external reproducibility.

resulting $^{43}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ and $^{48}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratios (mono-collection) were 0.06422 ± 1 and 0.09226 ± 4 , respectively. No significant difference was observed between the $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratios of Pacific and Atlantic seawater. Table 3 summarizes the results for the seawater using only data from well focused and stable ion beams in mono-collection mode for $^{43}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ and $^{48}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ normalized to the $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ obtained by total evaporation. This isotopic homogeneity is in agreement with observations of Zhu and MacDougall (1998) and De La Rocha and DePaolo (2000), who measured modern seawater from different localities and water depths, and observed that, within the analytical uncertainties, the ratios were the same.

Redetermination of the Ca isotopic composition of seawater using the double spike and including the ^{40}Ca isotope

The Ca isotopic composition of two seawater samples from southern England and Mauritania was redetermined using the double spike, which was calibrated against the above seawater Ca isotopic composition and including the ^{40}Ca isotope in the

measurement. The isotopic composition of the redetermined seawater samples are compiled in Table 4. The $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratios of the water samples from southern England and Mauritania are identical within analytical uncertainties and confirm the suggestion that the Ca isotopic composition of modern seawater is homogeneous (Zhu and MacDougall 1998, De La Rocha and DePaolo 2000). The average seawater $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratio is 45.143 ± 0.003 . These data demonstrate good reproducibility.

Discussion

Analytical procedures

Previous studies dealing with Ca isotopes refer mostly to Ca salts as laboratory standards. Russell *et al.* (1978) gave a precisely defined reference value for the $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratio of their Ca standard of 0.31221 ± 0.00002 . The precision of this value is lowered to ± 0.00125 when the gravimetric uncertainty of their double spike calibration is included. Zhu and MacDougall (1998) set an arbitrary but reasonable value for the $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratio of 0.0217 and referred

all data to this value. Therefore, quite different isotopic composition values for seawater, which is the only common and comparable sample for several Ca isotope studies, have been published (Table 1). The first to address the problem of accuracy was Fletcher *et al.* (1997b), who observed that although virtually all analyses of Ca had a $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratio lower than 0.310 during the main phase of ion generation, authors still normalized their data to the value of 0.31221 from Russell *et al.* (1978). Accuracy of calcium isotope determinations is further limited by the fractionation correction and discrimination effects outlined above. Due to the high filament temperature, the fractionation effect (preferential emission of the lighter isotopes) is not as large as calculated for lower temperatures.

Therefore, in order to avoid the problem of inter-laboratory bias, we propose, in a similar manner to Zhu and MacDougall (1998), the use of seawater as the common standard. However, we suggest that the determination of this isotopic composition should be undertaken by experiments that include total evaporation, to minimize fractionation and discrimination effects and to avoid the gravimetric uncertainty of the double spike calibration. Our total evaporation routine, which takes into account the technical limitations of the mass spectrometer and its software, showed good external reproducibility of the data although from a small number of samples ($^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$: 0.30587 ± 0.00026 , $n = 4$). A similar reproducibility of better than 0.1% for measurements of uranium

isotope ratios has been achieved with the same evaporation technique by Fiedler (1995). Static discrimination effects are minimised by calibrating the cups within each measurement using the mono-collection mode.

A small drawback of the routine is that the static measurement has a duration of 4 s in the third sequence and is extrapolated for the set of sequences of approximately 30 s. The dynamic fractionation within 30 s is relatively small and, therefore, extrapolation does not introduce a significant bias.

A detailed evaluation of error propagation is beyond the scope of this contribution. In our opinion precision is reliably documented by the external error. The fact that good accuracy was achieved is supported by the fact that the spike ratio of $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$, calibrated by deconvolution, is close to the ratio $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ obtained by the total evaporation.

The only way to determine the absolute isotopic composition of a sample is to measure all atoms of the given element. This, however, is not possible since not all atoms are ionised due to evaporation of neutral species and molecules, losses during focusing of the ion beam and losses during preheating and ramping of filaments.

The low ionisation efficiency of Ca necessitated high loads of Ca on the filament. Despite this low ionisation efficiency, the isotope ratio $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$

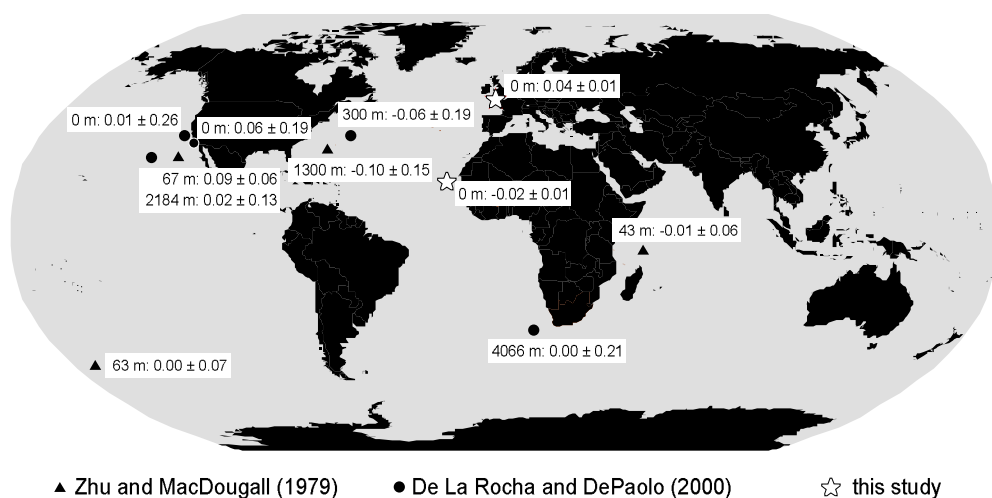


Figure 5. Variation of $\delta^{40}\text{Ca}$ in seawater analysed in three different laboratories. The $\delta^{40}\text{Ca}$ (‰) and the corresponding 2s mean values of the measurements are given together with the water depth of sampling. The $\delta^{40}\text{Ca}$ values correspond, for each set of samples, to the largest deviation from the corresponding average value.

continuously changed from about 0.310 to 0.305 in the expected way (i.e. preferential emission of the lighter isotope early in the run).

The seawater isotopic composition

The sample localities and $\delta^{40}\text{Ca}$ values of all the seawater samples analysed to date in three different laboratories are compiled on the map shown in Figure 5. Because the isotope ratios determined in the different laboratories are not directly comparable with each other, we calculated for each set of samples the largest deviation from the corresponding average value. These values are shown on the map. They emphasize not only the strong isotopic homogeneity between the oceans, but also within-water profiles, including deep and surface waters. Thus, the good reproducibility of the Ca isotope ratios in present seawater and the strong isotopic homogeneity of Ca in the oceans confirm the observations of Zhu and MacDougall (1998). Because of the existing offsets between laboratories, these authors emphasized the importance of referencing measured Ca isotopic composition values to a common standard such as seawater.

Summary and conclusions

Calcium isotope ratios in modern seawater have been measured with good external reproducibility and point to strong isotopic homogeneity between the oceans but also within water profiles. Therefore, seawater is suitable for use as a standard for Ca isotope determinations. The chemical procedure necessary to separate Ca from the matrix before mass spectrometry measurement is straightforward and does not lead to fractionation, as the chemical yield is close to 100%.

To determine the isotopic composition of modern seawater, a ^{43}Ca - ^{48}Ca double spike was calibrated using a $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ seawater ratio of 0.30587 for deconvolution. This value was determined using a total evaporation experiment. The experiment avoids the gravimetric uncertainty of the double spike calibration. The calibration allows a precise redetermination of the seawater isotopic composition. A mean $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratio for two Atlantic water samples of 45.143 ± 3 was found.

Acknowledgements

G. Shields furnished the seawater samples from southern England and Mauritania and made English

corrections. R. Bros furnished the sample from Japan. We thank Th. Nögler, F. Gauthier-Lafaye, F. Chabaux and G. Shields for many fruitful discussions. The constructive reviews by three anonymous reviewers are gratefully acknowledged. A.-D. Schmitt profited from an MRT grant.

References

- Broecker W.S. and Peng T.-H. (1982)**
Tracers in the Sea. Eldigo Press (New York), 690pp.
- De La Rocha C.L. and DePaolo D.J. (2000)**
Isotopic evidence for variations in the marine calcium cycle over the Cenozoic. *Science*, 289, 1176-1178.
- Fiedler R. (1995)**
Total evaporation measurements: Experience with multi-collector instruments and a thermal ionization quadrupole mass spectrometer. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 146/147, 91-97.
- Fletcher I.R., McNaughton N.J., Pidgeon R.T. and Rosman K.J.R. (1997a)**
Sequential closure of K-Ca and Rb-Sr isotopic systems in Archaean micas. *Chemical Geology*, 138, 289-301.
- Fletcher I.R., Maggi A.L., Rosman K.J.R. and McNaughton N.J. (1997b)**
Isotopic abundance measurements of K and Ca using a wide-dispersion multi-collector mass spectrometer and low-fractionation ionisation techniques. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 163, 1-17.
- Galer S.J.G. (1999)**
Optimal double and triple spiking for high precision lead isotopic measurement. *Chemical Geology*, 157, 255-274.
- Habfast K. (1998)**
Fractionation correction and multiple collectors in thermal ionization isotope ratio mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 176, 133-148.
- Halicz L., Galy A., Belshaw N.S. and O'Nions R.K. (1999)**
High-precision measurement of calcium isotopes in carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma-mass spectrometry (MC-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 1835-1838.
- Hamelin B., Manhès G., Albarède F. and Allègre C.J. (1984)**
Precise lead isotope measurements by the double spike technique: A reconsideration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 173-182.
- Hofmann A. (1971)**
Fractionation corrections for mixed isotope spikes of Sr, K and Pb. *Earth and Planetary Science Letters*, 10, 397-402.
- Jungck M.H.A., Shimamura T. and Lugmair G.W. (1984)**
Ca isotope variations in Allende. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2651-2658.

references

IUPAC (1998)

Subcommission for isotopic abundance measurements. *Pure and Applied Chemistry*, 70, 217.

Marshall B.D. and DePaolo D.J. (1982)

Precise age determinations and petrogenetic studies using the K-Ca method. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 2537-2545.

Nägler T.F. and Eisenhauer A. (2000)

$\delta^{44}\text{Ca}$ -temperature calibration on fossil and cultured *G. Sacculifer*: A new proxy for the reconstruction of paleosurface temperature (SST) fluctuations. *Goldschmidt 2000, Journal of Conference Abstracts*, 5, 736.

Nägler T.F., Eisenhauer A., Müller A., Hemleben C. and Kramers J. (2000)

The $\delta^{44}\text{Ca}$ -temperature calibration on fossil and cultured *Globigerinoides sacculifer*: New tool for reconstruction of past sea surface temperatures. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 1, 2000 GC 000091.

Nägler T.F. and Villa I.M. (2000)

In pursuit of the ^{40}K branching ratios: K-Ca and ^{39}Ar - ^{40}Ar dating of gem silicates. *Chemical Geology*, 169, 5-16.

Russell W.A., Papanastassiou D.A. and Tombrello T.A. (1978)

Ca isotope fractionation on the earth and other solar system materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1075-1090.

Russell W.A. and Papanastassiou D.A. (1978)

Calcium isotope fractionation in ion-exchange chromatography. *Analytical Chemistry*, 50, 1151-1153.

Skulan J., DePaolo D.J. and Owens T.L. (1997)

Biological control of calcium isotopic abundances in the global calcium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 2505-2510.

Taylor S.R. and McLennan S.M. (1985)

The continental crust: Its composition and evolution. Blackwell Scientific Publications (Oxford), 312pp.

Zhu P. and MacDougall J.D. (1998)

Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1691-1698.

Table A1.
 $\delta(^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})$ in CaCO_3 standards

	Lot No. 4064	Lot No. 9912
Russell <i>et al.</i> (1978) ¹	12.8 ± 3 (n = 9)	1.0 ± 2 (n = 1)
This study ²	13.69 ± 15 (n = 1)	1.42 ± 11 (n = 3)

¹ compared to the CaF_2 standard.

² compared to the seawater standard.

n number of measurements.

Appendix 1

Following submission of this paper, two further CaCO_3 standards have been measured (Johnson Matthey, lot No. 4064 and lot No. 9912, provided by Nägler and Villa). These were previously analysed by Russell *et al.* (1978) and respective results for $\delta(^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})$ are shown in Table A1.

II.4.9 Choix du filament

Actuellement, les seules études avec des applications géologiques publiées ont été effectuées à l'aide d'un TIMS. Chaque laboratoire a son propre protocole de mesure. Les différents types de spectromètres, de filaments et de protocoles de dépôt de cinq études antérieures ont été résumés dans le Tableau II.4.5. Nous avons testé différents types de filament pour le VG-Sector de Micromass qui a servi à la présente étude: Re, W, Ta. Plusieurs quantités de dépôt de calcium ont également été testées: 0,05, 1, 5, 10, 15, 20 μg . L'échantillon évaporé à sec a été repris par HF ou par HCl pour le dépôt sur le filament. Selon le type de filament, la nature de l'activateur a également varié: acide orthophosphorique H_3PO_4 (pour Ta et W) ou oxyde de tantale Ta_2O_5 (pour W et Re). Plusieurs façons de souder les filaments ont également été testées: filaments simples ou doubles, plats ou en forme de V.

Tableau II.4.5: *Synthèse de différents protocoles de dépôt du calcium sur le filament.*

Référence	Russell et al. (1978)	Skulan et al. (1997)	Zhu et MacDougall (1998)	Nägler et al. (2000)	Heuser et al. (2002)
Spectromètre	Spectromètre de masse Lunatic I	VG 354	VG 54E	AVCO	Finnigan MT 262
Quantité de Ca chargée	5 - 10 μg	3 - 8 μg	350 - 600 ng	0,3 - 1 μg	100 ng
Filament simple de	Ta en forme de V	Ta (+ H_3PO_4)	W (+ Ta_2O_5) adapté de Birck, 1986)	Re (+ Ta_2O_5) adapté de Birck, 1986)	Re (+ Ta_2O_5) adapté de Birck, 1986)

Les meilleurs résultats (durée de la mesure, qualité de l'émission, précision interne, ...) ont été obtenus pour 10 μg de Ca de l'échantillon repris par HCl 1,5 N, déposés sur un filament simple de Ta 0,0012", l'activateur étant l'acide orthophosphorique H_3PO_4 . Avant le dépôt de l'échantillon de Ca purifié, les filaments ont été dégazés (20 min à 3,2 A puis 9 cycles 2,8A/0A de min chacun) et oxydés (2 A pendant une min) afin de les nettoyer de toute impureté.

II.4.10 Détermination du nombre de blocs

Après avoir fixé le type de filament et le protocole de mesure, il reste à présent à déterminer le nombre minimal de blocs à partir duquel la valeur de la composition isotopique du calcium ne varie pas et où la précision interne de la mesure est optimale, compte tenu du faible fractionnement naturel enregistré. Pour deux échantillons d'eau de mer, le nombre maximum de blocs a été porté à 40 (tant pour la mesure spikée que pour la mesure non spikée). Trois autres échantillons n'ont été mesurés que pendant 35 blocs (tant pour la mesure spikée que pour la mesure non spikée). Ces mesures ont ensuite été traitées comme si elles ne comportaient que 5, 10, 15, 20, 25, 30 blocs jusqu'à prendre en compte l'ensemble de la mesure, soit 35 ou 40 blocs. Les résultats ont été présentés dans le Tableau II.4.6 sous la forme de

$\delta^{40}\text{Ca}$, la valeur $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ de standard étant $45,143 \pm 0,003$ tel que cela a été reporté dans le Tableau 4 de l'article précédent.

Tableau II.4.6: *Influence du nombre de blocs considéré sur la valeur de $\delta^{40}\text{Ca}$ et la précision interne ($2\sigma_{\text{mean}}$).*

Nombre de blocs	5	10	15	20	25	30	35	40
sw 4	$0,27 \pm 54$	$0,24 \pm 32$	$0,44 \pm 24$	$0,35 \pm 21$	$0,22 \pm 18$	$0,24 \pm 15$	$0,11 \pm 13$	$0,13 \pm 13$
sw 5	$-0,09 \pm 37$	$-0,33 \pm 21$	$-0,11 \pm 16$	$0,09 \pm 13$	$0,00 \pm 17$	$0,00 \pm 16$	$0,02 \pm 16$	$0,00 \pm 13$
sw 6	$-0,11 \pm 51$	$-0,04 \pm 25$	$0,09 \pm 16$	$0,13 \pm 12$	$0,20 \pm 12$	$0,24 \pm 11$	$0,35 \pm 10$	
sw 7	$-0,09 \pm 29$	$-0,09 \pm 26$	$-0,18 \pm 19$	$-0,29 \pm 16$	$-0,22 \pm 14$	$-0,22 \pm 13$	$-0,18 \pm 12$	
sw 8	$0,33 \pm 31$	$0,24 \pm 51$	$0,16 \pm 31$	$0,22 \pm 19$	$0,24 \pm 16$	$0,24 \pm 14$	$0,24 \pm 14$	

Il ressort de cette étude que dans tous les cas, pour une mesure donnée, la composition isotopique en calcium est la même aux barres d'erreurs près, quel que soit le nombre de blocs considéré. Plus ce nombre est important, meilleure est la précision. Au-delà de 30 blocs, la précision n'est que peu améliorée. C'est donc ce nombre maximum de blocs qui a été fixé pour les mesures de la composition isotopique du Ca pour la suite de l'étude.

II.4.11 Reproductibilité des mesures

I.4.11.1 Reproductibilité de l'eau de mer

Afin de déterminer la reproductibilité externe de notre protocole de mesure, la composition isotopique d'un échantillon d'eau de mer de l'Atlantique (E 5109) a été déterminée 15 fois (Figure II.4.6). Ces duplicata ne sont pas issus d'une seule mais de différentes chimies. La valeur moyenne $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ de 15 mesures est de $45,145 \pm 0,002$, l'erreur correspondant au $2\sigma_{\text{mean}}$ externe. Cette valeur est similaire à celle de $45,143 \pm 0,003$ (Tableau 4 de l'article précédent) obtenue pour des échantillons d'eau de différentes localités aux barres d'erreur près et utilisée comme valeur de standard pour l'ensemble de la présente étude.

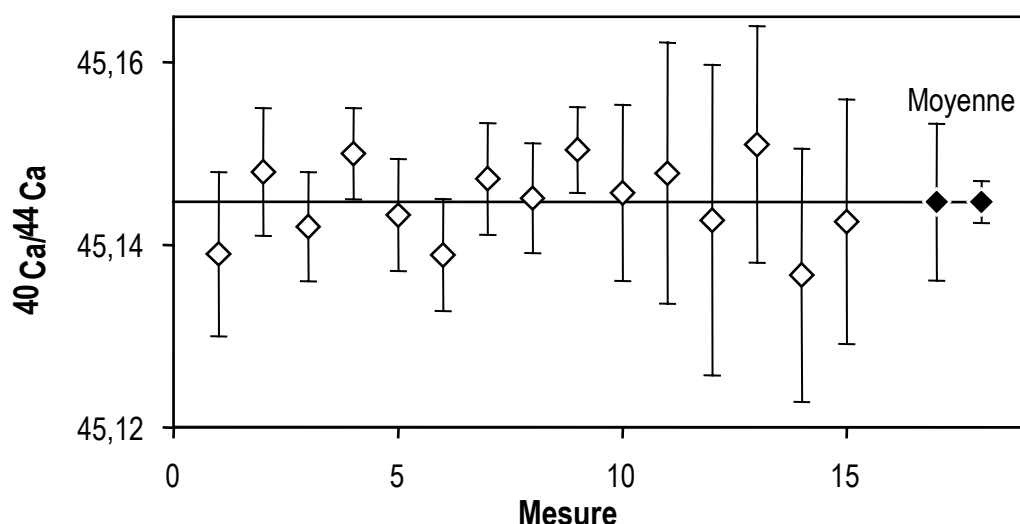


Figure II.4.6: *Reproductibilité externe en $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ d'un échantillon d'eau de mer de l'Atlantique. Les barres d'erreurs données pour chaque mesure correspondent au $2\sigma_{\text{mean}}$ de la mesure. La valeur moyenne de l'ensemble des 15 mesures, 45,145, est figurée par les deux losanges pleins. La moyenne est représentée avec $\pm 2\sigma$ (0,009) et $\pm 2\sigma_{\text{mean}}$ (0,002), respectivement.*

Une légère dégradation de la précision interne est observée pour les cinq dernières mesures sans qu'un problème particulier ne soit détectable au TIMS. Les valeurs de $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ obtenues par évaporation totale: $0,30587 \pm 0,00026$ et par le protocole prenant en compte deux mesures, l'une spikée, l'autre de l'échantillon seul: $0,30563 \pm 0,00002$ sont également en bon accord l'une avec l'autre (Paragraphe II.4).

La reproductibilité externe de 0,2 ‰ (2σ) pour le rapport $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ d'un échantillon d'eau de mer mesuré 15 fois est comparable à celles d'autres laboratoires qui mesurent les isotopes du calcium. Ces données sont résumées dans le tableau II.4.7. Il est également à noter que la reproductibilité interne de la présente étude est du même ordre de grandeur que celle de la reproductibilité externe.

Tableau II.4.7: *Reproductibilité externe du rapport $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ (ou $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$) de différentes études.*

Etude/Laboratoire	Standard interne	2σ (‰)	n
Russell et al. (1978)	CaCO ₃ Johnson Matthey Lot n°4064	0,5	7
Fletcher et al. (1997b)	ANU Tricadna *	0,4	32
Skulan et al. (1997)	CaCO ₃ ultrapur	0,3	8
Zhu et MacDougall (1998)	eau de mer	0,2	18
Berne°	CaF ₂	0,2	29
Kiel°	CaF ₂	0,3	88
Strasbourg	eau de mer	0,2	15

* aucune reproductibilité externe du standard interne n'est indiqué pour cette étude; celle de l'échantillon mesuré le plus de fois (une étoile de mer) a ainsi été présentée. ° c. f. paragraphe II.5

II.4.11.2 Reproductibilité d'un échantillon naturel

Afin de déterminer des duplicata d'échantillons naturels, trois séparations chimiques et mesures au TIMS ont été effectuées pour différents échantillons. Pour ce faire, les fractions spikées et non spikées ont chacune été répétées trois fois. Pour un échantillon donné, si l'émission se produit correctement, le fait de combiner les mesures spikées et non spikées issues des trois mesures précédentes doit donner, après déconvolution, la même valeur. Ceci n'est malheureusement pas toujours le cas, tel que cela est illustré Figure II.4.7. Pour une mesure de spike donnée, la valeur peut rester identique (aux barres d'erreur près) quelle que soit la mesure non spikée considérée (Figure II.4.7 a). Cette façon de représenter les mesures permet de conclure que, dans ce cas, la deuxième mesure du spike est atypique et ne sera pas retenue dans le calcul de la valeur de l'échantillon. La mesure de l'échantillon non spiké, voire les mesures non spikées et spikées (Figure II.4.7 b) peuvent également être atypiques. Dans le dernier cas de figure, la valeur de l'échantillon ($\delta^{40}\text{Ca} = 0,15 \pm 1,20$) n'a pas été prise en compte puisque les barres d'erreur sont telles que la valeur ne peut pas être interprétée.

Ce phénomène ne peut pas être lié à un problème de chimie puisque survenant tant pour des duplicata issus de la même chimie que de chimies différentes. Il n'est pas davantage lié à une nature d'échantillon particulière et aucun effet de matrice ne peut donc être raisonnablement invoqué. De même, nous avons vérifié que ces mesures atypiques ne sont pas liées à des échantillons sur ou sous spikés. Le meilleur argument contre cette hypothèse est l'existence de mesures atypiques pour des échantillons non spikés. Des différences de qualité d'émission ou de signaux parasites n'ont pas davantage été enregistrées.

Lorsque les duplicata sont représentés dans un diagramme $\delta^{40}\text{Ca} - \delta^{42}\text{Ca}$ (Figure II.4.8), il en ressort que les points s'alignent selon une droite de fractionnement de masse. L'allure de cette droite révèle l'absence d'un phénomène de pollution survenant dans la source du spectromètre par enrichissement en l'un des isotopes.

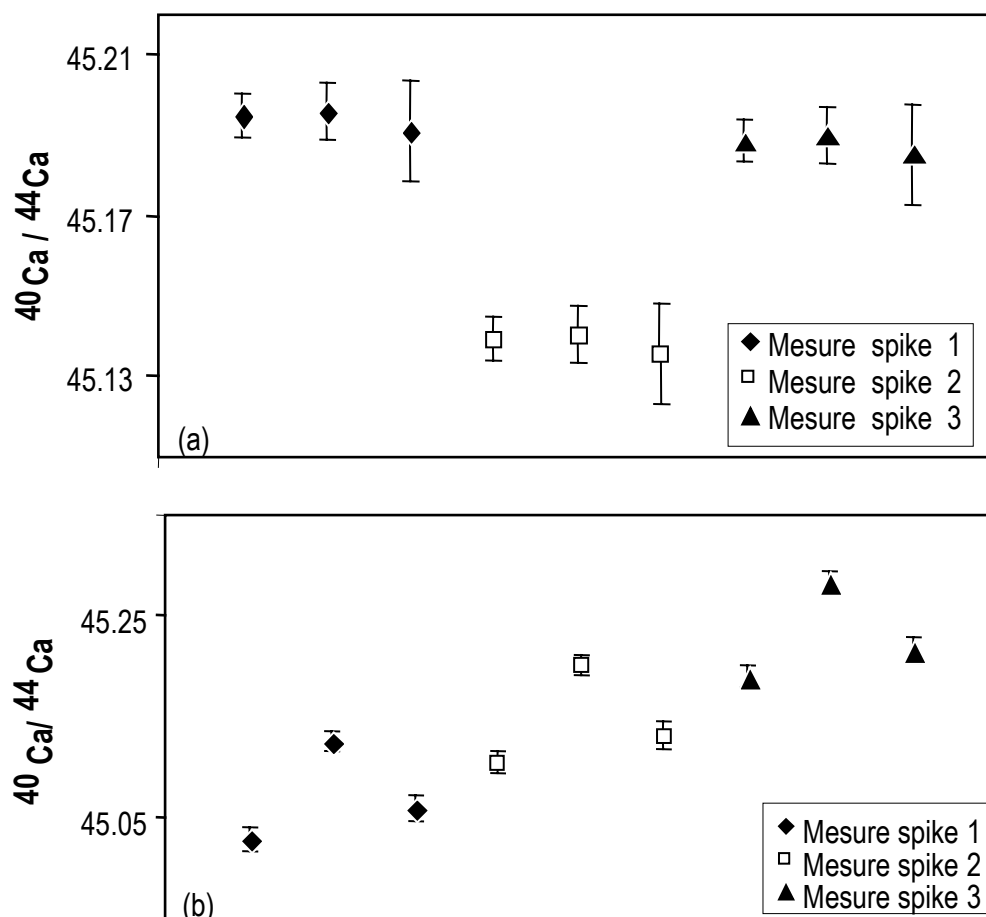


Figure II.4.7: Duplicata d'analyses d'un même échantillon exprimé en $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$. Les mesures déconvoluées sont regroupées par mesure du spike. Pour chaque groupement, la première mesure correspond à la première mesure non spikée, et ainsi de suite. (a) Seule la deuxième mesure du spike est atypique. (b) Tant les mesures spikées que les mesures non spikées sont atypiques.

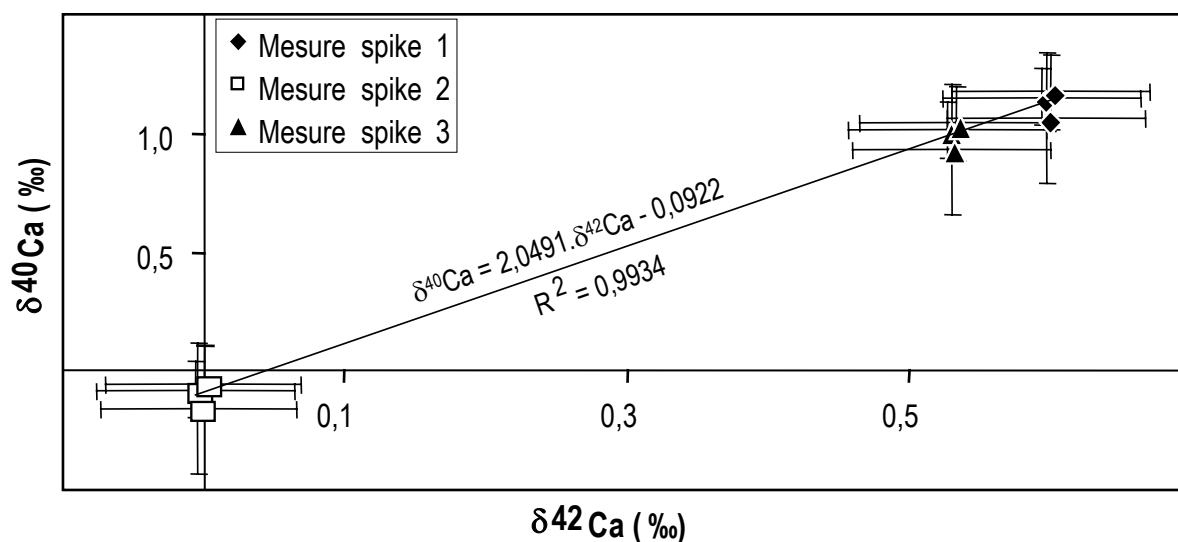


Figure II.4.8: Variabilité de $\delta^{40}\text{Ca}$ en fonction de $\delta^{42}\text{Ca}$ pour trois mesures d'un même échantillon.

La différence de masse entre les isotopes du calcium étant importante, il en résulte une grande dispersion du faisceau ionique dans le spectromètre de masse. Au vu des résultats

précédents, il apparaît que les effets de fractionnement ne sont pas systématiquement corrigés par l'emploi de lois de fractionnement empiriques. Fletcher et al. (1997 b) ont proposé deux autres méthodes pour minimiser ce fractionnement: charger les échantillons sur le filament sous des formes qui minimisent le fractionnement ou modifier le protocole de mesure au TIMS. La configuration des cages de Faraday du VG-Sector du Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg ne permet pas d'envisager ce dernier cas de figure.

Par analogie avec le travail réalisé sur les conditions d'évaporation de l'échantillon chargé sur filament sous forme d'iodure de calcium (Kawai et al., 1999), nous pouvons proposer que l'échantillon déposé sous forme de chlorure de calcium sur le filament soit présent sous différentes formes au cours de l'émission: $CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+}$ aux faibles températures d'évaporation du filament, $CaCl \rightarrow Ca^+$ aux températures moyennes et $Ca \rightarrow Ca^+$ aux fortes températures (jusqu'à 1000°C pour un filament de Re). Aux très fortes températures, la forme chimique de $CaCl_2$ est changée en CaO . Or la forme chimique de l'échantillon affecte l'efficacité de l'ionisation (Kawano et al., 1997). Ces différentes formes d'ionisation du métal et de dissociation des halogénures conduisent peut-être à un fractionnement de la composition isotopique du calcium.

Fletcher et al. (1997 b) qui ont testé différentes halogénures (Cl, Br, I) sur un double filament de Re ont obtenu la meilleure émission pour l'iodure. Kawai et al. (1999) qui ont pour leur part testé différentes natures de filament servant à évaporer l'échantillon (Re, Ta, Pt) n'ont pas enregistré de différence de composition isotopique liée à la nature du filament. Les données publiées par Fletcher et al. (1997 b) présentent toutefois une moins bonne reproductibilité (Tableau II.4.7) que celle obtenue dans la présente étude avec le chlorure. Ces auteurs ont donc proposé, pour contourner ce problème, de ne plus mesurer l'isotope ^{40}Ca afin d'augmenter la précision de mesure des autres isotopes. Ceci n'est pas réalisable dans la présente étude puisque la potentielle part du calcium 40 provenant de la décroissance radioactive du ^{40}K a été recherchée dans le but d'utiliser le calcium comme traceur de différentes sources (c. f. paragraphe I.4.1). Le chargement de l'échantillon sous forme d'iodure n'a donc pas été retenu dans la présente étude.

Afin de contourner ce problème de reproductibilité qui n'a pu être résolu en dépit de multiples tentatives, la plupart des échantillons ont été mesurés au moins deux fois. Certains échantillons n'ont été mesurés qu'une seule fois lorsqu'un autre échantillon du même type

avait été mesuré en parallèle et que les deux valeurs étaient cohérentes entre elles. Le fait de ne pas tenir compte d'une mesure lorsque le même résultat a été obtenu pour deux autres mesures indépendantes ne fausse pas la "vraie" valeur de l'échantillon. Ce procédé permet uniquement d'améliorer la reproductibilité externe, tel que cela ressort des mesures répétées de l'eau de mer.

II.4.12 Limites de la méthode

Les problèmes de reproductibilité exposés dans le paragraphe précédent posent les limites pour utiliser notre protocole de mesure en routine. Cependant, nous ne sommes certainement pas les seuls à rencontrer ce type de difficultés. En effet, la majorité des autres études qui s'intéressent aux fractionnements isotopiques du calcium dans les phénomènes de surface (Platzner et Degani, 1990; Skulan et al., 1997; Zhu et MacDougall, 1998; Skulan et DePaolo, 1999; De La Rocha et DePaolo, 2000; Nägler et al., 2000) indiquent que la plupart des valeurs présentées sont le résultat d'au moins deux mesures différentes. L'explication de ce fait est néanmoins passé sous silence. S'il ne s'agissait que de prouver la reproductibilité de leurs mesures, il leur suffirait de mesurer plusieurs fois un standard. De même, le faible nombre de papiers publiés à ce jour sur les isotopes du Ca, le faible nombre de données présentées dans ces différents papiers, la précision de la mesure acceptable dans l'absolu, mais faible par rapport à l'amplitude limitée de fractionnement naturel, la passion qui transparaît dans toute discussion concernant les isotopes du calcium ou dans les reviews d'articles soumis à des revues internationales mettent l'accent sur des problèmes techniques non encore élucidés qui donnent lieu à des compétitions entre laboratoires, chacun essayant de s'arroger la "paternité" de "LA" méthode.

L'amélioration des instruments de mesure devrait permettre de dépassionner le débat et d'améliorer la reproductibilité externe. Ainsi, tous les espoirs sont mis dans le nouveau spectromètre de masse Triton de Finnigan qui devrait prochainement arriver au Centre de Géochimie de la Surface. D'après la brochure du constructeur, la configuration des cages de Faraday permettra une mesure en mode statique (de l'isotope ^{40}Ca à ^{46}Ca), ce qui diminuera nettement le temps d'acquisition des données. La quantité d'échantillon à déposer sur le filament pourra également être diminuée de 10 à 4 μg . Le dépôt se fera cette fois sur des doubles filaments de Re, et le protocole utilisera un double spike ^{43}Ca - ^{46}Ca . De plus, la reproductibilité externe devrait être améliorée d'un facteur sept (toujours d'après la brochure de Finnigan), soit

$\approx 0,03 \text{ ‰ } 2\sigma$ au lieu de l'actuel $0,20 \text{ ‰ } 2\sigma$. La mesure des isotopes du calcium sur cet instrument dépasse toutefois le cadre de cette thèse.

II.5 COMPARAISON INTER LABORATOIRE DE DIFFERENTS STANDARDS ET DE L'EAU DE MER

Afin de comparer les données de la présente étude à celles publiées antérieurement sur le Ca, un standard commun est requis. Une calibration croisée entre différents standards préalablement utilisés pour les études isotopiques en calcium est nécessaire, tant pour déterminer l'existence d'un possible biais interlaboratoire que pour proposer une méthode de comparaison des données publiées.

C'est pourquoi une compilation de données en $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ($\delta^{44/42}\text{Ca}$) de différents standards en Ca mesurés dans trois laboratoires différents (Institute of Geological Sciences, Berne; Centre de Géochimie de la Surface, Strasbourg; GEOMAR, Kiel) a été réalisée. Les échantillons comprennent une série de standards en Ca internationaux et internes tel que le NIST SRM 915a, l'IAPSO, l'eau de mer, deux carbonates de calcium et un standard de CaF_2 . La déviation $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ($\delta^{44/42}\text{Ca}$) de paires de standards particuliers a été déterminée et est cohérente aux incertitudes statistiques près entre les trois laboratoires.

Le SRM 915a a notamment été proposé comme un standard international en Ca. L'eau de mer est pour sa part représentative d'un réservoir géologique largement disponible. C'est par ailleurs le seul échantillon commun à la plupart des études existant à ce jour.

Les résultats de ce travail ont fait l'objet d'un papier paru dans Geostandard Newsletter en mars 2003, présenté ci-après. La convention adoptée pour l'écriture de la composition isotopique en Ca de ce papier a par ailleurs été $\delta^{44/40}\text{Ca}$ et non $\delta^{40/44}\text{Ca}$. Il est cependant aisé de passer d'une notation à l'autre tel que cela est explicité au paragraphe I.4.1.

Calcium Isotopic Composition of Various Reference Materials and Seawater

Dorothee **Hippler** (1)*, Anne-Désirée **Schmitt** (2), Nikolaus **Gussone** (3), Alexander **Heuser** (3), Peter **Stille** (2), Anton **Eisenhauer** (3) and Thomas F. **Nägler** (1)

(1) Institute of Geological Sciences, University of Bern, Erlachstrasse 9a, CH-3012 Bern, Switzerland

(2) Centre de Géochimie de la Surface (CNRS) - EOST, 1 rue Blessig, F-67084 Strasbourg Cedex, France

(3) GEOMAR, Forschungszentrum für Marine Geowissenschaften, Wischhofstrasse 1-3, D-24148 Kiel, Germany

* Corresponding author e-mail: hippler@geo.unibe.ch

A compilation of $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ($\delta^{44/42}\text{Ca}$) data sets of different calcium reference materials is presented, based on measurements in three different laboratories (Institute of Geological Sciences, Bern; Centre de Géochimie de la Surface, Strasbourg; GEOMAR, Kiel) to support the establishment of a calcium isotope reference standard. Samples include a series of international and internal Ca reference materials, including NIST SRM 915a, seawater, two calcium carbonates and a CaF_2 reference sample. The deviations in $\delta^{44/40}\text{Ca}$ for selected pairs of reference samples have been defined and are consistent within statistical uncertainties in all three laboratories. Emphasis has been placed on characterising both NIST SRM 915a as an internationally available high purity Ca reference sample and seawater as representative of an important and widely available geological reservoir. The difference between $\delta^{44/40}\text{Ca}$ of NIST SRM 915a and seawater is defined as $-1.88 \pm 0.04\%$ ($\delta^{44/42}\text{Ca}_{\text{NIST SRM 915a/Sw}} = -0.94 \pm 0.07\%$). The conversion of values referenced to NIST SRM 915a to seawater can be described by the simplified equation $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{Sa/Sw}} = \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{Sa/NIST SRM 915a}} - 1.88$ ($\delta^{44/42}\text{Ca}_{\text{Sa/Sw}} = \delta^{44/42}\text{Ca}_{\text{Sa/NIST SRM 915a}} - 0.94$). We propose the use of NIST SRM 915a as general Ca isotope reference standard, with seawater being defined as the major reservoir with respect to oceanographic studies.

Keywords: calcium isotopic composition, seawater, palaeoceanography, NIST SRM 915a.

On présente ici une compilation de données de $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ($\delta^{44/42}\text{Ca}$) obtenues sur différents matériaux de référence, à partir d'analyses effectuées dans trois laboratoires (Institute of Geological Sciences, Berne; Centre de Géochimie de la Surface, Strasbourg; GEOMAR, Kiel) dans le but de définir des matériaux standards de référence pour isotopie du calcium. Les échantillons comprenaient une série de matériaux standards, internes et internationaux, de référence pour le calcium, avec NIST SRM 915a, l'eau de mer, deux carbonates de calcium, et un échantillon de CaF_2 de référence. Les déviations en $\delta^{44/40}\text{Ca}$ pour des paires sélectionnées d'échantillons de référence ont été définies et sont en accord, compte tenu des incertitudes statistiques, entre les trois laboratoires. L'accent a été mis sur la nécessité de caractériser à la fois NIST SRM 915a, en tant que matériau de référence très pur, internationalement disponible, et l'eau de mer comme représentant d'un réservoir géologique très important et disponible partout. La différence entre les $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de NIST SRM 915a et de l'eau de mer est définie comme étant de $-1.88 \pm 0.04\%$ ($\delta^{44/42}\text{Ca}_{\text{NIST SRM 915a/Sw}} = -0.94 \pm 0.07\%$). La conversion des données référencées par rapport à NIST SRM 915a à la référence -eau de mer- se fait selon l'équation simplifiée équation $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{Sa/Sw}} = \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{Sa/NIST SRM 915a}} - 1.88$ ($\delta^{44/42}\text{Ca}_{\text{Sa/Sw}} = \delta^{44/42}\text{Ca}_{\text{Sa/NIST SRM 915a}} - 0.94$). Nous proposons l'utilisation de NIST SRM 915a comme matériau standard de référence pour les isotopes de Ca, avec l'eau de mer comme réservoir majeur adapté aux études océanographiques.

Mots-clés : composition isotopique du calcium, eau de mer, paléocéanographie, NIST SRM 915a.

Calcium (Ca) is an abundant element both in marine and terrestrial systems (Broecker and Peng 1982). Previous investigations have shown that calcium isotopes are a powerful tool for studying geological, biological and climate-related processes (Russell *et al.* 1978, Skulan *et al.* 1997, Zhu and MacDougall 1998, Skulan and DePaolo 1999, Nägler *et al.* 2000, De La Rocha and DePaolo 2000). The significance of calcium isotope data for palaeoceanography has recently been demonstrated (Nägler *et al.* 2000, De La Rocha and DePaolo 2000).

Variations of the natural isotopic composition of Ca isotopes occur due to mass-dependent fractionation or may be introduced by the production of ^{40}Ca from the radioactive decay of ^{40}K . This latter process has been used in the geochronology of igneous rocks as well as minerals (Coleman 1971, Marchall and DePaolo 1982, Fletscher *et al.* 1997, Nägler and Villa 2000). By applying high precision mass spectrometric methods and a double spike technique, relatively small natural mass-dependent fractionation of calcium isotopes can be resolved (Russell *et al.* 1978). The latter represents a reconnaissance study for the determination of calcium isotopic fractionation in meteoritic and terrestrial samples. Subsequent work dealt with the biological control of calcium isotopic abundance and its significance for biochemistry (Skulan *et al.* 1997, Skulan and DePaolo 1999). Studies on cultured and natural single species planktonic foraminifera have shown that temperature-dependant biological fractionation occurs. Based on these investigations, calcium isotopes are established as an alternative sea-surface temperature proxy (Zhu and MacDougall 1998, Nägler *et al.* 2000). Furthermore, the calcium isotope ratio of modern seawater is homogenous in oceans worldwide within analytical uncertainties (Zhu and MacDougall 1998, De La Rocha and DePaolo 2000, Schmitt *et al.* 2001). This homogeneity is expected in view of the long residence time of calcium (1 Ma) compared to the mixing time of ocean water of about 1.5 ka (*cf.* Broecker and Peng 1982). In addition, a knowledge of the Ca isotopic composition of seawater, river, terrestrial and biological samples has made it possible to use Ca isotopes as a tool for quantifying the marine calcium cycle (Zhu and MacDougall 1998, De La Rocha and DePaolo 2000).

An outstanding problem is that direct comparison of published data sets is hampered by the use of various reference materials. At present there is no uniform way of standardisation and the apparent

differences between the reference samples in use is in the same order of magnitude as natural variations. Therefore, a definition of a common Ca isotopic standard is highly desirable. Previous studies dealing with Ca isotopes refer mostly to Ca salts as laboratory standards. Russell *et al.* (1978) gave a precisely defined reference value for the $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratio of 0.31221 ± 0.00002 , deduced from two Ca terrestrial reference materials, two lunar samples and four meteorites. Skulan *et al.* (1997) normalized the unspiked sample to this $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ "standard" value. They also set an arbitrary, but reasonable, value for their $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ultra pure CaCO_3 standard ratio of 0.0217 and referred all data to this value. The net result is that quite different isotopic composition values for seawater, which is the only common and comparable sample for several Ca isotope studies, have been published (Schmitt *et al.* 2001). Russell *et al.* (1978) and Nägler and Villa (2000) used natural fluorite as a Ca reference material free of industrially produced or biological isotopic fractionation. In order to avoid the problem of interlaboratory bias Zhu and MacDougall (1998) and Schmitt *et al.* (2001) proposed the use of seawater as a common reference material.

Seawater is widely available and represents a major natural Ca reservoir. However, the inconvenience is that Ca isotope measurements of seawater require a calcium separation technique prior to analyses. The CaCO_3 reference powder of the National Institute of Standards and Technology (NIST) SRM 915a, used by Halicz *et al.* (1999), would be an alternative and is proposed here as the future reference standard.

An interlaboratory Ca workshop in Autumn 2001 held at the GEOMAR research institute in Kiel, Germany encouraged us to compile our data of international and in-house reference materials. The main goal of this study was twofold: (a) Several reference samples (including seawater) used in previous studies (Russell *et al.* 1978, Skulan *et al.* 1997, Zhu and MacDougall 1998, Nägler *et al.* 2000, Schmitt *et al.* 2001) were to be cross-calibrated; (b) the Ca isotope fractionation between NIST SRM 915a and seawater was to be defined. The co-operation of the three institutes at Bern, Strasbourg and Kiel allowed inter-comparisons to be made that were independent of particular laboratory techniques.

Sample material

NIST SRM 915a is a Ca certified reference material provided by the National Institute of Standards and

Technology, USA. Aliquots of Johnson Matthey Ca carbonate reference samples Lot 9912 and Lot 4064 were provided by courtesy of Dr. A. Papanastassiou. These reference samples have been previously measured at the CALTECH by Russell *et al.* (1978). Large Ca fractionation has been observed for Lot 4064 because the CaCO_3 had been industrially purified (distillation process) from Ca metal that may not have had an unfractionated initial composition (Russell *et al.* 1978). These reference samples were included to link our data to those of Russell *et al.* (1978). Because of their wide isotopic range ($\sim 12\%$ $\delta^{44/40}\text{Ca}$), they would also magnify any potential systematic interlaboratory bias.

A solution obtained from a natural fluorite (CaF_2) sample used as a reference sample in Bern (Nägler *et al.* 2000) and Kiel (Heuser *et al.* 2002) was added for comparison. IAPSO (International Association for the Physical Sciences of the Oceans) reference seawater (batch P135) is a reference seawater material from the "Ocean Scientific International" and is used at GEOMAR as a seawater reference. Various seawater samples were taken from different localities and depths. Seawater samples measured in Bern are listed in Table 3. Seawater samples from Southern England, Mauritania, the Canary Islands and Japan were measured at Strasbourg (Schmitt *et al.* 2001).

Data acquisition and presentation

All three laboratories used ^{43}Ca - ^{48}Ca double spikes. Absolute isotope ratios defined with the double spike technique are dependent on the spike calibration procedure and normalisation standard. Thus, we present our data as per mil differences relative to a given reference value. The isotopic composition of calcium is expressed in the δ -notation ($\delta^{44/40}\text{Ca}$ and $\delta^{44/42}\text{Ca}$), with the heavy isotope in the nominator using the same convention as in light stable isotope analysis (e.g. $\delta^{18}\text{O}$):

$$\delta^{44/40}\text{Ca} = \left(\frac{^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}_{\text{sample}}}{^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}_{\text{reference}}} - 1 \right) * 1000 \quad (1)$$

$$\delta^{44/42}\text{Ca} = \left(\frac{^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}_{\text{sample}}}{^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}_{\text{reference}}} - 1 \right) * 1000 \quad (2)$$

Presenting results in both notations is necessary here, as both are currently in use. ^{40}Ca and ^{44}Ca are the two most abundant Ca isotopes and provide a mass range of four atomic mass units, i.e. a relative mass difference of 10%. Most publications to date have applied these two isotopes to present their data. Halicz *et al.* (1999) proposed the use of ^{42}Ca instead of ^{40}Ca . Their instrumental set up (multi-collector

ICP-MS) did not allow accurate definition of ^{40}Ca due to the presence of ^{40}Ar from the Ar plasma. An advantage of the use of ^{42}Ca instead of ^{40}Ca is the absence of any radiogenic increase in that isotope (see below) allowing the definition of the natural fractionation using a single measurement on any terrestrial sample. On the other hand, the relative isotope abundance of ^{42}Ca is low (0.647% of total Ca). Moreover, the lower mass difference between ^{42}Ca and ^{44}Ca results in lower natural variation of the $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratio and so reduces the resolution of the method to one half.

Radiogenic increase in ^{40}Ca caused by ^{40}K decay in a given sample can be determined by measuring an unspiked aliquot and normalise the $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratio to another stable Ca isotope ratio. However, due to the low relative isotopic abundance of ^{40}K (0.0117% of total K) and the high relative isotopic abundance of ^{40}Ca (96.941% of total Ca), only minerals or rocks with K concentrations exceeding Ca concentrations show a significant radiogenic ^{40}Ca increase. Based on these theoretical expectations, samples with Ca concentrations greater than K concentrations are generally assumed to avoid variations due to radiogenic ^{40}Ca (e.g. Skulan *et al.* 1997, De La Rocha and DePaolo 2000). Furthermore, none of the samples measured by Russell *et al.* (1978) or Zhu and MacDougall (1998) showed any isotopic variation except natural mass dependent fractionation, noting that unspiked runs were executed in these studies.

In the present study, unspiked runs were performed in Bern and Kiel on all reference samples except seawater. None of them revealed any significant increase in ^{40}Ca . Further, $\delta^{44/42}\text{Ca}$ values measured directly in Strasbourg (including seawater) were identical to $\delta^{44/42}\text{Ca}$ values calculated from $\delta^{44/40}\text{Ca}$ assuming the absence of radiogenic ^{40}Ca : $\delta^{44/42}\text{Ca} = \{(\delta^{44/40}\text{Ca})/(43.956-39.963)\} * (43.956-41.959)$. Therefore, significant discrepancies in Ca isotopic composition due to radioactive decay of ^{40}K can be excluded for the samples analysed here.

Details of analytical techniques are given elsewhere (Nägler *et al.* 2000, Schmitt *et al.* 2001, Heuser *et al.* 2002). The method of seawater purification used in Bern is described in Appendix A.

Results and discussion

The compiled results of different measurements on reference samples are presented in Table 1.

Table 1.
Calcium isotopic composition of different reference materials

	Bern			Kiel			Strasbourg									
	$\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$	2 s	2 SE	$\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$	2 s	2 SE	$\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$	2 s	2 SE	$\delta^{44}/^{42}\text{Ca}$	$\delta^{44}/^{42}\text{Ca}^{**}$	2 s	n			
				n												
NIST SRM 915a	-1.47	± 0.19	± 0.07	-0.74	8	-1.41	± 0.30	± 0.03	-0.71	109	-1.89	± 0.08	± 0.06	-0.93	± 0.07	2
CaF_2	0.00	± 0.19	± 0.04	0.00	29	0.00	± 0.29	± 0.03	0.00	88	-	-	-	-	-	-
Johnson Matthey Lot 4064	-12.78	± 0.25	± 0.18	-6.39	2	-12.78	0.29*	-	-6.39	1	-13.49	± 0.34	± 0.24	-6.68	± 0.07	2
Johnson Matthey Lot 9912	-0.90	± 0.07	± 0.05	-0.45	2	-0.83	± 0.18	± 0.10	-0.42	3	-1.42	± 0.15	± 0.09	-0.69	± 0.14	3
Mean seawater	0.48	± 0.11	± 0.06	0.24	4	0.41	± 0.13	± 0.06	0.21	5	0.00	± 0.17	± 0.04	0.00	± 0.11	15

2 s 2 standard deviations

* Single analysis: external standard reproducibility given

2 SE 2 s standard error

$\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$ Values of Bern and Kiel are normalized to CaF_2 reference sample

$\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$ Values of Strasbourg are normalized to seawater

$\delta^{44}/^{42}\text{Ca}$ Values are calculated (conversion per atomic mass unit, see text for discussion)

** $\delta^{44}/^{42}\text{Ca}$ Values are measured and normalized to seawater

n Number of analyses

Table 2.
Relative differences of $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$ and $\delta^{44}/^{42}\text{Ca}$ of reference samples

	Bern		Kiel		Strasbourg		Strasbourg		
	$\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$	$\delta^{44}/^{42}\text{Ca}$	$\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$	$\delta^{44}/^{42}\text{Ca}$	Average $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$	Error	Average $\delta^{44}/^{42}\text{Ca}$	2 SE	
NIST SRM 915a - Seawater	-1.95	± 0.09	-1.82	± 0.07	-1.89	± 0.07	-0.93	± 0.04	± 0.07
Johnson Matthey Lot 4064 - 9912	-11.88	± 0.18	-11.95	± 0.34	-12.07	± 0.25	-5.99	± 0.13	± 0.05

Uncertainties are the 2 s standard error propagated from Table 1.

Propagated errors for Johnson Matthey standards are larger due to limited number of analyses (see Table 1).

$\delta^{44}/^{42}\text{Ca}$ values are calculated for Bern and Kiel (conversion per atomic mass unit, see text for discussion) and measured at Strasbourg (see Table 1).

Table 3.
The calcium isotopic composition of modern seawater measured at the Institute of Geological Sciences, Bern

Location	Sample	Depth (m)	$\delta^{44/40}\text{Ca}$	2 SE	$\delta^{44/42}\text{Ca}$
Indian Ocean (Southern Arabian Sea)	24 CTD	Deep Sea	0.52	± 0.12	0.26
Atlantic Ocean (S. England)	ATL-OC	Surface	0.42	± 0.15	0.21
Pacific Ocean (North Rift Zone)	52 CTD	1637	0.45	± 0.15	0.23
IAPSO standard seawater (batch P135)	IAPSO	Surface	0.54	± 0.19	0.27

2 SE 2s standard error of the measurement. $\delta^{44/40}\text{Ca}$ values of modern seawater are normalised to CaF_2 reference sample. $\delta^{44/42}\text{Ca}$ values are calculated (conversion per atomic mass unit, see text for discussion). Sample ATL-OC was previously analysed by Schmitt *et al.* (2001)

Uncertainties are given at the 2s level. Data sets from Bern and Kiel are normalized to the CaF_2 reference sample, whereas the data set of Strasbourg is referred to an average value of ocean water. Mean seawater measurements at Bern and Kiel resulted in $\delta^{44/40}\text{Ca}$ values of 0.48 ± 0.11 and 0.41 ± 0.13 relative to the CaF_2 reference sample, respectively. The apparent bias when compared with the data from Strasbourg in Table 1 is the direct consequence of these different normalisation procedures. When referred to the same reference sample, values of all three laboratories are identical within analytical uncertainties, precluding any interlaboratory bias.

Table 2 shows the relative deviations in $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ($\delta^{44/42}\text{Ca}$) of two pairs of selected reference samples relative to each other. The deviations are defined for NIST SRM 915a and seawater and for the two Johnson Matthey (Lot 4064 and 9912) reference samples. Uncertainties reflect the 2s standard error propagated from Table 1. Propagated errors for the difference of the two Johnson Matthey reference samples are larger due to the limited number of analyses. The weighted average of the difference in $\delta^{44/40}\text{Ca}$ between NIST SRM 915a and seawater is calculated to be $-1.88 \pm 0.04\%$ and $-11.95 \pm 0.13\%$ for the two Johnson Matthey reference samples. The corresponding means and uncertainties (2s) in $\delta^{44/42}\text{Ca}$ are -0.94 ± 0.07 and $-5.97 \pm 0.05\%$, respectively. Again, the results of all three laboratories are identical within uncertainties. In addition, the deviation of both Johnson Matthey reference samples measured by Russell *et al.* (1978, $\delta^{44/40}\text{Ca} = -11.83 \pm 0.28\%$) is identical within uncertainties to the weighted average of the three laboratories.

Present and previous measurements at Bern (Table 3), GEOMAR and Strasbourg of the Ca isotopic composition of modern seawater, including IAPSO, support

earlier observations of Ca-isotopic homogeneity between Earth's oceans and at different water depths.

Based on the general δ equation the δ -values of samples can be easily converted to the different reference standards as long as the conversion factor of both standards is known. Accordingly, the $\delta^{44/x}\text{Ca}$ values normalized to NIST SRM 915a can be converted to $\delta^{44/x}\text{Ca}$ values related to seawater in the following manner:

$$\delta^{44/x}\text{Ca}_{\text{Sa/Sw}} = [(10^{-3} \delta^{44/x}\text{Ca}_{\text{Sa/NIST SRM 915a}} + 1) / (10^{-3} \delta^{44/x}\text{Ca}_{\text{NIST SRM 915a/Sw}} + 1) - 1] * 10^3 \quad (3)$$

The subscripted indices in the formula correspond to the deviation sample-seawater ($\delta^{44/x}\text{Ca}_{\text{Sa/Sw}}$) and sample-NIST SRM 915a ($\delta^{44/x}\text{Ca}_{\text{Sa/NIST SRM 915a}}$). X represents either mass 40 or 42. As listed in Table 2, the weighted average value to describe the conversion factor between NIST SRM 915a and seawater ($\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{NIST SRM 915a/Sw}}$) is -1.88 ($\delta^{44/42}\text{Ca}_{\text{NIST SRM 915a/Sw}} = -0.94$).

Within the existing analytical precision, equation 3 can accurately be approximated by equations 4 and 5:

$$\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{Sa/Sw}} = \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{Sa/NIST SRM 915a}} - 1.88 \quad (4)$$

$$\delta^{44/42}\text{Ca}_{\text{Sa/Sw}} = \delta^{44/42}\text{Ca}_{\text{Sa/NIST SRM 915a}} - 0.94 \quad (5)$$

The definition of the difference between NIST SRM 915a and seawater provides a necessary reference for published and future oceanographic studies.

Summary and conclusions

A set of calcium reference materials provides consistent $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ratios (and corresponding calculated and measured $\delta^{44/42}\text{Ca}$ ratios) within statistical

uncertainties in three European laboratories (Bern, GEOMAR, Strasbourg). The relative deviation of $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ($\delta^{44/42}\text{Ca}$) of two pairs of reference samples (NIST SRM 915a and seawater, Johnson Matthey Lot 4064 and Lot 9912) shows very good correspondence, the latter being further compatible with previous results of Russell *et al.* (1978). Therefore, no interlaboratory bias correction is necessary and the Ca isotope data of the three laboratories are directly comparable with each other when expressed in $\delta^{44/40}\text{Ca}$ or $\delta^{44/42}\text{Ca}$ notation.

In conclusion, therefore, NIST SRM 915a, as a widely available Ca certified reference material, and seawater, as an important geological reservoir, have been characterised here and NIST SRM 915a is proposed as the international standard to which measurements should be referenced. The difference of $\delta^{44/40}\text{Ca}$ of NIST SRM 915a to seawater is defined as $-1.88 \pm 0.04\text{‰}$ ($\delta^{44/42}\text{Ca}_{\text{NIST SRM 915a/Sw}} = -0.94 \pm 0.07\text{‰}$). The simplified descriptive equation for this relation is $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{Sa/Sw}} = \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{Sa/NIST SRM 915a}} - 1.88$ ($\delta^{44/42}\text{Ca}_{\text{Sa/Sw}} = \delta^{44/42}\text{Ca}_{\text{Sa/NIST SRM 915a}} - 0.94$).

Acknowledgements

We are greatly indebted to D.A. Papanastassiou for providing reference samples. D.H. and T.F.N. wish to thank Igor Villa for fruitful discussions. Constructive review by two anonymous referees is gratefully acknowledged. Ca isotope work at Bern was supported by the Swiss National Science Foundation (grants 21-61644.00 and 21-60987.00). The work of N. Gussone, A. Heuser and A. Eisenhauer was supported by a grant from the Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG (Ei272/12-1). A.-D. Schmitt profited from an MRT grant. This is the EOST contribution No. 2003.602-UMR7517.

References

- Broecker W.S. and Peng T.-H. (1982)**
Tracers in the sea. Eldigio Press (New York), 690pp.
- Coleman M.L. (1971)**
Potassium-calcium dates from pegmatitic micas. *Earth and Planetary Science Letters*, 12, 399-405.
- De La Rocha C.L. and DePaolo D.J. (2000)**
Isotopic evidence for variations in the marine calcium cycle over the Cenozoic. *Science*, 289, 1176-1178.
- Fletscher I.R., McNaughton N.J., Pidgeon R.T. and Rosman K.J.R. (1997)**
Sequential closure of K-Ca and Rb-Sr systems in Archaean micas. *Chemical Geology*, 138, 289-301.

Halicz L., Galy A., Belshaw N.S. and O'Nions R.K. (1999)

High-precision measurements of calcium isotopes in carbonates and related materials by multiple collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry (MC-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 1835-1838.

Heuser A., Eisenhauer A., Gussone N., Bock B., Hansen B.T. and Nägler T.F. (2002)

Measurements of calcium isotopes ($\delta^{44}\text{Ca}$) using a multicollector TIMS technique. *International Journal of Mass Spectrometry*, 220, 385-397.

Marshall B.D. and DePaolo D.J. (1982)

Precise age determination and petrogenetic studies using the K-Ca method. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 2537-2545.

Nägler T.F. and Villa I.M. (2000)

In pursuit of the ^{40}K branching ratios: K-Ca and ^{39}Ar - ^{40}Ar dating of gem silicates. *Chemical Geology*, 169, 5-16.

Nägler T.F., Eisenhauer A., Müller A., Hemleben C. and Kramers J. (2000)

The $\delta^{44}\text{Ca}$ -temperature calibration on fossil and cultured *Globigerinoides sacculifer*: New tool for reconstruction of past sea surface temperatures. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 1, 2000GC000091.

Russell W.A., Papanastassiou D.A. and Tombrello T.A. (1978)

Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1075-1090.

Schmitt A.-D., Bracke G., Stille P. and Kiefel B. (2001)

The calcium isotope composition of modern seawater determined by thermal ionisation mass spectrometry. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25, 267-275.

Skulan J., DePaolo D.J. and Owens T.L. (1997)

Biological control of calcium isotopic abundances in the global calcium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 2505-2510.

Skulan J. and DePaolo D.J. (1999)

Calcium isotope fractionation between soft and mineralized tissues as a monitor of calcium use in vertebrates. *Proceedings of the National Academy of Science*, 96, 13709-13713.

Zhu P. and MacDougall J.D. (1998)

Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1691-1698.

Appendix A

Purification of seawater samples in Bern

5 μl of seawater was processed through chemical separation. A ^{43}Ca - ^{48}Ca double spike was added to the samples prior to purification of Ca. Microcolumns containing 10 μl AP-MP-50 (200-400 mesh) cation

exchange resin and HCl chemistry were used. This was necessary to remove remaining interfering elements such as potassium and strontium that might act as potential isobaric interferences. The chemical separation efficiency for Ca was close to 100%. Total procedural blanks in our work were below 1 ng and therefore had a negligible effect on the isotopic data.

II.6 CONCLUSION

Dans la deuxième partie de cette étude nous avons présenté les développements analytiques qui ont abouti à la mesure des isotopes du calcium par TIMS au Centre de Géochimie de la Surface. La préparation des échantillons s'effectue par séparation chimique, en passant les échantillons sur une colonne en quartz de 0,6 cm de diamètre contenant la résine cationique échangeuse d'ions Temex 50W-X8 (200-400 mesh) afin de séparer le Ca de Mg, K et Sr, susceptibles de créer des interférences au cours de la mesure au spectromètre de masse. Sous HCl 1,5 N, la hauteur de résine est de 13,3 cm. HCl 1,5 N a été employé pour le chargement de l'échantillon sur la colonne et son élution. Le facteur de fractionnement survenant lors de ce protocole de chimie a été déterminé en suivant le protocole décrit par Russell et Papanastassiou (1978). Il a été trouvé comparable à leur valeur (3 ‰ par u.m.a). C'est pourquoi 100 % du pic du Ca ont été récupérés pour éviter des effets de fractionnement des isotopes du Ca au cours de la séparation chimique. En effet, le protocole de mesure au spectromètre de masse présentement défini pour les deux rapports isotopiques $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ et $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$, susceptibles de fournir des informations complémentaires, requiert de séparer l'échantillon de Ca en deux aliquots après chimie. Un double spike ^{43}Ca - ^{48}Ca est ajouté à l'un d'eux afin de corriger le fractionnement instrumental survenant au cours de la mesure des isotopes du Ca par TIMS (Russell et al., 1978). Le rapport $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ sert ensuite pour la loi exponentielle. La déconvolution des deux mesures, l'une de l'échantillon non spiké, l'autre de l'échantillon spiké permet alors d'avoir accès aux deux rapports isotopiques recherchés. Le protocole de chimie précédent a en outre permis de récupérer successivement les pics de Ca, Sr et des REE. Aucun effet de matrice n'a été observé et la reproductibilité des protocoles de chimie entre les différentes colonnes a été vérifiée. Les résultats n'ont été présentés que pour l'eau de mer et un phosphate. Des tests de calibration ont toutefois été effectués pour les différents types d'échantillons de la présente étude (eau de pluie, de rivière, de nappe, hydrothermale, plante...).

Les compositions isotopiques en Ca mesurées par TIMS ont ensuite été exprimées sous la notation δ . L'absence de standard international fiable et commun à tous les laboratoires a conduit à proposer l'eau de mer comme standard interne en accord avec l'étude de Zhu et MacDougall (1998). L'eau de mer actuelle a en effet une composition isotopique en Ca constante, en raison du long temps de résidence du Ca. Les valeurs de $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ de $45,143 \pm$

0,003 et de $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ de $0,30563 \pm 0,00002$ ont été déterminées pour l'eau de mer et seront employées comme standards pour l'étude océanographique décrite dans la troisième partie. Toutes les mesures seront par la suite référées à ces valeurs pour être exprimées sous la forme de $\delta^{44}\text{Ca}$ et de $\delta^{42}\text{Ca}$. Pour s'assurer de la bonne reproductibilité des mesures, pratiquement chaque échantillon naturel a été mesuré au moins deux fois. La reproductibilité externe de 15 mesures d'un échantillon d'eau de mer pris comme standard interne est de 0,2 ‰ (2σ) dans l'intervalle de confiance de 95 % pour le rapport isotopique $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$, ce qui est du même ordre de grandeur que pour les autres laboratoires.

Une intercalibration entre trois laboratoires européens (le Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg, l'Institute of Geological Sciences de Berne et le Geomar de Kiel) a finalement été menée afin de comparer les compositions isotopiques en calcium mesurées dans d'autres laboratoires. Nous avons notamment montré que la plupart des compositions isotopiques en calcium actuellement publiées peuvent être directement comparées à la présente étude, sans induire de biais inter laboratoire, lorsqu'elles sont exprimées par rapport à un standard commun mesuré par ces différentes études: l'eau de mer. Les compositions isotopiques en calcium de l'eau de mer et d'un standard carbonaté du NIST, le SRM 915a ont par ailleurs été corrélées l'une à l'autre par la relation: $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{éch}/\text{edm}} = \delta^{44}\text{Ca}_{\text{éch}/\text{SRM915a}} - 1.88$ ($\delta^{42}\text{Ca}_{\text{éch}/\text{edm}} = \delta^{42}\text{Ca}_{\text{éch}/\text{SRM915a}} - 0.94$), les indices éch et edm signifiant échantillon et eau de mer, respectivement. Il a ainsi été proposé d'exprimer ultérieurement les mesures des isotopes du calcium par rapport au SRM 915a, l'eau de mer étant un standard "secondaire" (interne), intéressant notamment pour les études océanographiques.

Le protocole de mesure décrit dans cette partie a ensuite été appliqué à l'étude du bilan océanique présent et passé du Ca, comme nous allons le découvrir dans la troisième partie.

TROISIEME PARTIE :

Bilan océanique présent et passé du Ca

III.1 INTRODUCTION

Le fractionnement instrumental une fois identifié et éliminé, nous avons directement accès au fractionnement naturel. Le protocole de mesure des isotopes du calcium par TIMS décrit dans la deuxième partie a ainsi été appliqué à une étude océanographique. Celle-ci a consisté en la détermination du bilan océanique présent et passé du Ca.

Le bilan océanique du Ca est en effet contrôlé par l'altération continentale et océanique, mais aussi par la sédimentation carbonatée des océans. Or ces deux processus affectent le cycle du CO₂. L'étude des bilans océaniques du calcium renseigne donc sur les variations passées du cycle du carbone et sur les paramètres qui le contrôlent, telle que la température et donc les climats (p. ex. Berner et al., 1983; Lasaga et al., 1985, Raymo et al., 1988).

Deux axes de recherche ont orienté ce travail. Le premier a consisté en une étude combinée des variations isotopiques du Ca, de l'O et du Sr dans les dépôts sédimentaires (phosphates) du Miocène comme enregistreurs paléo-océaniques. Il n'existe, en effet, à ce jour qu'une seule étude qui se soit intéressée aux variations océaniques passées des isotopes du Ca (De La Rocha et DePaolo, 2000). Cette étude pose cependant comme postulat que les enregistrements sédimentaires de carbonates marins reflètent directement les variations de l'eau de mer, sans le démontrer. C'est pourquoi d'autres processus susceptibles d'affecter la composition isotopique en calcium des phosphates tels que la température, la diagenèse, le taux de précipitation ont également été envisagés au cours de ce travail de doctorat. Ceci nous a permis de discuter le bilan océanique passé du calcium. Le deuxième axe de recherche abordé au cours du doctorat a porté sur l'étude des isotopes du Ca dans les eaux naturelles. A une échelle régionale, l'étude de la composition isotopique en Ca d'eaux de la vallée du Rhin supérieur permet de comprendre les mécanismes contrôlant les variations de ces isotopes dans les eaux continentales. A une échelle plus globale, l'analyse de quelques grands fleuves et d'eaux hydrothermales permet de caractériser la composition isotopique en Ca du flux arrivant aux océans. Ceci permet de discuter le bilan océanique actuel du Ca.

Les notations retenues pour cette troisième partie sont celles décrites par les équations (II.5.1) et (II.5.2) mais en remplaçant $\delta^{44/40}\text{Ca}$ par $\delta^{44}\text{Ca}$ et $\delta^{44/42}\text{Ca}$ par $\delta^{42}\text{Ca}$. L'eau de mer a pour sa part servi de standard.

III.2 ENREGISTREMENT DES VARIATIONS PASSEES DE $\delta^{44}\text{Ca}$ DE L'OCEAN DANS LES PHOSPHATES MARINS

Cette étude a été menée afin de déterminer si les phosphates marins sont de bons enregistreurs paléo-océaniques. Les variations isotopiques en Ca, Sr et O de 11 phosphates marins authigéniques datant du Miocène et du Pléistocène ont ainsi été étudiées. Il ressort notamment de ce travail que les variations en $\delta^{44}\text{Ca}$ sont faibles comparées aux variations correspondantes en $\delta^{18}\text{O}$. Les valeurs de $\delta^{44}\text{Ca}$ ne sont en outre pas contrôlées par la température puisqu'elles ne sont pas corrélées aux valeurs de $\delta^{18}\text{O}$. Il est probable que les valeurs en $\delta^{44}\text{Ca}$ de ces phosphorites reflètent les paléo-variations de $\delta^{44}\text{Ca}$ de l'océan, mais contrairement au Sr, pas la composition de l'eau elle-même. Les compositions isotopiques en Ca et en Sr sont découplées avec l'âge stratigraphique. La composition isotopique en Sr est en effet enrichie en composé radiogénique, alors que les compositions isotopiques en Ca demeurent plutôt stables. Tous les échantillons présentement étudiés ont des valeurs en $\delta^{44}\text{Ca}$ inférieures à celles de l'eau de mer actuelle. Ceci suggère une discrimination envers les isotopes lourds du Ca au cours de la formation des phosphates.

Lorsque ces phosphates sont à présent comparés à des sédiments carbonatés du Miocène (De la Rocha et DePaolo, 2000), les variations des isotopes du Ca de ces deux systèmes sont globalement similaires. Un biais systématique et plus ou moins constant est observé entre les carbonates et les phosphates: ces derniers sont légèrement moins enrichis en ^{40}Ca comparés aux carbonates. Ce biais a été relaté à un fractionnement de masse cinétique fonction du minéral considéré, au cours de sa précipitation à partir de l'eau de mer. La composition isotopique en $\delta^{44}\text{Ca}$ plutôt stable observée pour les phosphorites âgés entre 19 et 9 Ma met en avant un fractionnement d'environ 1,1 ‰ entre l'eau de mer et les phosphates. Cela suggère que l'eau de mer a été en état stationnaire par rapport au calcium durant cette période.

Ce travail est présenté ci-après sous la forme d'un article sous presse à *Geochimica Cosmochimica Acta*.

Variations of the $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratio in seawater during the past 24 million years: evidence from $\delta^{44}\text{Ca}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of Miocene phosphates.

Anne-Désirée **Schmitt**⁽¹⁾, Peter **Stille**⁽¹⁾ and Torsten **Vennemann**⁽²⁾

⁽¹⁾ Centre de Géochimie de la Surface, UMR 7517, Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre 1, rue Blessig 67084 Strasbourg Cédex, France

⁽²⁾ Institut für Geowissenschaften, Universität Tübingen, Wilhelmstr. 56, D-72074 Tübingen, Germany

corresponding author: pstille@illite.u-strasbg.fr

Phone: 00.33.(0)3.90.24 04.34

Fax: 00.33.(0)3.88.36.72.35

III.2.1 Introduction

Following the demonstration of biological fractionation (Skulan et al., 1997; Zhu and MacDougall, 1998) Ca isotopes have been used as a tracer of biomineralisation (Skulan and DePaolo, 1999), of the global calcium cycle (De La Rocha and DePaolo, 2000) and of marine paleotemperatures (Nägler et al., 2000). Of special importance is the observation that biological fractionation discriminates against heavy isotopes and that this phenomenon plays a major role in regulating the Ca isotopic composition of terrestrial calcium. Therefore, biological activity not only removes calcium from seawater (Ferris et al., 1994; Stumm and Morgan, 1981; Berner et al., 1983) but also depletes the ocean in the light calcium isotopes. The Ca isotopic composition of modern seawater collected world-wide at various depths is constant (Zhu and MacDougall, 1998; De La Rocha and DePaolo, 2000; Schmitt et al., 2001). This is due to the Ca residence time (~1 Ma; Broecker and Peng, 1982; Zhu and MacDougall, 1998) which is long compared to the mixing time of ocean water (10^3 years). Therefore, paleo-oceans were likely homogeneous with respect to Ca isotopic composition at a given time.

Ca isotope geochemistry is in many ways still in its infancy. Only a few fractionation factors are known for biomineralisation processes (Skulan et al., 1997; Skulan and DePaolo, 1999; Halicz et al., 1999; De La Rocha and DePaolo, 2000) and, while temperature appears to influence fractionation in some species of foraminifera (Skulan et al., 1997; Zhu and MacDougall, 1998; De La Rocha and DePaolo, 2000; Nägler et al., 2000) it is not clear by exactly how much nor how widespread this phenomenon is. Therefore, the best phase to use (e.g. foraminifera, bulk carbonate, carbonate fine fraction) for the reconstruction of the Ca isotopic composition of seawater through time is not yet agreed upon. Skulan et al. (1997) published for the first time data on the variation of $\delta^{44}\text{Ca}$ values in marine carbonate sediments (carbonate ooze, chalk...) over the last 160 Ma. Additional data covering the last 80 Ma have been published by De La Rocha and DePaolo (2000). However, such bulk sediments may yield misleading results because they can contain extremely fine-grained components such as coccoliths that may be highly fractionated with respect to Ca isotope ratios during biomineralisation and that tend to re-crystallise more easily even during slight diagenesis than foraminifers or phosphorites (Zhu and MacDougall, 1998; DePaolo and Finger, 1991).

Therefore, we propose to test the suitability of another material, marine phosphorite peloids, for the reconstruction of the Ca isotopic composition of seawater. The phosphorite

peloïds used for this study originate from different continental platforms (North Carolina, California, Peru and Malta island). It has been shown that these authigenic phosphorites formed in Sr and Nd isotopic equilibrium with seawater (MacArthur et al., 1990; Stille, 1992; Stille et al., 1994; Stille et al., 1996; Riggs et al., 1997; Riggs et al., 2000). Hence these apatites are likely to be suitable for reconstruction of the evolution of the Ca isotopic composition in seawater during the Miocene. Since there is a strong Ca isotope fractionation between marine sediments such as limestone, chalk, gypsum and carbonate ooze and seawater (Russell et al., 1978; Skulan et al., 1997; Halicz et al., 1999), such fractionation between phosphorites and seawater is also expected, and the extent and mechanism causing this fractionation remains to be investigated. Further, O isotope fractionation measured in phosphorites reflects variation of temperature as well as changes in $\delta^{18}\text{O}$ values of seawater (Shemesh et al., 1983; Shemesh et al., 1988). The temperature dependence of Ca fractionation is therefore tested by analysing oxygen and calcium isotope ratios on the same samples.

III.2.2 Methods

III.2.2.1 Sample description

For the present study eleven marine and authigenic Miocene and Pleistocene peloidal phosphate grains have been analysed (Table III.2.2). The fine sand-sized peloids form as disseminated grains below and at the sediment-water interface in response to the degradation of organic matter in nutrient-rich, suboxic shelf environments (Jarvis et al., 1994; Riggs et al., 2000). The degradation of organic matter liberates PO_4^{3-} to solution, which together with CO_3^{2-} derived from the oxidation of organic matter, reacts with Ca^{2+} and F^- ions from seawater to form carbonate fluorapatite (francolite). The general formula for the carbonate fluorapatite is: $\text{Ca}_{10-a-b}\text{Na}_a\text{Mg}_b(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_{x-y-z}\text{X}(\text{CO}_3\cdot\text{F})_y(\text{SO}_4)_z\text{F}_2$ (Jarvis et al., 1994).

The presently studied samples originate from phosphate-rich sediments of the North Carolina and Peru continental margin, from carbonate platform and shelf sediments of the Maltese platform and from the Monterey Formation in California. The two Californian samples precipitated in North Pacific seawater, the sample from Peru in South Pacific seawater, the five North Carolina samples in North Atlantic seawater, and the three samples from Malta island in Tethys seawater. The major episodes of phosphogenesis on the Malta shelf occurred between 24 and 16 Ma and can be correlated with synchronous episodes of

phosphogenesis along the western North Atlantic (Jacobs et al., 1996). The ages of formation of the studied apatites range between 24 and 0.5 Ma, as deduced from their $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios and the contemporaneous seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve (Hodell et al., 1991). The peloidal phosphate grains (Figure III.2.1a) manifest stronger chemical stability than other phosphate materials, such as bones, teeth and vertebrae (Riggs et al., 2000). Only the Californian samples are less well preserved and show a rough and corroded surface (Figure III.2.1b). A previous study suggests that some of the Miocene Monterey Formation phosphorites have been diagenetically altered at various stages of burial (Kastner et al., 1990).

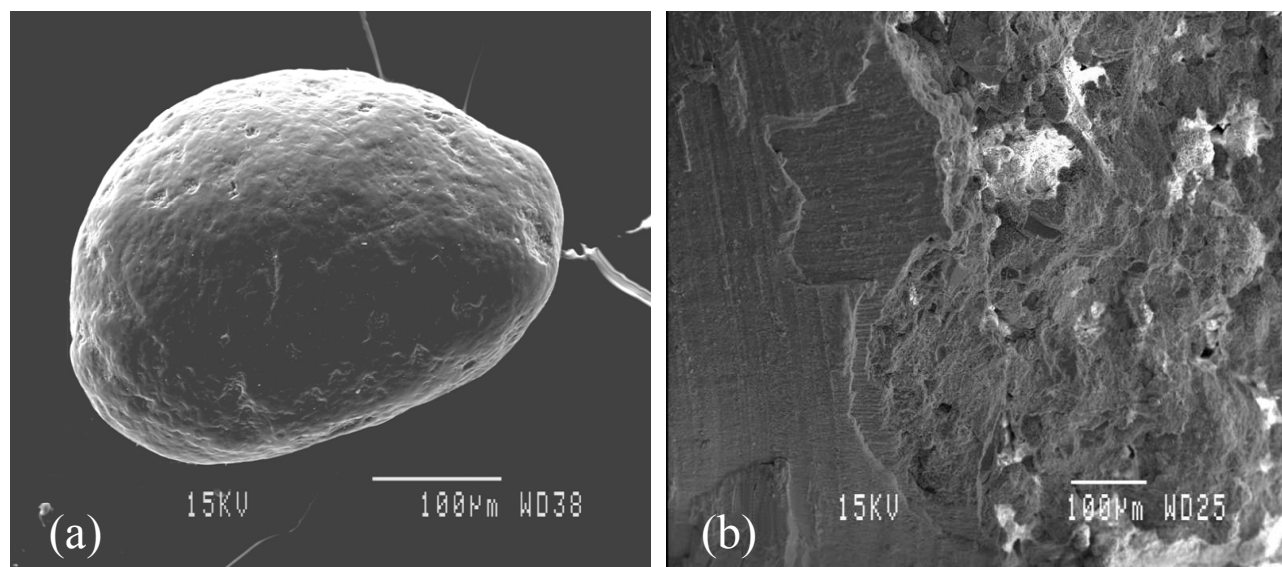


Figure III.2.1: ESM pictures of (a) well preserved North Carolina apatite grain, and (b) less well preserved apatites from California presenting a rough surface.

III.2.2.2 Analytical methods

The phosphate peloidal grains were hand-picked to 99% clean under a binocular microscope. Powdered samples were treated with 0.5 N acetic acid in order to remove Sr-rich calcite overgrowths and rinsed with distilled water prior to dissolution in 6 N HCl (Stille et al., 1996). Approximately 20 µg of sample was analysed following techniques described in detail by Schmitt et al. (2001). The phosphates were dissolved in bidistilled HCl, evaporated to dryness, re-dissolved in 1.5 N HCl and centrifuged before being loaded on AG 50W-X8 (200-400 mesh) ion-exchange resin in a 0.6 cm diameter quartz column. 1.5 N HCl was used to remove interfering isotopes of Sr, Mg and K. Fractionation effects occurring during the chromatographic clean-up were found to be comparable to earlier published values (Russell and Papanastassiou, 1978; up to 3 ‰ per amu). Therefore, the Ca yield is 100 % to avoid significant fractionation of Ca isotopes. No matrix dependent change of column calibration

were observed. The calcium peak was regularly checked by column calibration using the chemical matrix of the phosphate peloids and ICP-AES analysis (with a detection limit of 0.005 mg/l and a precision better than 5 %). A drift in the calibration was never recorded. Nevertheless, to avoid ageing of the resin, it was systematically changed after 10 column runs. The procedural blank was about 0.25 µg Ca, which is more than 1500 times smaller than the smallest processed sample. Blank corrections were, therefore, negligible for all samples.

Each sample was separated in two aliquots containing 10 µg of Ca. One of the aliquots was mixed with a ^{43}Ca - ^{48}Ca tracer. The aliquots were loaded with H_3PO_4 on Ta filaments and introduced in a VG sector TIMS instrument for mass spectrometric analysis. Most of the samples were analysed at least twice including chemical preparation and separation.

Because radioactive decay of ^{40}K may cause small variations in radiogenic ^{40}Ca , a double spike technique including two mass spectrometer runs for each sample has been applied: one for a spiked aliquot and another for an unspiked one, at an ion current of $6.0 \pm 1.2 \cdot 10^{-11} \text{ A}$ for the most abundant isotope ^{40}Ca . The running procedures on the mass spectrometer as well as the data reduction and fractionation correction have been described previously (Russell et al., 1978; Galer, 1999; Schmitt et al., 2001). According to the nomenclature of previous studies, analytical results are presented in terms of delta values in per mil defined as the difference between $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ or $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ of a sample and a standard.

However, the standard routinely measured is not ultrapure CaCO_3 as used by Skulan et al. (1997) but the present-day seawater isotopic composition which has been shown to be uniform within the analytical reproducibility of previous studies (Zhu and MacDougall, 1998; Schmitt et al., 2001). In addition, three carbonate standards, including the SRM 915a have also been measured and show coherent values with those obtained by Russell et al. (1978) (Table III.2.1).

Table III.2.1: $\delta^{44}\text{Ca}$ (‰) in CaCO_3 standards.

	Russell et al, 1978 [°]	This study ^{°°}
Johnson Matthey, Lot n° 9912	-1.0 ± 0.2 (n=1)	-1.42 ± 0.11 (n=4)
Johnson Matthey, Lot n° 4064	-12.8 ± 0.3 (n=9)	-13.49 ± 0.19 (n=3)
Standard Reference Material (SRM) 915a	-	-1.89 ± 0.08 (n=2)

[°] Compared to the CaF_2 standard ^{°°} Compared to the seawater standard

A detailed study on a set of Ca standard material provides consistent $\delta^{44}\text{Ca}$ ratios within statistical uncertainties in three European laboratories (Bern, GEOMAR, Strasbourg) and suggest that seawater and NIST 915a are potential common calcium reference materials (Hippler et al., 2003). An Atlantic seawater sample has been chemically processed 15 times in order to determine the external reproducibility of the whole analytical procedure. The 15 measurements yield a $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratio of 0.022151 ± 0.000004 , where uncertainty is the two sigma deviation (Figure III.2.2). The analytical precision achieved by this procedure is also 0.20 ‰ (2σ at the 95% confidence level).

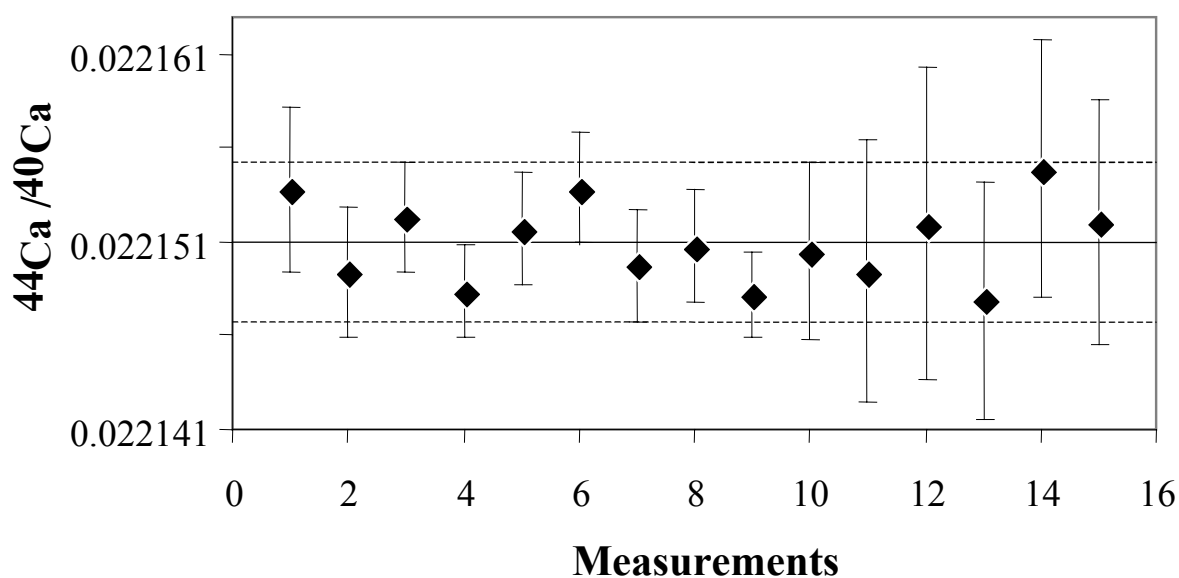


Figure III.2.2. External reproducibility of 15 measurements of an Atlantic seawater sample. The different values correspond to different measurements as well as to different chemical separations. The mean value as well as the 2σ deviation (45.145 ± 0.009) are given and represented by the straight line and the dashed line respectively. This value is close to that published earlier (45.143 ± 0.003 ; Schmitt et al., 2001) which was taken as a standard value in this present study.

Referring the measured values to seawater as a common standard allows to compare data from different laboratories (Zhu and MacDougall, 1998; Schmitt et al., 2001; Hippler et al., 2003). Using the seawater isotopic composition defined earlier (Schmitt et al., 2001), analytical results are expressed in terms of $\delta^{44}\text{Ca}$ and $\delta^{42}\text{Ca}$ (in permil) defined as:

$$\delta^{44}\text{Ca} = \left\{ \left(\frac{^{44}\text{Ca}}{^{40}\text{Ca}} \right)_{\text{sample}} / 0.022151 - 1 \right\} \cdot 10^3$$

$$\text{and } \delta^{42}\text{Ca} = \left\{ \left(\frac{^{44}\text{Ca}}{^{42}\text{Ca}} \right)_{\text{sample}} / 3.272 - 1 \right\} \cdot 10^3$$

$\delta^{44}\text{Ca}$ yields information on fractionation processes but also on possible ^{40}Ca excess resulting from ^{40}K decay (Marshall and DePaolo, 1982; 1989; Marshall et al., 1986; Nelson

and McCulloch, 1989; Shih et al., 1994; Fletcher et al., 1997a; Nägler and Villa, 1999), whereas $\delta^{42}\text{Ca}$ only reflects fractionation processes. The Ca isotope data are given in Table III.2.2.

Table III.2.2: *Strontium isotopic age data, Ca, Sr and O isotopic composition of 11 phosphates and calculated paleotemperatures.*

Sample	Location	Embayment	Sr age (Ma) ⁺⁺	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr [*]	$\delta^{44}\text{Ca}$	2 σ_{mean} ^{**}	$\delta^{42}\text{Ca}$	2 σ_{mean} ^{**}	N° measurements	$\delta^{18}\text{O}$ ⁻	T (°C) [§]
Pho 5682	Peru		0.48 ⁺	0.70915(2) ⁺	-1.08	0.11	-0.49	0.05	2	-	-
Pho 5553	California	Monterey	9.90 ⁺	0.70886(2) ⁺	-0.98	0.17	-0.41	0.10	1	24.0	8.2 [§]
Pho 5554			16.75 ⁺	0.70868(2) ⁺	-1.06	0.14	-0.56	0.07	2	17.3	32.7 ^{§§}
OB 53-14	North Carolina	Onslow Bay	9.00 [°]	0.70888(1) [°]	-1.10	0.11	-0.55	0.10	1	23.3	11.2 [§]
OB 3-7			10.78 [°]	0.70884(1) [°]	-1.12	0.16	-0.51	0.10	1	-	-
OB 24-9			18.50 [°]	0.70858(1) [°]	-0.88	0.14	-0.46	0.10	1	23.6	5.6 ^{§§}
OB 64-20			19.04 [°]	0.70854(1) [°]	-1.08	0.27	-0.56	0.13	4	23.3	6.9 ^{§§}
GH 8.5R		Aurora section	18.76 [°]	0.70856(1) [°]	-0.91	0.14	-0.44	0.10	1	-	-
FG 41	Malta	Ir Rih Bay Section	17.08 ^{°°}	0.70870(1) ^{°°}	-0.86	0.18	-0.33	0.14	2	22.4	10.8 ^{§§}
FG 17			21.98 ^{°°}	0.70840(1) ^{°°}	-0.53	0.14	-0.24	0.08	2	22.0	12.5 ^{§§}
FG 8			24.30 ^{°°}	0.70826(1) ^{°°}	-0.76	0.16	-0.46	0.08	4	21.2	15.9 ^{§§}

⁺⁺ The Sr age dates were obtained by using the regression analysis of Hodell et al. (1991) with estimated errors of ± 0.48 Ma at the 80% CI and ± 0.74 Ma at the 95% CI.

[°] Riggs et al. (2000); ^{°°} Jacobs et al. (1996); ⁺ this study

^{*} Uncertainties (2 σ of the mean) of the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios are in parenthesis

^{**} for more than one measurement, uncertainties (2 σ of the mean) refer to the external reproducibility.

[§] Paleotemperatures were calculated using the equation of Longinelli and Nuti (1973):

$t = 111.4 - 4.3 * (\delta^{18}\text{O} - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}})$, where $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ refer to the oxygen isotope compositions of the phosphate and seawater, respectively.

[§] $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}} = 0$ ‰ SMOW; ^{§§} $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}} = -1$ ‰ SMOW, $\sim 1\sigma = 0.2$ ‰

To measure the Sr isotopic composition, 400 ng of cleaned phosphate samples were dissolved in 6 N HCl, evaporated to dryness, redissolved in 4 N HCl and centrifuged before being loaded on 1 ml AG 50W-X12 (200-400 mesh) anion exchange resin in quartz columns using HCl and ammonium citrate as eluents. The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios were measured on a VG Sector mass spectrometer using dynamic multicollection mode (Steinmann and Stille, 1997). Peloidal phosphate model ages were calculated using the regression equations for the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopic compositions of seawater as a function of age developed by Hodell et al. (1991). Within the age ranges of 0 to 2.5, 16 to 8 and 24 to 16 million years ago (interval N-I, N-V and N-VI, respectively, of Hodell et al., 1991), the Sr derived ages have a stratigraphic resolution for the 95 % confidence interval of ± 0.56 Ma, ± 1.36 Ma and ± 0.74 Ma, respectively (Hodell et al., 1991). The Sr isotope data are given in Table III.2.2.

Oxygen isotope compositions have also been measured on 8 phosphate samples at the University of Tübingen. Approximately 15 mg were analysed following techniques described in detail in Vennemann et al. (2002), adapted after Crowson et al. (1991) and

O'Neil et al. (1994). Samples were soaked for 12 hrs in 2.5 % NaOCl to remove soluble organic matter, washed several times in distilled water and then soaked for 48 hrs in NaOH to remove humic acids. After several rinse cycles with distilled water, the phosphate was dissolved in HF, the eluate neutralised with KOH and subsequently precipitated as Ag_3PO_4 by addition of an ammoniacal silver nitrate solution. Filtered, washed and dried crystals of Ag_3PO_4 were reacted with known amounts of graphite in sealed silica tubes to produce CO_2 . The oxygen isotope composition of the CO_2 was measured on a Finnigan MAT 252 mass spectrometer. Oxygen isotope compositions of hydroxyapatite are expressed in the δ -notation ($\delta^{18}\text{O}$) in permil relative to Standard Mean Ocean Water (SMOW). Replicate analyses of the phosphorite NBS-120c from Florida gave values of $21.8 \text{ ‰} \pm 0.2 \text{ ‰}$ (1σ , $n = 2$) during the course of these analyses. Our in-house standards HA (synthetic hydroxyapatite) and GW-1 (recent shark tooth material) had $\delta^{18}\text{O}$ values of $17.6 \pm 0.2 \text{ ‰}$ (1σ , $n = 2$) and 22.2 ± 0.2 (1σ , $n = 2$), respectively. The $\delta^{18}\text{O}$ values of the samples and corresponding temperatures are given in Table III.2.2.

III.2.3. Results

III.2.3.1 Spatial and temporal variations

In a $\delta^{44}\text{Ca}$ versus $\delta^{42}\text{Ca}$ diagram the samples plot along a mass fractionation line defined as $\delta^{44}\text{Ca} = 2 * \delta^{42}\text{Ca} \pm 0.2$ (Figure III.2.3). Malta FG 17 sample is the least fractionated compared to seawater, whereas the Californian Pho 5554 as well as the North Carolina samples OB 53-14, OB 3-7 and OB 64-20 are the most fractionated samples. No ^{40}Ca excess due to ^{40}K desintegration can be detected within the $\pm 0.2 \text{ ‰}$ external reproducibility of this study. The measured Ca isotopic values are, therefore, consistent with mass-dependent fractionation and both isotopic ratios, $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ and $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ furnish similar information. Further discussion will consequently only rely on $\delta^{44}\text{Ca}$ to compare the results directly with those published earlier.

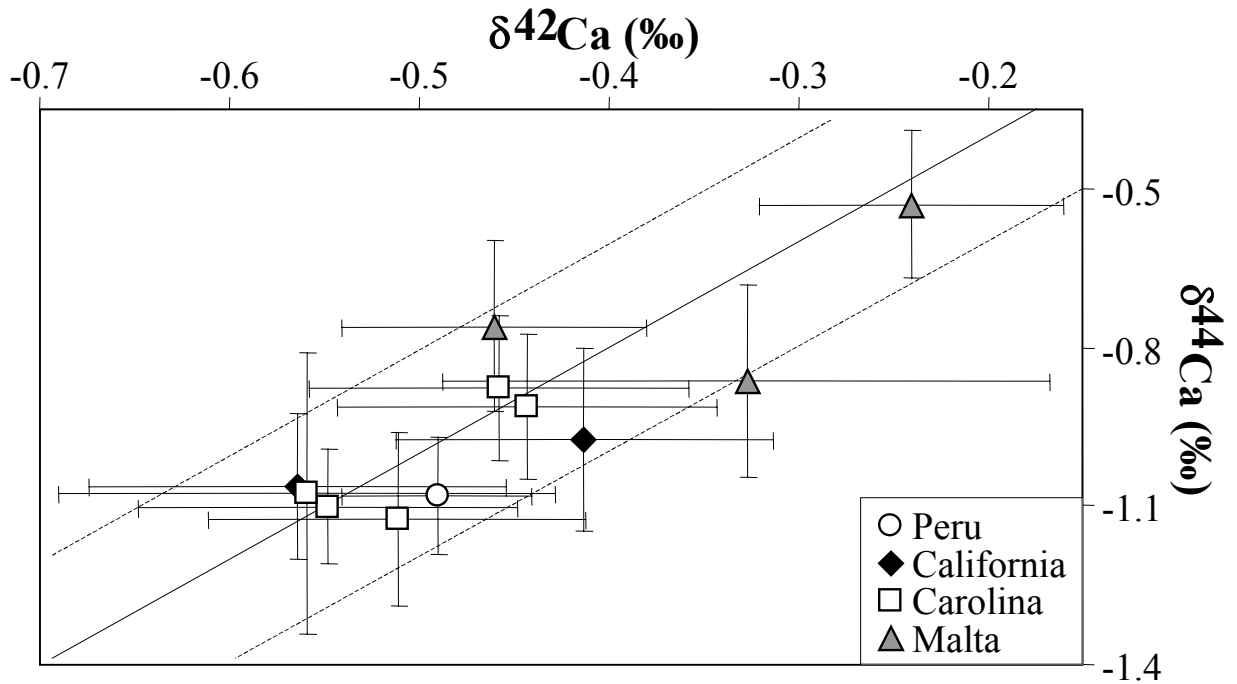


Figure III.2.3: $\delta^{44}\text{Ca}$ vs $\delta^{42}\text{Ca}$ diagram. All the 11 phosphate samples plot along the mass fractionation straight line defined as $\delta^{44}\text{Ca} = 2.\delta^{42}\text{Ca} \pm 0.2$.

In Figure III.2.4a the $\delta^{44}\text{Ca}$ values of the 11 marine phosphates are plotted against their corresponding $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values. Notable is the absence of a correlation between the $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios ($R^2 = 0.49$). The $\delta^{44}\text{Ca}$ values of the studied phosphates range between -1.12 and -0.53 whereas the Sr isotopic values increase from 0.70840 to 0.70915 between 24 and 9 Ma. The samples from Carolina (16.8 to 10 Ma), California (19 to 9 Ma) and Peru (0.5 Ma) have very similar $\delta^{44}\text{Ca}$ values. The mean value of the two Californian samples (-1.02 ± 0.09) is the same as that of the five North Carolina apatites (-1.02 ± 0.10) and that from Peru (-1.08 ± 0.11). However, Malta samples (24.3 to 17.1 Ma) have slightly lower ^{40}Ca contents. Their $\delta^{44}\text{Ca}$ mean value (-0.72 ± 0.20) points to an enrichment in the heavier ^{44}Ca isotope, compared to the other phosphates. All samples have moreover $\delta^{44}\text{Ca}$ values below present-day seawater suggesting that phosphate formation discriminates against heavy Ca isotopes. This is clearly indicated by the near present-day Peru sample having a $\delta^{44}\text{Ca}$ of 1.1 ‰.

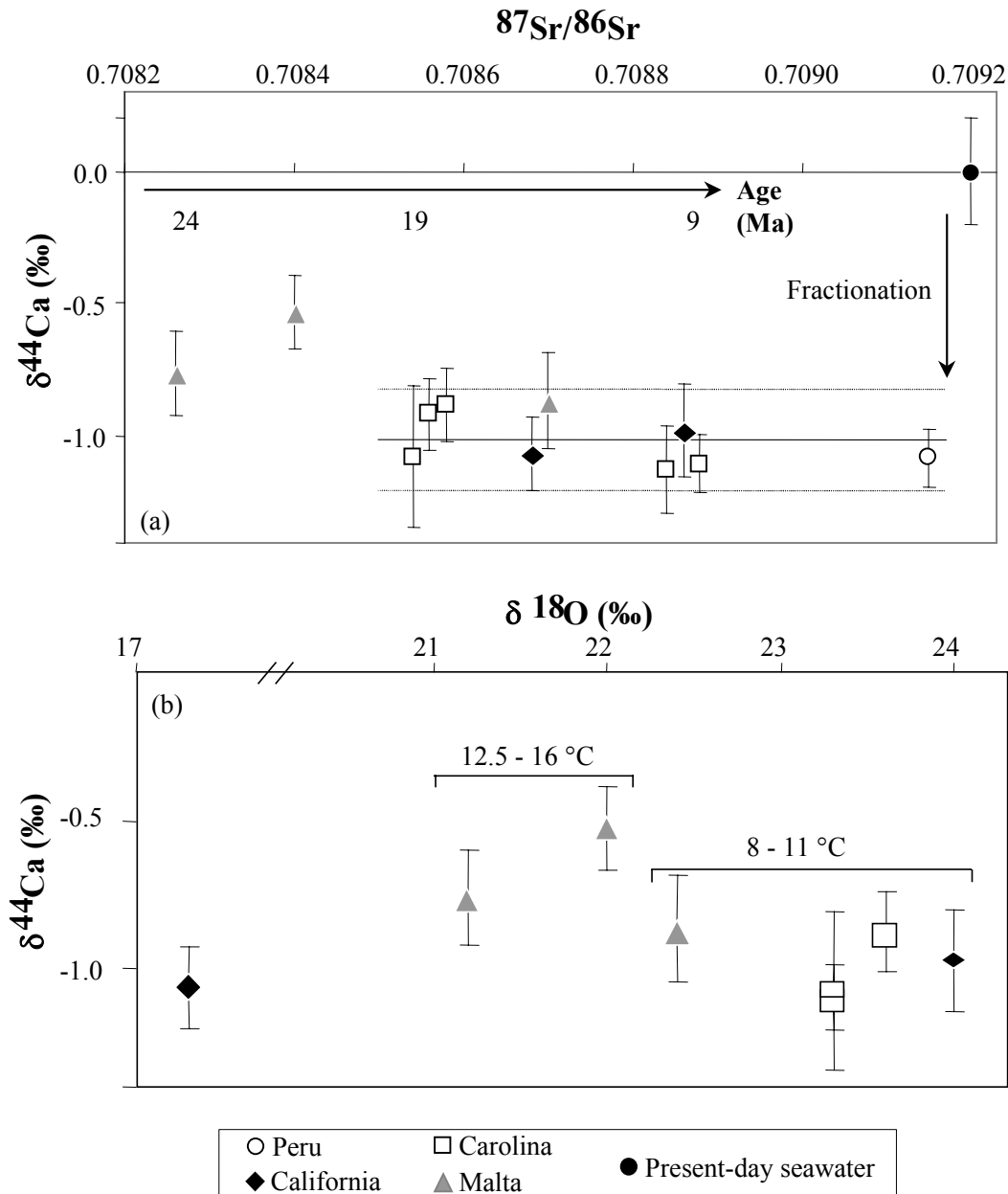


Figure III.2.4: (a) Variation of $\delta^{44}\text{Ca}$ versus $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the 11 studied phosphorites and in present-day seawater. The $\delta^{44}\text{Ca}$ mean value as well as the 2σ deviation (-1.2 ± 0.2 , $n=9$) for 9 out of the 11 apatites are given and represented by the straight line and the dashed line respectively. (b) Variation of $\delta^{44}\text{Ca}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ in the studied apatites.

III.2.3.2 Temperature variations

$\delta^{18}\text{O}$ values measured in apatites reflect variation of temperature as well as changes in $\delta^{18}\text{O}$ values of seawater (Shemesh et al., 1983; Shemesh et al., 1988; Hiatt and Budd, 2001). The onset of major glaciation in Antarctica some 14 Ma ago (e.g. Zachos et al., 2001) has caused an increase in the $\delta^{18}\text{O}$ value of seawater by about 1 ‰. However, this change is rather small compared to the 7 ‰ variation in $\delta^{18}\text{O}$ values observed for the phosphorites.

Water temperatures estimated on the basis of the oxygen isotope composition of phosphates have been calculated using the equation of Longinelli and Nuti (1973) for marine phosphates. Between 24.3 and 17.1 Ma, the $\delta^{18}\text{O}$ values of the Malta samples increase slightly from 21.2 to 22.4 ‰. This would correspond to cooling by about 5°C, from 15.9 to 10.8 °C. The $\delta^{18}\text{O}$ values of the slightly younger North Carolina samples indicates about 5 °C lower formation temperatures of 5.6 to 6.9 °C. The two phosphorites from California (Pho 5553 and 5554) have different $\delta^{18}\text{O}$ values pointing to very different formation temperatures of 8.2 and 32.7 °C, respectively (Table III.2.2).

Compared to changes in $\delta^{18}\text{O}$ values, the changes in the $\delta^{44}\text{Ca}$ values are very small (Figure III.2.4b). The two California, five North Carolina samples and the Peru phosphate samples have within error limits identical $\delta^{44}\text{Ca}$. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{44}\text{Ca}$ values of the three Malta samples are moreover not correlated with each other. Thus, $\delta^{44}\text{Ca}$ values of phosphorites are not temperature dependent.

III.2.4 Discussion

For the phosphorites, no ^{40}Ca excess due to ^{40}K decay was observable. Therefore, their $\delta^{44}\text{Ca}$ values, 0.5 to 1.1 ‰ different from present-day seawater, possibly reflect processes inducing mass fractionation (Figure III.2.3). This fractionation could be caused by diagenesis, temperature or precipitation kinetics. In addition, the variation of $\delta^{44}\text{Ca}$ with time might be the result of $\delta^{44}\text{Ca}$ seawater fluctuations. These different parameters shall be discussed below.

III.2.4.1 $\delta^{44}\text{Ca}$ and diagenesis

It has been shown that the Sr and Nd isotopic compositions of the North Carolina and the Malta apatites were not affected by diagenetic processes (Riggs et al., 1997; Stille, 1992; Stille et al., 1994; Riggs et al., 2000; Jacobs et al., 1996). Similarly, other authors have shown that these sedimentary phosphates are mineralogically and geochemically stable in unweathered sections and that these phosphate grains retain their original geochemical and isotopic signals, even with minor diagenetic alteration (Shemesh et al., 1988; McArthur et al., 1990; Kastner et al., 1990; Compton et al., 1993; Mallinson et al., 1994). The Sr model age data on paired phosphate peloid and foraminifera samples from the Miocene North Carolina phosphate sediments are within 0.2 Ma identical and in perfect agreement with the available

biostratigraphic ages (Riggs et al., 2000). This is also valid for the apatites from the Maltese platform (Jacobs et al., 1996). Similarly, the 0.5 Ma old phosphorite from the Peru continental margin has a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic composition of present-day seawater. A further indication of the pristine nature of these phosphorites are their primary seawater type rare-earth element patterns (Shields and Stille, 2001).

The Californian samples, however, may have known a period of diagenesis (Kastner et al., 1990); this is especially the case for sample Pho 5554 which has a very different value of $\delta^{18}\text{O}$ compared to all other samples. Nevertheless, the Ca isotopic composition of this sample is similar to other phosphates of the same age but from other regions (e.g. Malta FG 41). Thus, it is possible that Ca isotopic compositions remain rather stable in phosphorites during diagenesis due to their high Ca concentrations (30 % of the weight). Similarly, Skulan and DePaolo (1999) suggested that since the Ca is the major component of bones, the Ca isotope composition would be more resistant to diagenetic processes than other elements such as Sr or C.

III.2.4.2 $\delta^{44}\text{Ca}$ and temperature

The $\delta^{44}\text{Ca}$ values of the 8 phosphates from the North Carolina, California and Peru continental margin remain unchanged over a period of about 19 Ma whereas the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of the same samples evolve from 0.70854 (at 19 Ma) to 0.70915 (at 0.5 Ma). Only the two older Malta samples have slightly higher $\delta^{44}\text{Ca}$ values at 22 Ma and 24.3 Ma, whereas the younger 17 Ma old phosphate plots in the range of the remaining apatites from North Carolina. The $\delta^{18}\text{O}$ values of the two older Malta samples point moreover to higher formation temperatures of 12.5 to 16 °C whereas the younger phosphates point to lower temperatures ranging between 8 and 11 °C.

Therefore, it cannot be excluded that the comparatively higher $\delta^{44}\text{Ca}$ values of 22 Ma and 24 Ma old apatites from Malta Island reflect a slightly warmer paleo-environment than those of the younger phosphate samples from Malta, North Carolina and California (excluding the $\delta^{18}\text{O}$ value of Pho 5554). No correlation, however, exists in general between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{44}\text{Ca}$ values. Thus, whereas the $\delta^{44}\text{Ca}$ values remain rather stable during the past 19 Ma, the $\delta^{18}\text{O}$ values increase with decreasing stratigraphic age (Figure III.2.4b) and, therefore, are conform with earlier observations on biogenic apatites (Shemesh et al., 1983; Blake et al., 1997) and foraminifers (Frakes et al., 1992) that point to a general cooling

during the Miocene. The average temperature difference between the North Carolina and Malta environments is about 7 °C. The average difference in $\delta^{44}\text{Ca}$ between the phosphates from the same localities is 0.30 ‰ for $\delta^{44}\text{Ca}$. This makes a difference of only 0.05 $\delta^{44}\text{Ca}$ per °C, which is much smaller than the change in $\delta^{44}\text{Ca}$ value of 0.24 ± 0.02 ‰ per °C and 0.15 ‰ per °C observed by Nögler et al. (2000) in the foraminifers *G sacculifer* and De La Rocha and DePaolo (2000) in the intertidal foraminifera *Glabratella ornatissima*, respectively.

Moreover, samples from Malta (FG 41 and FG 17) that have a rather small difference in oxygen isotope composition corresponding to about 2 °C, have a relatively large difference in the $\delta^{44}\text{Ca}$ values of about 0.3 ‰. However, samples FG 17 and FG 8, with $\delta^{18}\text{O}$ values corresponding to a larger temperature difference of about 3.4 °C, have a smaller $\delta^{44}\text{Ca}$ difference of about 0.2 ‰ only. Therefore, higher temperatures of formation cannot be the important mechanism leading to the higher $\delta^{44}\text{Ca}$ values in the Malta samples. Consequently, the temperature does not appear to be the main parameter controlling the $\delta^{44}\text{Ca}$ values of these phosphates.

III.2.4.3 The $\delta^{44}\text{Ca}$ variation: a local or global phenomenon?

Nineteen marine carbonate sediments (carbonate ooze, chalk...) covering the last 80 Ma have recently been analysed for Ca isotopic compositions (De La Rocha and DePaolo, 2000). Their $\delta^{44}\text{Ca}$ values for the period between present-day and 25 Ma were deduced from their figure and recalculated against their seawater value in order to compare the carbonate data with the phosphate data of this study (Figure III.2.5).

A systematic and more or less constant shift between marine carbonates and phosphates is observed: the carbonate samples are slightly more enriched in ^{40}Ca compared to the apatites. Only the $\delta^{44}\text{Ca}$ minimum at about 18 Ma for carbonates is not observed for the phosphate samples. More data are necessary to confirm this observation. Since the $\delta^{44}\text{Ca}$ maximum at about 22 Ma is observable for both phosphates and carbonates, one may assume that it reflects a global seawater signal which is not limited to the Tethys seawater. For samples younger than 19 Ma, the $\delta^{44}\text{Ca}$ values remain rather constant and similar to present-day values for both carbonates and phosphates within external reproducibility. The rather constant shift between $\delta^{44}\text{Ca}$ values of carbonates and phosphates might be related to a mineral dependent kinetic mass fractionation during precipitation from seawater. If the precipitation conditions remain stable over a certain period of time, the shift between

seawater and phosphate Ca isotopic composition remains also stable and the Ca isotopic composition of the phosphates only changes in response to variations in the seawater $\delta^{44}\text{Ca}$.

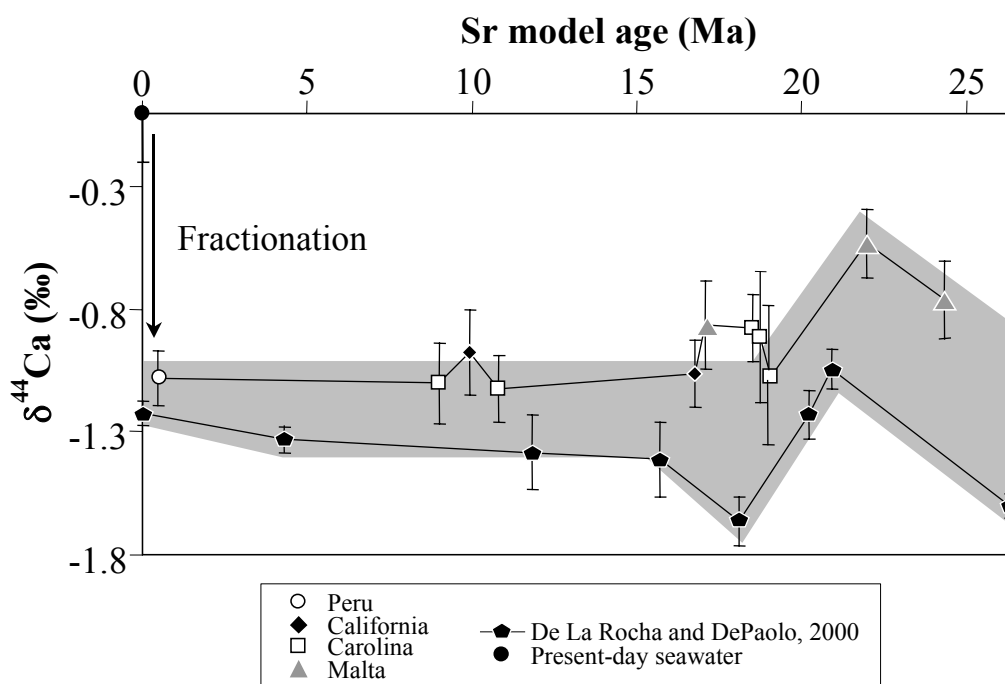


Figure III.2.5: Variation of $\delta^{44}\text{Ca}$ isotopic composition of apatite through geologic time (Sr model age in Ma). Comparison with the evolution of marine carbonates during the same period of time (after De La Rocha and DePaolo, 2000).

The fact that these marine apatites and carbonates collected at different places of the world have a rather similar isotopic variation during the past 24 Ma suggests that both phosphates and carbonates reflect the Ca isotopic variation in seawater rather than changes in the precipitation rate. This also reinforces the hypothesis of a homogeneous Ca isotopic composition of the paleoseawater at a given time during the Miocene. Of course, much more data are necessary in order to get more precise information about small-scale variability or stability of the Ca isotopic composition in seawater during the past 24 Ma.

III.2.4.4 The oceanic Ca budget

As discussed earlier, present-day seawater is in a steady state with regard to the Ca oceanic budget (Skulan et al., 1997; De La Rocha and DePaolo, 2000; Schmitt et al., in press). The rather constant Ca isotope composition observed for both phosphates and carbonates younger than 19 Ma, indicates that, similar to present-day seawater, steady-state conditions (i.e. fluxes of weathering and sedimentation remained similar) prevailed within the late Early Miocene oceans. The situation may have been different, however, during the Early Miocene (24 to 20 Ma) where carbonates and phosphates manifest a positive $\delta^{44}\text{Ca}$

excursion. During this period, major episodes of collisional tectonics took place in Asia and the western Pacific and sea level appears to have been rising (Vail et al., 1977). Nevertheless, seafloor spreading was apparently not important and the volumes of ocean basins probably remained constant (Hays and Pitman, 1973). Thus, the Ca flux from hydrothermal activities probably did not change significantly at that time. In contrast, warming of both surface and bottom seawaters occurred during this period (e.g. Savin et al., 1975). All these conditions may have led to increased biological carbonate precipitation. Because of the preferential incorporation of ^{40}Ca in biogenic marine calcium carbonates (Skulan et al., 1997), one would expect that the ocean becomes depleted in ^{40}Ca leading to higher $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratios with time if the weathering flux remained the same. This would produce a Ca isotope excursion with increasing $\delta^{44}\text{Ca}$ values, as indicated by the two older Malta samples. This episode of marine transgression and ocean warming however constitutes a special case in the general cooling trend throughout the Miocene (Frakes, 1979) and the onset of polar glaciation in the Early Tertiary (Frakes, 1979; Miller et al., 1987). A consequence of this is a decreasing sea level (Miller et al., 1987) and increasing exposure of larger continental platforms to erosion with intensified Ca flux to the oceans. This increased weathering flux compensated the effects of biological fractionation and ^{40}Ca depletion and, therefore, decreased the $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ back to lower values (Figure III.2.5).

III.2.5 Conclusion

The Ca isotope variation of eleven Miocene and Pleistocene, authigenic and marine phosphates is rather small compared to the corresponding $\delta^{18}\text{O}$ values. The temperature does not appear to be the main parameter controlling the $\delta^{44}\text{Ca}$ values in phosphates. Similarly, Ca appears to be rather stable in phosphorites during diagenesis. Phosphorites and carbonaceous sediments show a similar Ca isotopic variation during the Miocene. However, a systematic and more or less constant shift between marine carbonates and phosphates exists: the carbonate samples are slightly more enriched in ^{40}Ca compared to the apatites. At 22 Ma both phosphates and carbonates, collected at different places of the world show the same positive $\delta^{44}\text{Ca}$ excursion. This suggests that the $\delta^{44}\text{Ca}$ values reflect a global seawater signal and it is likely that the $\delta^{44}\text{Ca}$ values of the phosphates reflect the variation in the $\delta^{44}\text{Ca}$ values of paleo-seawater but, in contrast to Sr, not the isotopic composition of seawater itself. Furthermore, Ca and Sr isotopic compositions are decoupled, with Sr isotopic compositions changing to more radiogenic values while Ca isotopic compositions remain rather stable. The rather constant shift

between $\delta^{44}\text{Ca}$ of carbonates and phosphates might be related to a mineral dependent kinetic mass fractionation during precipitation from seawater. All samples have $\delta^{44}\text{Ca}$ values below present-day seawater values suggesting that phosphate formation discriminates against heavy Ca isotopes. The rather stable calcium isotopic composition of Mid-Miocene seawater allows the application of the earlier proposed foraminifer Ca thermometer for this period of time.

III.3 LE FLUX DE Ca ENTRANT AUX OCEANS ET LE BILAN OCEANIQUE DU Ca

Les isotopes du calcium ont été étudiés dans les eaux naturelles afin de caractériser la signature isotopique en $\delta^{44}\text{Ca}$ du flux arrivant aux océans et de discuter le bilan océanique du Ca. Ce travail inclut l'étude des isotopes du Ca dans les eaux continentales, à l'échelle régionale du Rhin supérieur et la détermination de $\delta^{44}\text{Ca}$ de quelques grandes rivières et eaux hydrothermales.

Les résultats indiquent que la variabilité globale de $\delta^{44}\text{Ca}$ des eaux étudiées est limitée (au maximum 1 ‰) et qu'elle est à relier aux processus de fractionnement en masse. A l'échelle locale d'un petit bassin versant (Aubure, Vosges, France), la variation de $\delta^{44}\text{Ca}$ est à relier à celle des proportions d'eau provenant de l'altération chimique des roches et de solutions de sol fractionnées par la biologie. A ce titre, les isotopes du Ca pourraient devenir un outil important pour quantifier l'impact des plantes et de la biosphère sur la chimie des eaux de rivière. A l'échelle globale, la variabilité en $\delta^{44}\text{Ca}$ des fleuves échantillonnés à leur embouchure est également limitée, sans relation avec la lithologie du bassin versant ou le climat. De plus, le $\delta^{44}\text{Ca}$ d'eaux hydrothermales est uniforme et proche de la valeur moyenne de ces fleuves. En conséquence, on peut s'attendre à ce que le $\delta^{44}\text{Ca}$ arrivant aux océans demeure relativement constant avec le temps et proche de $-1,1 \pm 0,2$ ‰. Cette valeur confirme que l'eau de mer actuelle est à l'état stationnaire par rapport aux isotopes du Ca. Cela n'a pas toujours été le cas par le passé, comme nous l'avons vu au paragraphe III.2. Au vu des présents résultats, on peut s'attendre à ce que ces périodes hors état stationnaire soient liées aux variations de l'intensité des flux entrant et sortant plutôt qu'aux variations de leur signature isotopique. Ce travail est présenté ci-après sous la forme d'un article accepté à *Earth and Planetary Science Letters*.

**The calcium riverine and hydrothermal isotopic fluxes and the oceanic
calcium mass balance**

Anne-Désirée **Schmitt**, François **Chabaux** and Peter **Stille**

Centre de Géochimie de la Surface, UMR 7517, Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre
1, rue Blessig 67084 Strasbourg Cédex, France

corresponding author: pstille@illite.u-strasbg.fr

Phone: 00.33.(0)3.90.24 04.34

Fax: 00.33.(0)3.88.36.72.35

III.3.1 INTRODUCTION

The oceanic Ca budget is controlled by continental and oceanic rock weathering as well as by the oceanic carbonate sedimentation, two processes which significantly affect the CO₂ cycle. Assuming that the ocean is maintained at the calcite saturation (Michard, 1989), and that, during the last 25 Ma, the pH of the ocean was constant and equal to its present-day value (Lemarchand et al., 2002), it results that the atmospheric CO₂ partial pressure (P_{CO2}) is inversely proportional to the seawater concentration of Ca²⁺. The Ca isotopic compositions might then be used to reconstruct paleo-P_{CO2}. The study of the present-day and past oceanic Ca budget is therefore of interest, since it can give information on past variations of the carbon cycle and on parameters which control them, such as climatic changes (e.g. Berner et al., 1983; Lasaga et al., 1985; Raymo et al., 1988).

Previous studies on the oceanic Ca cycle involved either Ca concentrations (e.g. Wilkinson and Algeo, 1989; Berner and Berner, 1995; Elderfield and Schultz, 1996; De Villiers, 1998) or Ca isotopic compositions (Skulan et al., 1997; Zhu and MacDougall, 1998; De La Rocha and DePaolo, 2000). On the basis on their isotopic analysis, Skulan et al. (1997) and later De la Rocha and DePaolo (2000) concluded that present-day seawater was at steady-state whereas Zhu and MacDougall (1998) have proposed that the Ca weathering flux could be greater than the sedimentation one, which implies that present-day ocean is not in steady-state with regard to Ca. Such a result disagrees with previous works based on the analysis of Ca concentrations (e.g. Berner and Berner, 1995). The differences in the interpretation of the Ca isotopic data certainly result from the limited number of available Ca isotopic data, especially for the weathering flux. Indeed, the latter has been much less studied for Ca isotopes than the carbonate sedimentation (Skulan et al., 1997; Zhu and MacDougall, 1998; Halicz et al., 1999; De La Rocha and DePaolo, 2000; Nägler et al., 2000). The Ca isotopic composition of the continental and oceanic weathering fluxes were previously assumed to be close to those of average igneous rocks from the continents and the oceanic basins (Skulan et al., 1997; Zhu and MacDougall, 1998; De La Rocha and DePaolo, 2000). Only few water samples have been studied: four world rivers measured at their mouth and some tributaries (Zhu and MacDougall, 1998). Furthermore, no hydrothermal vent values are available.

The aim of present study is to determine the Ca isotopic composition of the incoming flux (rivers and hydrothermalism) in order to shed more light to the last 25 Ma oceanic Ca budget. In a first step, we therefore define the regional variability of Ca isotope ratios in natural

waters and we try to understand the parameters which control them. To do that, we studied several water samples at three different scales (local, regional and global). In a second step, we compare this mean incoming Ca isotopic flux to the outgoing one determined by earlier studies (Skulan et al., 1997; Zhu and MacDougall, 1998; Halicz et al., 1999; De La Rocha and DePaolo, 2000; Nägler et al., 2000). This allows us to rediscuss the question of the oceanic Ca budget.

III.3.2 Material and Methods

III.3.2.1 Sample description

The study presents Ca isotope data of natural waters from geographically different environments comprising 1. at a local scale, a small watershed in the Vosges mountains (Aubure, France, Figure 1, Table 1), 2. at a regional scale, the Upper Rhine valley (Figure III.3.1, Table III.3.1), and 3. at a global scale, some large world rivers and marine hydrothermal vents (Table III.3.1).

Five stream water samples have been collected in the Vosges mountains, at the outlet of the small Aubure watershed which collects the waters of the Strengbach stream in order to determine the range of isotopic variation in a geographically very restricted terrain. These samples correspond to different discharge rates. The Aubure watershed, located at about 60 km South of Strasbourg has been studied since 1986 and drains mainly Paleozoic granitic and metamorphic rocks (e.g. Probst et al., 1990; 2000). In addition, two rainwater samples from the Aubure watershed outlet have been collected. Further, one soil solution collected under the beech-grove at 10 cm depth, one beech branch and beech leaves were collected at the outlet of the Aubure watershed and analysed for Ca isotopes. An apatite sample originating from the granite bedrock of the Aubure watershed was also analysed.

In order to characterise and to understand the isotopic variations of the different water systems in the upper Rhine valley, samples from different hydrological units were analysed. Tributaries and springs from several regions in the Vosges mountains above the Rhine valley have especially been collected (Strengbach, Ohmbach, Lisbeth). These samples have been analysed previously using the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratio and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic composition (Riotte and Chabaux, 1999). Four pit water samples have also been collected in the Alsatian plain, between Colmar and Mulhouse. Two of these samples are waters coming from the

Alsatian salt mines. The two other ones have drink water quality. The Rhine, which originates from the Alpine domain, has been collected at Rheinfelden (Switzerland), before entering the Alsatian plain. The most important lithological units of its drainage basin are Tertiary molasse sediments. Therefore, the carbonate-rich Rhine has $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ similar to those of Tertiary marine carbonates (Tricca et al., 1999; Bühl et al., 1991).

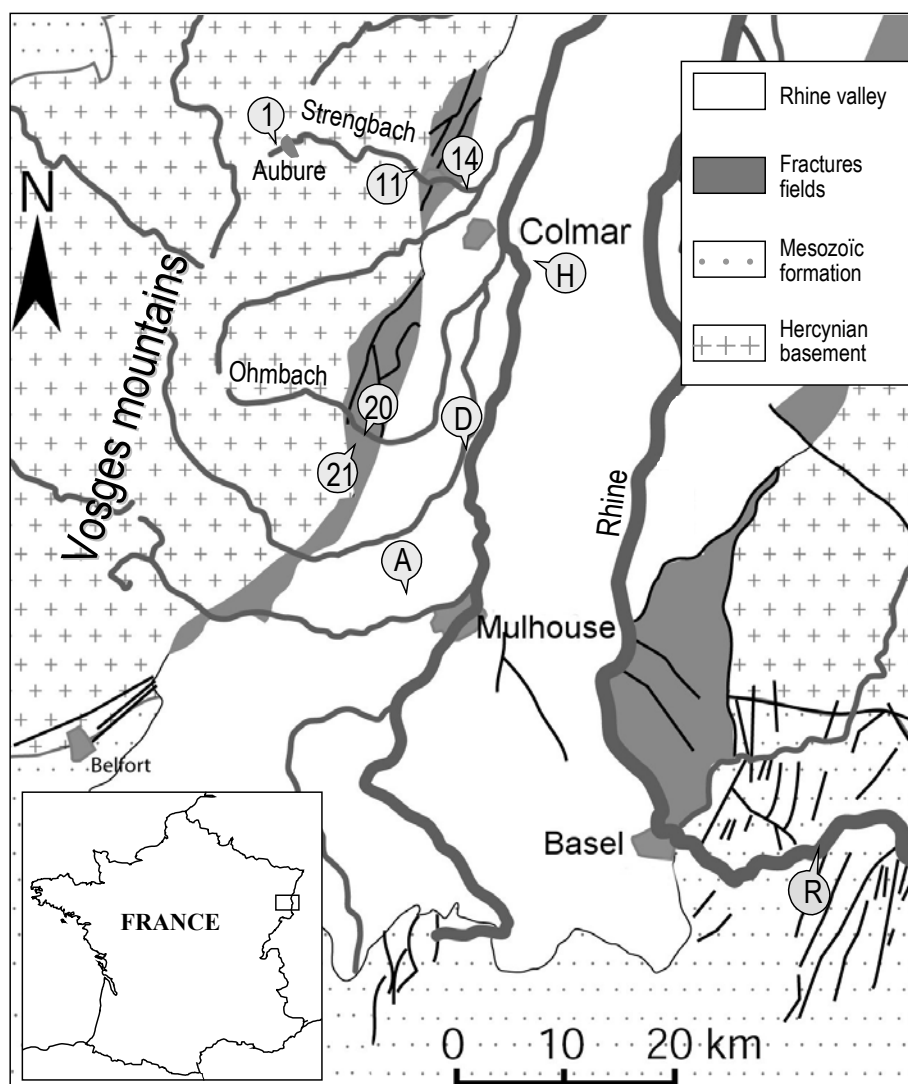


Figure III.3.1: *Sampling sites of the upper Rhine valley waters (modified after Sittler, 1983).*

At a more global scale, four major rivers were collected near their mouth: the Amazon, the Ganges, the Indus, and the Huanghe. The two first rivers were especially analysed at their mouth to compare their Ca isotopic ratio with existing data of the same rivers collected upstream (Zhu and MacDougall, 1998). The Indus and the Ganges rivers are among the largest river systems draining the Himalaya (e.g. Pande et al., 1994; Derry and France-Lanord, 1996; Karim and Veizer, 2000; Chabaux et al., 2001). The Amazon is the world's largest river in terms of discharge and drainage area (Stallard and Edmond, 1981; Berner and Berner, 1987;

Stallard and Edmond, 1987). The Huanghe (Yellow river) presents for its part a chemical erosion rate close to the world average (Zhang et al., 1995; Yu, 2002). Three hydrothermal water samples have also been analysed. One sample (PL 10 G2) originates from the Mid-Atlantic Ridge (Douville et al., 2002), the two other water samples (ND 09 D and ND 17 D) come from the East Pacific Rise (Charlou et al., 1996). Two foraminifera samples were also analysed during this study: a benthic *Pyrgomiliolites* from Pleistocene (C 5378) and a planktonic *Globorotalia* sp. from upper Pleistocene (C 5379).

III.3.2.2 Analytical methods

The studied water samples were filtered using 0.2 µm Nylon filters and acidified to pH equal to 1. 1 ml aliquots of these samples were evaporated to dryness, redissolved in 1.5 N HCl and centrifuged. The powdered apatite grains were treated with 0.5 N acetic acid in order to remove Sr-rich calcite overgrowths and rinsed with distilled water prior to dissolution in 6 N HCl (Stille et al., 1996). Then, the apatite and the two foraminifera samples were dissolved in double distilled HCl, evaporated to dryness, re-dissolved in 1.5 N HCl and centrifuged. The beech leaves and branch were also powdered, digested during one week in hot (150 °C) concentrated HNO₃ acid (Aubert et al., 2002b), evaporated to dryness, re-dissolved in 1.5 N HCl and centrifuged.

A chromatographic clean up for Ca was then carried out, for all the samples on a 0.6 cm internal diameter quartz column filled with Temex 50W-X8 (200-400 mesh; 1ml). 1.5 N HCl was used to separate successively Ca and Sr after removing interfering isotopes of Mg and K. Fractionation effects occurring during the chromatographic clean-up are comparable to earlier published values (Russell and Papanastassiou, 1978); up to 3 ‰ per amu in the extreme subfractions of the total Ca). Therefore, a Ca yield of close to 100 % had to be established and controlled in order to avoid net fractionation of Ca isotopes. No matrix-dependent change of column calibration was observed. The calcium peak was regularly checked by column calibration using the chemical matrix of natural waters, foraminifers and apatites and ICP-AES analysis (with a detection limit of 0.005 mg/l and a precision better than 5 %). A drift in the calibration was never recorded. Nevertheless, to avoid ageing of the resin, it was systematically changed after 10 column runs. The procedural blank was about 0.25 µg Ca, which is more than 240 times smaller than the smallest processed sample. Blank corrections were therefore negligible for all samples.

Each sample was separated in two aliquots containing 10 µg of Ca. One of the aliquots was mixed with a ^{43}Ca - ^{48}Ca tracer. The aliquots were then loaded with H_3PO_4 on Ta filaments and introduced in a VG sector TIMS instrument for mass spectrometric analysis.

Because radioactive decay of ^{40}K might cause small variations in radiogenic ^{40}Ca , a double spike technique including two mass spectrometer runs for each sample have been applied: one for the spiked aliquot and another for the unspiked one, at an ion current of $6.0 \pm 1.2 \cdot 10^{-11} \text{ A}$ for the most abundant isotope ^{40}Ca . The running procedures on the mass spectrometer as well as the data reduction and the fractionation correction have been described earlier (Russell et al., 1978; Galer, 1999; Schmitt et al., 2001). According to the nomenclature of previous studies, analytical results are presented in terms of delta values in per mil defined as the difference between $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ or $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ of a sample and a standard.

Most of the samples were at least analysed twice, including chemical preparation and separation. As shown earlier, the analytical precision achieved by this procedure is 0.20 ‰ (2σ at the 95 % confidence level; Schmitt et al., 2003). Referring the measured values to seawater as a common standard allows to compare data from different laboratories (Zhu and MacDougall, 1998; Schmitt et al., 2001; Hippler et al., 2003; Schmitt et al., 2003). In doing so, the data can moreover be obtained in the NIST SRM 915a standardisation by using following relationship (Hippler et al., 2003):

$$\delta^{44}\text{Ca}_{sa/sw} = \delta^{44}\text{Ca}_{sa/SRM} - 1.88 \quad (\text{III.3.1})$$

where sa, sw, SRM correspond to sample, seawater, NIST SRM 915a respectively.

Using the seawater composition determined by Schmitt et al. (2001) as a standard, analytical results are expressed in delta values (per mil) notation defined as follows:

$$\delta^{44}\text{Ca} = \left\{ \left(\frac{^{44}\text{Ca}}{^{40}\text{Ca}} \right)_{\text{sample}} / 0.022151 - 1 \right\} \cdot 10^3 \quad (\text{III.3.2})$$

$$\text{and } \delta^{42}\text{Ca} = \left\{ \left(\frac{^{44}\text{Ca}}{^{42}\text{Ca}} \right)_{\text{sample}} / 3.272 - 1 \right\} \cdot 10^3 \quad (\text{III.3.3})$$

$\delta^{44}\text{Ca}$ yields information on the fractionation processes occurring during biological and physical-chemical processes (Russell et al., 1978; Skulan et al., 1997; Zhu and MacDougall, 1998; Skulan and DePaolo, 1999; De La Rocha and DePaolo, 2000; Nægler et al., 2000) but also on a possible ^{40}Ca excess resulting from β^- decay of ^{40}K (Marshall and DePaolo, 1982; 1989; Marshall et al., 1986; Nelson and Mc Culloch 1989; Shih et al., 1994;

Fletcher et al., 1997; Nägler and Villa, 2000). For its part, $\delta^{42}\text{Ca}$ only reflects fractionation processes.

III.3.3 Results

All the presently studied samples, which Ca isotopic values are reported in Table III.3.1, vary along a mass fractionation line defined by $\delta^{44}\text{Ca} = 2 \cdot \delta^{42}\text{Ca} \pm 0.20$, in a $\delta^{44}\text{Ca}$ versus $\delta^{42}\text{Ca}$ diagram (Figure III.3.2). No ^{40}Ca excess from ^{40}K decay is therefore detectable and the Ca isotopic ratios of these samples seem to be controlled only by mass dependant fractionation. The correlation between $\delta^{44}\text{Ca}$ and $\delta^{42}\text{Ca}$ also implies that both isotopic ratios furnish similar information. Further discussion will consequently only rely on $\delta^{44}\text{Ca}$ which allows to compare directly present results to those of previously published studies.

When looking at the Ca isotopic signatures of the samples analysed in this study, it appears that the $\delta^{44}\text{Ca}$ values and variations of the studied river, ground and hydrothermal waters are very close to each other: all the $\delta^{44}\text{Ca}$ values range between -1.61 ± 0.17 and -0.63 ± 0.18 . The most important variation (about 0.8 ‰) has been found for the nine water samples from the upper Rhine valley. The four world rivers measured at their mouth, the five ground water samples and the three hydrothermal vents have less variable $\delta^{44}\text{Ca}$ values (between -1.72 ± 0.17 and -1.16 ± 0.24 ; -1.09 ± 0.20 and -1.52 ± 0.19 ; -0.63 ± 0.18 and -1.09 ± 0.19 respectively). The $\delta^{44}\text{Ca}$ values and variability are nevertheless similar at the local, regional and global scales.

The $\delta^{44}\text{Ca}$ values of the two rain water samples collected at the outlet of the Aubure watershed are comparable to those of river, ground and hydrothermal waters. It can also be observed that rain water is enriched in the light ^{40}Ca isotope compared to seawater.

Table III.3.1: Ca and Sr isotopic composition values and Ca, Na and Sr concentrations of river waters.

Reference	Discharge (L.s ⁻¹)	[Ca] (mmol.l ⁻¹)	[Na] (mmol.l ⁻¹)	[Sr] (ppb)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	δ ⁴⁴ Ca	2σ _{mean}	δ ⁴² Ca	2σ _{mean}	N
STRENGBACH										
Outlet										
1 ^a	2.33	0.070	0.09	12.30	0.72445	-1.46	0.13	-0.75	0.10	1
1 ^a	5.75	0.070	0.08	11.50	0.72485	-1.44	0.11	-0.60	0.10	1
1 ^a	11.13	0.080	0.09	12.50	0.72508	-1.39	0.17	-0.69	0.10	1
1 ^a	22.40	0.079	0.09	12.50	0.72528	-1.28	0.21	-0.63	0.08	3
1 ^a	50.00	0.078	0.09	12.00	0.72525	-1.08	0.17	-0.60	0.10	2
Stream										
11 ^a	-	0.344	0.396	41.3	0.71564	-1.02	0.12	-0.48	0.05	2
14 ^α	-	0.473	1.1	67.4	0.71259	-1.61	0.17	-0.81	0.08	2
OHMBACH										
Stream										
20 ^a	-	1.580	1.43	300	0.71033	-1.46	0.18	-0.68	0.10	1
Groundwater (Lisbeth)										
21 ^a	-	1.840	2.84	550	0.71155	-1.44	0.20	-0.62	0.23	2
RAINWATER										
Aubure (E 5448) ^b	-	0.002	-	-	0.71307	-1.31	0.13	-0.62	0.06	2
Aubure (EPA 3) ^c	-	0.005	-	-	0.71459	-0.87	0.15	-0.58	0.10	2
PLAIN GROUNDWATER										
D 11	-	1.580	0.94	243.14	0.70896	-1.52	0.19	-0.84	0.07	2
H 1	-	2.020	0.45	550.86	0.70866	-1.31	0.08	-0.57	0.04	2
A 15	-	2.010	191.94	846.63	0.70954	-1.17	0.22	-0.68	0.10	1
A 17	-	227.0	153.93	20800	0.70876	-1.09	0.20	-0.72	0.10	1
WORLD RIVERS										
Amazon ^d	-	0.14	-	-	-	-1.14	0.07	-0.48	0.03	2
Ganges (BGP 65) ^e	-	1.42	-	-	-	-0.72	0.17	-0.24	0.08	2
Indus (AK 63 = 25) ^f	-	0.79	-	-	-	-1.16	0.24	-0.60	0.14	2
Huanghe ^d	-	1.18	-	-	-	-0.82	0.18	-0.49	0.06	2
HYDROTHERMAL VENTS										
ND 09 D	-	7.2	-	-	-	-0.63	0.18	-0.36	0.07	3
ND 17 D	-	43.6	-	-	-	-1.09	0.19	-0.41	0.08	2
PL 10 G2	-	66	-	-	-	-0.78	0.16	-0.45	0.07	2
DIVERSE										
Rhine										
R ^g	-	1.470	0.308	266.5	0.70848	-0.79	0.16	-0.45	0.07	3
Apatite										
- ^h	-	30 [#]	-	-	0.71612	-1.48	0.10	-0.89	0.07	2
Beech										
leaves	-	28.7 [*]	-	-	-	-1.63	0.20	-0.66	0.08	2
branch	-	9.7 [*]	-	-	-	-2.46	0.23	-1.16	0.08	2
soil solution ⁱ	-	0.009	-	-	0.72601	-0.11	0.19	-0.16	0.10	3
Foraminifera										
C 5378	-	40 [#]	-	-	-	-1.00	0.21	-0.39	0.10	1
C5379	-	40 [#]	-	-	-	-0.90	0.16	-0.48	0.10	1

Ca isotopic composition are from present study. The other data originate from: ^a Riotte and Chabaux [17]; ^α Tricca [72]; ^b Aubert, pers. com.; ^c Chabaux et al., in prep.; ^d Gaillardet et al. [52]; ^e Galy [73]; ^f Karim [74]; ^g Durand, pers. com.; ^h Aubert et al. [50]; ⁱ Riotte, pers. com. [#] %, ^{*} ppb

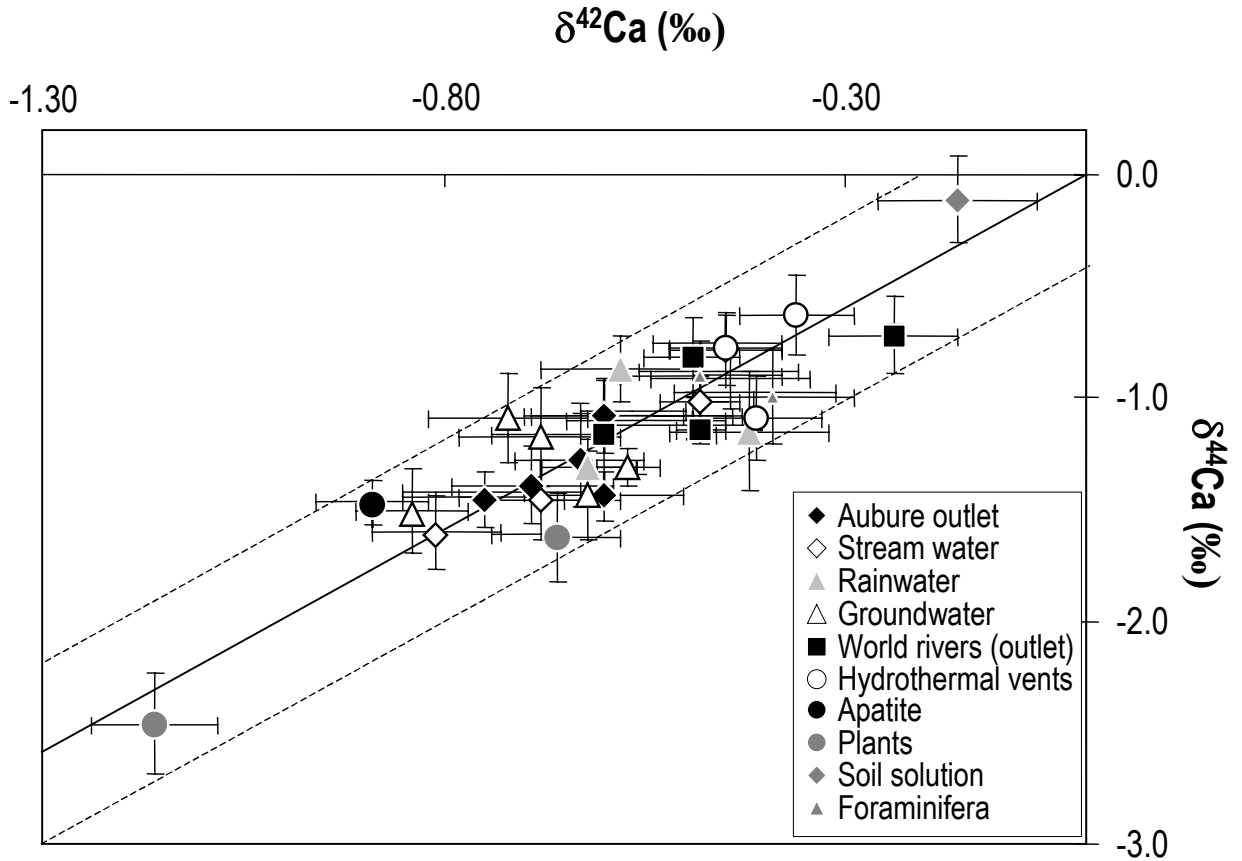


Figure III.3.2: $\delta^{44}\text{Ca}$ vs $\delta^{42}\text{Ca}$ diagram of the samples analysed in this study. All these measurements plot along the mass fractionation line.

When studying in more detail the waters at the outlet of the Aubure experimental watershed, which is mainly controlled by silicate weathering (Probst et al., 1990), it is interesting to note that the $\delta^{44}\text{Ca}$ and the discharge of the waters are slightly correlated as previously observed for U and Sr (Riotte and Chabaux, 1999; Aubert et al., 2002a) keeping in mind that the precision given does not really resolve the slope: waters at high flow rates are depleted in the light ^{40}Ca compared to waters at low flow rates (Figure III.3.3a). The $\delta^{44}\text{Ca}$ of the five analysed samples continuously increase from -1.46 ± 0.13 to -1.08 ± 0.17 , when the discharge increases from 2.33 to 50 l.s^{-1} .

The two vegetation samples (beech leaves and branch) and one apatite sample also collected at the outlet of the Aubure watershed are enriched in the light ^{40}Ca isotope ($\delta^{44}\text{Ca} = -1.63 \pm 0.20$, -2.46 ± 0.23 and -1.48 ± 0.10 , respectively) compared to a soil solution sampled at 10 cm depth under the beech-grove ($\delta^{44}\text{Ca} = -0.11 \pm 0.19$). It is especially interesting to notice that, at the Aubure watershed scale, the $\delta^{44}\text{Ca}$ of the five outlet water samples, corresponding to different discharge rates, plot in between the values of the soil solution (for high discharge

rates) and the plants (for low discharge rates) (Figure III.3.3b). The apatite presents for its part a similar $\delta^{44}\text{Ca}$ value as that of the low discharge rate water.

As a result, the soil solution is the least fractionated compared to seawater, whereas the beech branch is the most fractionated sample. Moreover, the $\delta^{44}\text{Ca}$ variation of natural waters does not exceed 1 ‰.

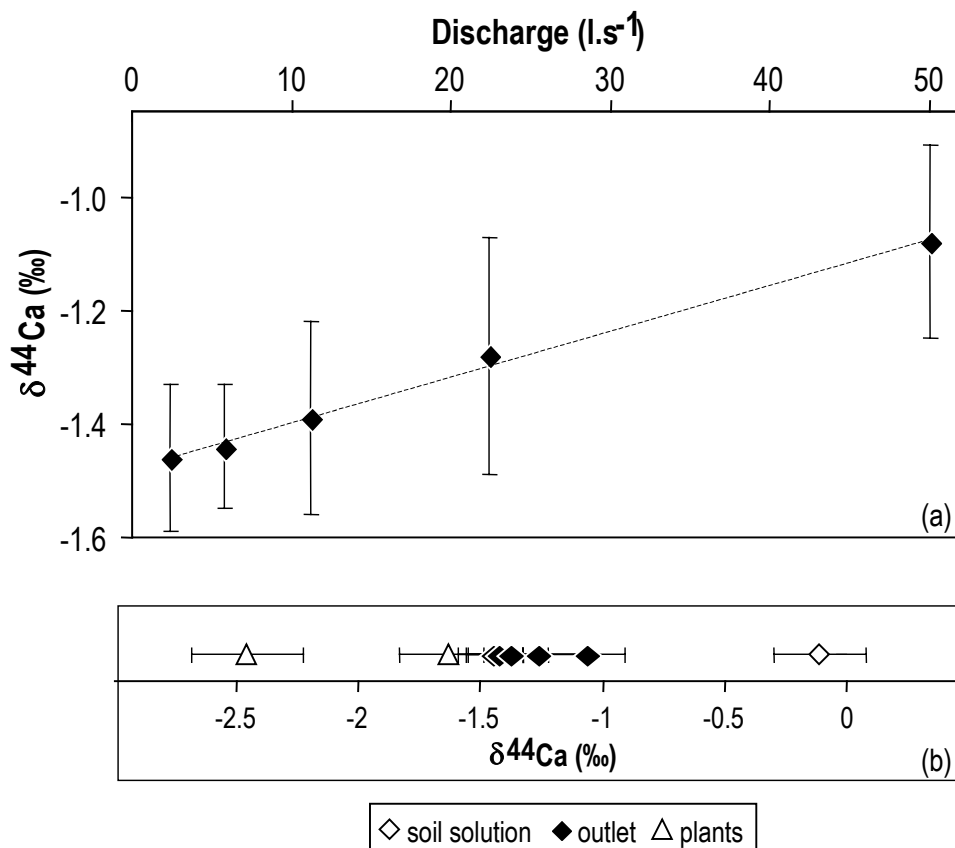


Figure III.3.3: (a) $\delta^{44}\text{Ca}$ vs the discharge at the outlet of the Strengbach catchment. (b) $\delta^{44}\text{Ca}$ of soil solution, Strengbach waters and plants, all collected at the outlet of the Aubure watershed.

III.3.4 Discussion

III.3.4.1 the $\delta^{44}\text{Ca}$ signature of the incoming flux to the ocean

The two main Ca sources to the ocean are the river runoff and the ridge-crest hydrothermal solutions when the minor cation-exchange input is neglected (Berner and Berner, 1995). Both were estimated in the following sections.

III.3.4.1.1 $\delta^{44}\text{Ca}$ variation of river waters

In this section we determine the $\delta^{44}\text{Ca}$ river mean input value to the ocean. To understand the parameters which have an influence on Ca isotopic ratios in natural waters, we studied $\delta^{44}\text{Ca}$ values of stream, river and groundwaters at three different geographic scales.

The Aubure watershed

The observed relationship between the $\delta^{44}\text{Ca}$ values of the stream waters at the outlet of the experimental Strengbach watershed and the discharge rate (Figure III.3.3a) cannot simply be explained by dilution of river water with rain water. The rainwater cannot contribute to more than 20 % of the Ca budget of the Aubure watershed (Probst et al., 1992; 1995). Even when considering such a rainwater contribution and a $\delta^{44}\text{Ca}$ rainwater value of -0.87 ± 0.15 , it could only account for an increase of 0.1 ‰ in the stream, which is low compared to the observed 0.4 ‰. The variation can therefore not be due to rainwater dilution. For that reason, it is suggested that, like for Sr and U isotopes, this variation represents a mixing between two isotopically different sources. Previous studies have shown that Sr and Nd budgets of the Aubure watershed waters are mainly controlled by apatite dissolution and to a much smaller extent by plagioclase dissolution (Aubert et al., 2001). Given the similarity between the Ca and Sr chemical properties, these two minerals should also control the Ca budget of the Strengbach waters. The data show that the $\delta^{44}\text{Ca}$ value of apatite is close to that of the water sampled at low discharge rate (Table III.3.1). Moreover, if the granite minerals such as apatite and plagioclase are supposed to be cogenetic and if no fractionation occurs among the Ca isotopes during the mineral formation of granite, the calculated $\delta^{44}\text{Ca}$ value for plagioclase will also be close to that of apatite and hence to the $\delta^{44}\text{Ca}$ value of the low discharge end-member (Annex 1). These considerations suggest that, at low discharge rate, the Ca isotopic composition of the water reflects the Ca isotopic composition of the primary granite minerals. As a consequence, the weathering of granite minerals does not significantly alter and fractionate the original signature of these minerals. This suggestion is implicitly made in previous studies that employed the $\delta^{44}\text{Ca}$ of rocks as analogous of $\delta^{44}\text{Ca}$ of waters (Skulan et al., 1997; Zhu and MacDougall, 1998; De La Rocha and DePaolo, 2000).

In addition to this weathering flux of Ca, another additional Ca source is necessary to explain the $\delta^{44}\text{Ca}$ increase with increasing discharge (Figure III.3.4). Sr and U isotope data have shown that, when the discharge increases, the influence of the chemical fluxes from the upper soil profiles becomes more important (Riotte and Chabaux, 1999; Aubert et al., 2002a). The high $\delta^{44}\text{Ca}$ corresponding to a high discharge rate could then be explained by an enhanced contribution of soil waters. The measurement of an interstitial water, which is impoverished in the ^{40}Ca light isotope ($\delta^{44}\text{Ca} = -0.11 \pm 0.19$), is consistent with such an explanation. The high $\delta^{44}\text{Ca}$ value of this interstitial water is certainly the consequence of the biological activity of the surficial soil horizon. The plants are indeed recognised to take up preferentially the light ^{40}Ca isotope to grow up (Skulan and DePaolo, 1999; Platzner and Degani, 1990). This is confirmed here by the data obtained on the beech leaves and branch which are both enriched in ^{40}Ca compared to river water (Table III.3.1). As a consequence, if the local plant biomass is growing, the local storehouse of biologically-processed Ca is also increasing in size. Thus, in this case, the net impact of the vegetation on the Ca isotopic composition of rivers might not be negligible.

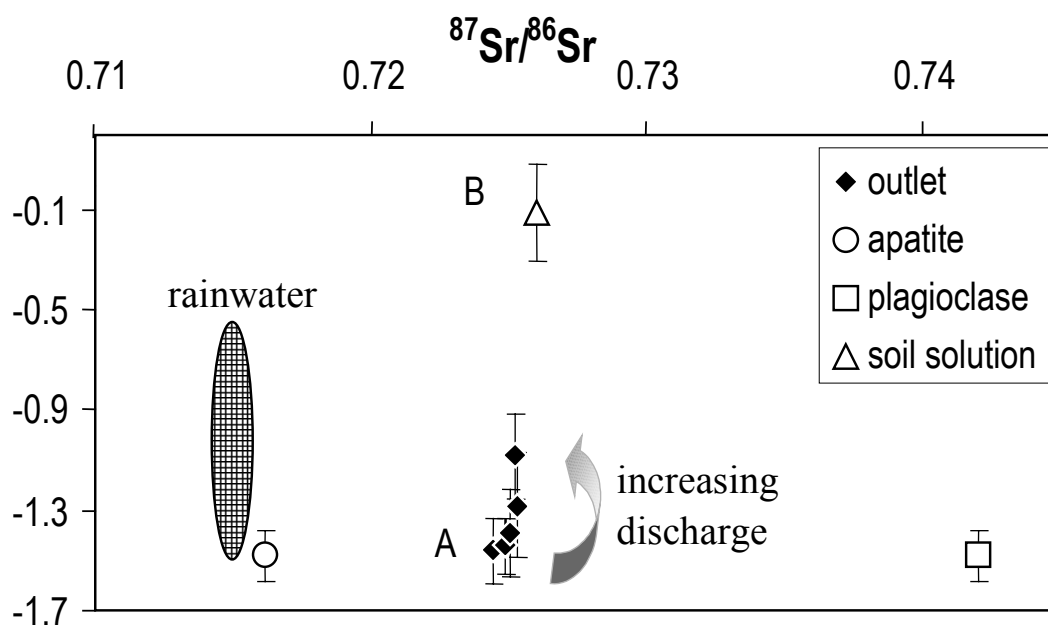


Figure III.3.4: $\delta^{44}\text{Ca}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for the 5 outlet samples, one soil solution, a measured apatite and a calculated plagioclase. The range for rainwater is also given. A corresponds to the weathering end-member and B to the water affected by biological activity.

On the basis of these results, the $\delta^{44}\text{Ca}$ variation in the dissolved load of the Aubure watershed would be controlled by two water fluxes, as for U or Sr isotopes, one resulting from rock weathering and another supplied by superficial soil horizons. Therefore, at this scale, the variation of the $\delta^{44}\text{Ca}$ values highlights variations in the proportions of

these two water fluxes. A central issue in this study is that the superficial $\delta^{44}\text{Ca}$ flux is strongly affected by biological activity. This flux becomes even preponderant for the Ca budget at high discharge rate. Indeed, when neglecting the atmospheric input and considering the low discharge water sample as representative of the mineral weathering end-member, a simple mass budget calculation suggests that, for a discharge rate of 50 l.s^{-1} , up to 80 % of the Ca originates from the superficial soil horizon. This result highlights the Ca isotopes potential to trace and quantify the impact of the plants and the biosphere on the river water Ca budget, and maybe more generally, on the river water chemistry which remains at this time largely unconstrained.

The Upper Rhine valley

The remaining Strengbach waters collected along the stream down to the plain and the plain waters have $\delta^{44}\text{Ca}$ values very similar to those from the outlet of the Aubure watershed (Table III.3.1) although they were in contact with other types of granites, carbonates and evaporites. The variation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Ca/Na and Sr/Na ratios of these samples can be interpreted in terms of mixing between waters from these three main lithologies (Figure III.3.5). The high Sr/Na, Ca/Na and low $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of one plain groundwater (H 1) and the Rhine water characterise waters draining mainly carbonates. The low Sr/Na and Ca/Na of pit water sample A 15 is characteristic of waters draining evaporitic rocks and the high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio and intermediate Ca/Na and Sr/Na ratios of the Strengbach outlet samples are typically waters draining granitic rocks (Figure III.3.5). However, $\delta^{44}\text{Ca}$ values of the waters do not show any significant dependence upon the lithological nature of the drained bedrock. For instance, sample A 15, which represents waters draining the evaporites and sample H 1, which drains carbonates, have, within error bars, similar $\delta^{44}\text{Ca}$ values (-1.17 ± 0.22 and -1.31 ± 0.08 respectively). The $\delta^{44}\text{Ca}$ variability is moreover similar (about 0.8 ‰) within the main lithological units. For instance, samples H 1 and the Rhine which both drain carbonates, as well as the Aubure outlet samples which drain granites, have within error bars a quite similar $\delta^{44}\text{Ca}$ variability (Figure III.3.6).

It appears from earlier data that the mean $\delta^{44}\text{Ca}$ value of igneous and sedimentary rocks are very similar and close to the range of $\delta^{44}\text{Ca}$ variations in the upper Rhine valley waters (Table III.3.2). This isotopic similarity between the variation of waters and rocks could suggest that the Ca isotopic composition of the waters directly reflect that of the

drained bedrock. In this case, as shown for primary minerals in the Aubure watershed at low discharge rate, the weathering of a bedrock does not significantly alter and fractionate the original signature of the rocks. In addition, the effect of biologically fractionated soils as observed for the Aubure watershed at high discharge rate cannot be excluded. Further studies at the rock-soil-water interface have to be performed in order to determine and quantify the influence of the biology controlled fractionation. Nevertheless, whatever the origin of the Ca isotopic variations, they only remain in a range of about 0.8 ‰ at the scale of the upper Rhine valley without any obvious relationship with the main lithological units of the watershed. This is in agreement with the results on world rivers.

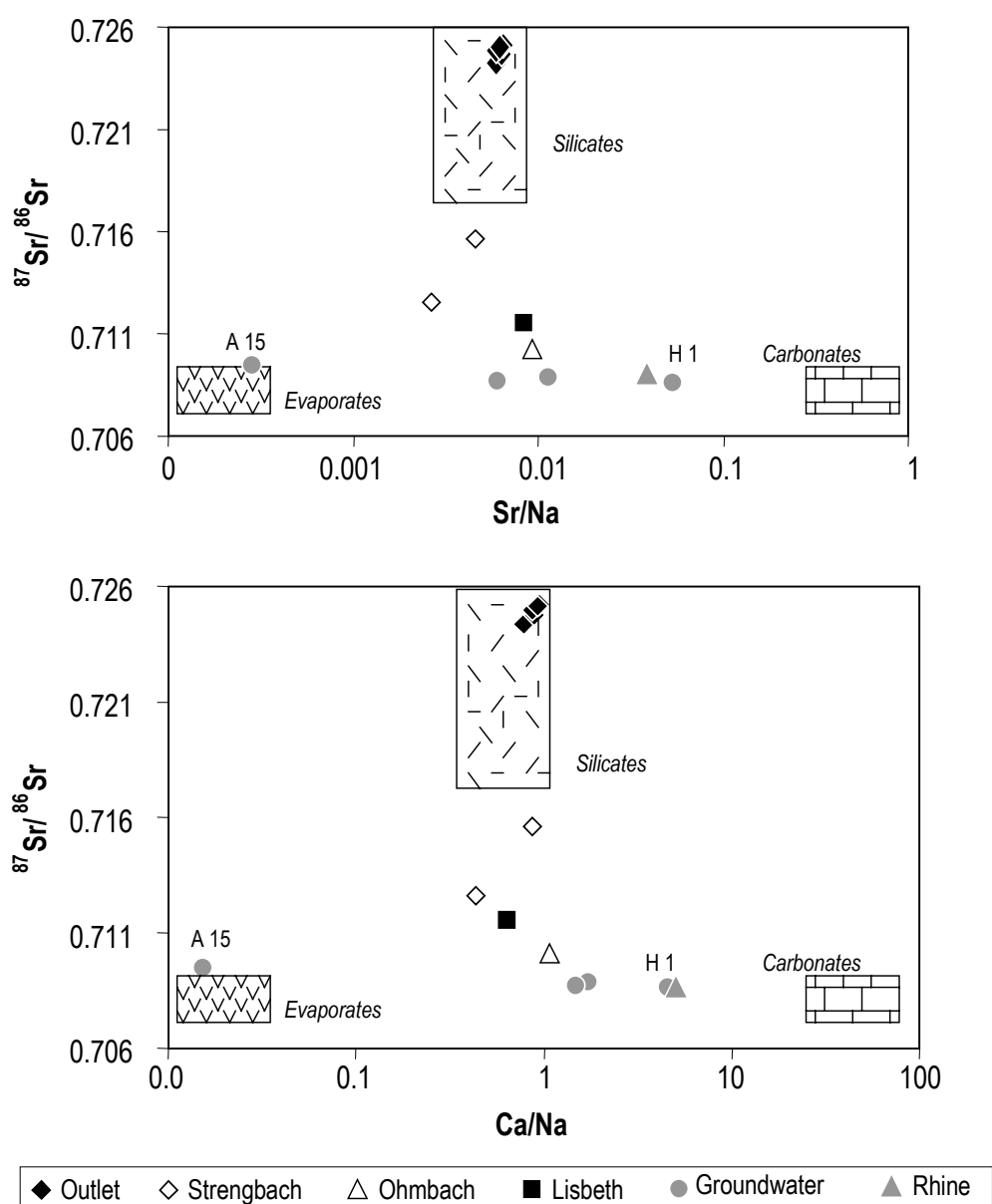


Figure III.3.5: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs Sr/Na and Ca/Na for the upper Rhine valley water samples. The values of the end-members originate from Meybeck (1986) who published pristine French monolithological stream data, corrected for atmospheric inputs.

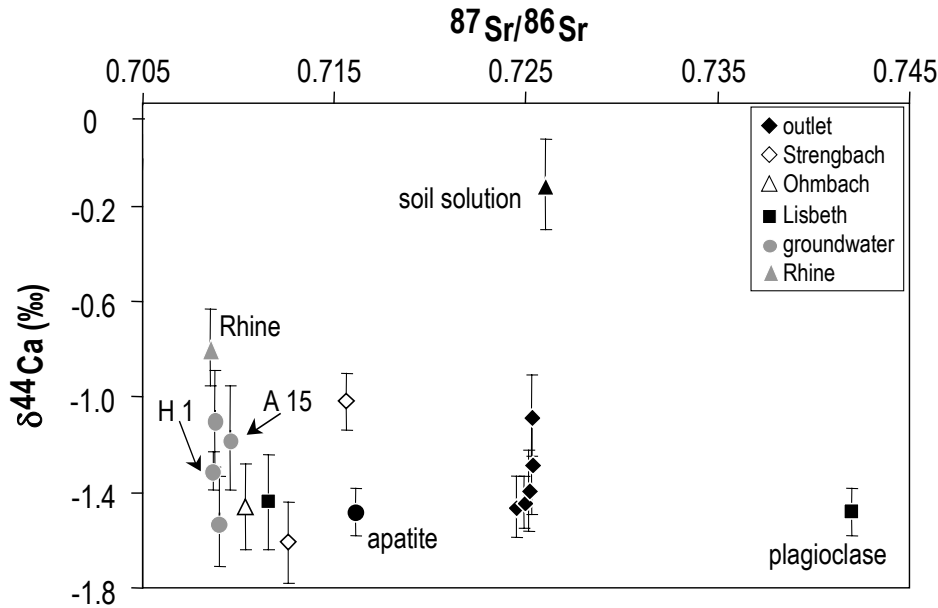


Figure III.3.6: $\delta^{44}\text{Ca}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for the upper Rhine valley water samples. The lack of relationship between $\delta^{44}\text{Ca}$ and Sr isotopic ratios, indicates that the $\delta^{44}\text{Ca}$ of waters is independent from the nature of the surrounding lithologies.

Table III.3.2: Published average $\delta^{44}\text{Ca}$ values of rocks

Sample	$\delta^{44}\text{Ca}^\circ$	$2\sigma_{\text{mean}}$	N*	Reference
MORB	-0.81	0.25	5	Skulan et al. (1997); Zhu and MacDougall (1998)
OIB	-0.83	0.5	2	Skulan et al. (1997)
continental igneous rocks	-0.99	0.11	7	Russell et al. (1978); Skulan et al. (1997)
metamorphic rocks	-0.55	0.34	2	Halicz et al. (1999)
continental sedimentary rocks	-1.18	0.26	15	Russell et al. (1978); Skulan et al. (1997); Halicz et al. (1999)
marine phosphates	-0.94	0.11	11	Schmitt et al. (2003)
marine carbonates	-1.26	0.12	19	De La Rocha and DePaolo (2000)

^o All the $\delta^{44}\text{Ca}$ data have been bias corrected using the seawater.

* number of samples analysed in each study

The world rivers

The $\delta^{44}\text{Ca}$ data of world rivers, are presented in Table III.3.3. 25 stream water samples belonging to 10 different watersheds have been analysed until now (Table III.3.1 and III.3.3). For five watersheds, at least two samples have been studied (Rhine, Orinoco, Amazone, Ganges, Lena). Eight main streams have also been analysed at or near their mouth (Table III.3.3).

Considering the five watersheds where two water samples or more have been analysed, it appears that the range of $\delta^{44}\text{Ca}$ variations within a watershed remains limited, even negligible (e.g. for the Orinoco) (Figure III.3.6 and III.3.7a). The highest variation is observed for the Ganges samples where $\delta^{44}\text{Ca}$ ratios vary between a high value of -0.72 ± 0.17 at its mouth (this study) and low values of -1.71 ± 0.23 and -1.68 ± 0.05 in the two head

tributaries GB 9 and GB 18, previously analysed by Zhu and MacDougall (1998). These authors considered these latter values as atypical, compared to other $\delta^{44}\text{Ca}$ data on natural waters, and proposed to explain the ^{40}Ca enriched values by weathering of a more radiogenic Ca source in the Himalaya. If this were the case, the Ganges river samples should not plot along a mass fractionation line defined by $\delta^{44}\text{Ca} = 2 \cdot \delta^{42}\text{Ca} \pm 0.20$. Unfortunately, the $\delta^{42}\text{Ca}$ values are not published for the Ganges headwater samples and, therefore, this hypothesis cannot be tested. However, the fact that there is no relationship between $\delta^{44}\text{Ca}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ is an argument against this interpretation (Figure III.3.7a). Nevertheless, whatever the origin of those differences, it appears that, when considering the whole variation of existing natural water data, the low $\delta^{44}\text{Ca}$ value of the Ganges headwater can no more be considered to be really atypical at a global scale as initially suggested (Zhu and MacDougall, 1998). Indeed, when taking into account the error bars and the new data presented here, the values and variability (about 1‰) of the Ganges river waters are close to those observed in the upper Rhine system. These data confirm therefore the small range of $\delta^{44}\text{Ca}$ variation (between 0.5 to 1 ‰) in river waters. This conclusion is reinforced by the comparison of the $\delta^{44}\text{Ca}$ values of the eight large rivers analysed at their mouth.

These rivers show variable chemical and isotopic ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) compositions (Figure III.3.7b and c). The variations can be related to differences in the lithological characteristics of the drained watersheds, especially, in the proportions of sedimentary and silicated rocks constituting them (Gaillardet et al., 1999). For example, the Indus river is representative of rivers draining silicated watersheds and the Yangtze river is characteristic of rivers draining carbonated watersheds. Compared to these chemical and isotopic variations, the $\delta^{44}\text{Ca}$ values of these waters are rather homogenous (Table 3). This confirms that the lithology is not the major parameter controlling $\delta^{44}\text{Ca}$ values in natural waters. Moreover, these eight rivers flow in climatically very different regions, with highly variable vegetation. The $\delta^{44}\text{Ca}$ homogeneity observed in these rivers suggests therefore that the climatic parameters do not cause significant variations of calcium isotopes in river waters. In this case, if, as observed at the outlet of the experimental Stengbach watershed, a water flux supplied by superficial soil horizons and fractionated by the plants activity contributes to the Ca budget of this river, either this water flux cannot be recorded because its signal is too diluted at the global scale, or the isotopic signature of this water flux is more or less similar whatever the climatic context or the type of vegetation.

Table III.3.3: Ca and Sr isotopic composition values and Ca, Na and Sr concentrations of major rivers.

River name	Reference	[Na] (mmol.l ⁻¹)	[Ca] (mmol.l ⁻¹)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	δ ⁴⁴ Ca	2σ _{mean}	δ ⁴² Ca	2σ _{mean}	N	Geology
AMAZON										
Amazon@Iquitos	S 302	-	0.55 ²	0.7086 ²	-1.33 ¹	0.06 ¹	-	-	1 ¹	A, E
Amazon@mouthe	-	0.08 ³	0.14 ³	0.7115 ³	-1.14 [#]	0.07 [#]	-0.48 [#]	0.03 [#]	2 [#]	Mouthe
ORINOCO										
Orinoco@Bolivar	OR 451	0.91 ⁴	0.13 ⁴	0.7182 ⁴	-1.17 ¹	0.16 ¹	-	-	2 ¹	Mouthe
Cojedes@sucre	OR 750	-	2.60 ⁴	0.7098 ⁴	-1.14 ¹	0.06 ¹	-	-	2 ¹	A, E
GANGES - INDUS										
Pilang gad@mouthe	GB 9	-	0.18 ⁵	0.7090 ⁵	-1.71 ¹	0.23 ¹	-	-	2 ¹	HH
Bhagirathi@head	GB 13	-	0.29 ⁵	0.7667 ⁵	-1.33 ¹	0.14 ¹	-	-	2 ¹	HH
Balganga@mouthe	GB 18	-	0.31 ⁵	0.7714 ⁵	-1.68 ¹	0.05 ¹	-	-	2 ¹	HH
Jola gad@mouthe	GB 20	-	0.16 ⁵	0.7986 ⁵	-1.49 ¹	0.19 ¹	-	-	2 ¹	HH
Ganges@mouthe	BGP 65	0.62 ⁶	1.42 ⁶	0.7235 ⁶	-0.72 [#]	0.17 [#]	-0.24 [#]	0.08 [#]	2 [#]	Mouthe
Indus@mouthe	AK 63 = 25	0.68 ⁷	0.79 ⁷	0.7114 ⁸	-1.16 [#]	0.24 [#]	-0.6 [#]	0.14 [#]	2 [#]	Mouthe
SIBERIAN RIVERS										
Lena@Aldan	UL 102	-	0.39 ⁹	0.7102 ⁹	-1.19 ¹	0.09 ¹	-	-	2 ¹	P, S
Aldan@mouthe	UL101	-	0.32 ⁹	0.7113 ⁹	-0.98 ¹	0.09 ¹	-	-	2 ¹	P, S, V
Yana@mouthe	YN 101	0.55 ¹⁰	0.26 ¹⁰	0.7010 ¹⁰	-1.18 ¹	0.17 ¹	-	-	2 ¹	Mouthe
Kolyma@mouthe	KY 120	0.94 ¹⁰	0.30 ¹⁰	0.7010 ¹⁰	-0.88 ¹	0.22 ¹	-	-	2 ¹	Mouthe
CHINESE RIVERS										
Yangtze@mouthe	C 40	0.23 ¹¹	0.79 ¹	0.7109 ¹¹	-0.63 ¹	0.07 ¹	-	-	4 ¹	Mouthe
Huanghe@mouthe	-	2.37 ³	1.18 ³	0.7111 ³	-0.82 [#]	0.18 [#]	-0.49 [#]	0.07 [#]	2 [#]	Mouthe

A = Accretionary zone, E = Evaporites, HH = High Himalayas, V = Verkhoyansh foldbelt, P = Platform, S = Shield; ¹ Zhu and MacDougall (1998); ² Palmer and Edmond (1992); ³ Gaillardet et al. (1999); ⁴ Edmond et al. (1996); ⁵ Krisnaswami et al. (1992); ⁶ Galy (1999); ⁷ Karim (1999); ⁸ Schmitt, unpublished data; ⁹ Huh et al. (1998a); ¹⁰ Huh et al. (1998b); ¹¹ Ming-hui (1982) [#] this study

Therefore the δ⁴⁴Ca values of river waters are, at a global scale, neither lithology nor climate controlled and the δ⁴⁴Ca variability remains small at the rivers mouth. This suggests that the Ca isotope signature of the river flux to the ocean remained rather stable through time.

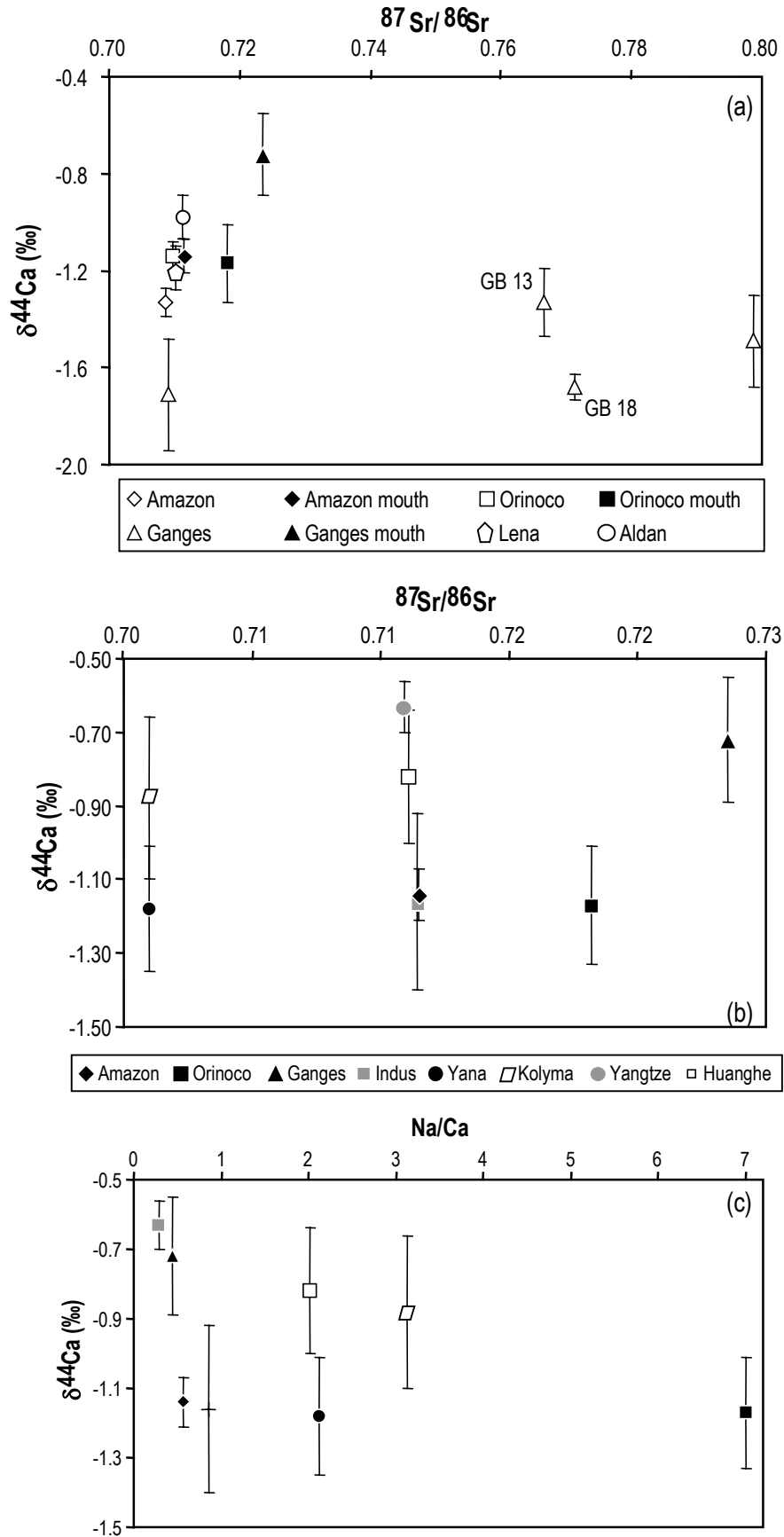


Figure III.3.7: (a) $\delta^{44}\text{Ca}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for the Amazon, Orinoco, Ganges and Yana watersheds. The full symbols represent the main rivers sampled at their mouth, the hollow symbols correspond to the other samples collected upstream. (b) and (c) $\delta^{44}\text{Ca}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Na/Ca, respectively, for the main rivers sampled at their mouth.

$\delta^{44}\text{Ca}$ river mean input value

Given the low $\delta^{44}\text{Ca}$ variability of river waters, the discharge weighted average isotopic composition of the previously discussed eight world rivers is taken to be representative of the whole $\delta^{44}\text{Ca}$ river flux to the ocean. The mean Ca flux to the ocean is equal to $13.7 \times 10^{12} \text{ mol.a}^{-1}$ (Berner and Berner, 1995) and the runoff value is close to $3.0 \times 10^4 \text{ mm.a}^{-1}$ (Gaillardet et al., 1999; Palmer and Edmond, 1989; Schumm and Winkley, 1994; Gordeev et al., 1996). The eight world rivers presently studied represent about 16 % of the Ca flux to the ocean and 30 % of the total continental water runoff to the ocean. The discharge weighted average of Ca concentration and isotopic composition of these eight rivers are calculated from previously published data (Gaillardet et al., 1999; Palmer and Edmond, 1989; Gordeev et al., 1996) and summarised in Table III.3.4. The mean values are respectively $226.3 \mu\text{M}$ and -1.07 ‰ . This last value certainly constitutes at this time the most reliable determination of the $\delta^{44}\text{Ca}$ river input value to the ocean.

Table III.3.4: Flux of Ca and $\delta^{44}\text{Ca}$ for 8 major world rivers analysed at their mouth.

River	Discharge ($\text{km}^3.\text{a}^{-1}$)	Ca ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	$\delta^{44}\text{Ca}$	Ca flux ($10^{12} \text{ mol.a}^{-1}$)
Amazon	6590	135	-1.14 ± 7	0.890
Orinoco	1135	65	-1.17 ± 16	0.074
Yangtze	900	794	-0.63 ± 7	0.715
Gange	493	580	-0.72 ± 17	0.286
Kolyma	132	298	-0.88 ± 22	0.039
Indus	90	787	-1.16 ± 24	0.071
Huanghe	41	1175	-0.82 ± 18	0.048
Yana	34	258	-1.18 ± 17	0.009
<i>Total</i>	9415			2.132
<i>Discharge-weighted average</i>		226.3	-1.07	

The discharge and Ca concentration values of the Yana and the Kolyma rivers are from Huh et al. (1998b). The other values are from Gaillardet et al. (1999). The $\delta^{44}\text{Ca}$ value of the Amazon, the Indus, the Ganges and the Huanghe are issued from the present study; the other data come from Zhu and MacDougall (1998).

III.3.4.1.2 $\delta^{44}\text{Ca}$ variation of hydrothermal vents

The release of Ca to seawater during seafloor alteration is mainly recorded at high temperature, during hydrothermal alteration (e.g. Humphris and Thomson, 1978; Wolery and Sleep, 1976; Alt, submitted), since Ca is taken up during alteration of basalts by seawater at low temperature (e.g. Hart, 1973; Thomson, 1973). Until now, the Ca isotopic composition

resulting from the chemical interaction of seawater with the oceanic crust was only indirectly deduced from the mean $\delta^{44}\text{Ca}$ MORB value (Skulan et al., 1997; Zhu and MacDougall, 1998). Waters from three hydrothermal vents have been analysed in the present study to verify if their mean value is close to that of the MORB samples. The results of these measurements have been reported in Table III.3.5. When comparing $\delta^{44}\text{Ca}$ values of the vents and of seawater to the Mg/Ca ratio, the data suggest that each studied hydrothermal water results from a mixture between the following end-members: the ambient seawater and a hot hydrothermal solution deprived of significant Mg (Edmond et al., 1979; Albarède et al., 1981). The $\delta^{44}\text{Ca}$ mean value for the hydrothermal end-members is equal to -0.96 ± 0.19 (n=3). This value is not significantly different from the $\delta^{44}\text{Ca}$ river input value nor from the average Ca isotopic composition of MORB so far determined (-0.81 ± 0.26 , n=5; Figure 6). This suggests that, similar to the continental weathering, little or no Ca isotope fractionation occurs during seafloor high temperature alteration. Similarly to the $\delta^{44}\text{Ca}$ river signature, it can also be inferred that the hydrothermal input value to the ocean remains rather homogenous and constant through time.

Table III.3.5: Measured and calculated end-member values for Ca isotopic composition in hydrothermal waters.

Sample	Measured isotopic ratios			End-members			Seawater
	ND 09 D	ND 17 D	PL 10 G2	ND 09 D	ND 17 D	PL 10 G2	
Vent	Fromveur	Akorta	Flores 9	Fromveur	Akorta	Flores 9	
Location	18°25'S113°23'W	18°10'S113°21'W	36°14'N33°54'W	-	-	-	-
depth (m)	2620	2669	2300	-	-	-	-
T (°C)	310	> 305	364	-	-	-	2
Ca (mmol.l ⁻¹)	7.2	43.6	66	6.1	47	67	10.3
Mg (mmol.l ⁻¹)	13.1	4.9	1.6	0	0	0	53.2
% sw	25	10	2	0	0	0	100
$\delta^{44}\text{Ca}$	-0.63 ± 18	-1.09 ± 19	-0.78 ± 16	-1.00	-1.11	-0.78	0.00 ± 5
$\delta^{42}\text{Ca}$	-0.36 ± 7	-0.41 ± 2	-0.45 ± 7	-0.36	-0.66	-0.46	0.00 ± 3
N [#]	3	2	2	-	-	-	15

Except the $\delta^{44}\text{Ca}$ all other parameters are published in Charlou et al. (1996) for the Fromveur and Akorta vents and Douville et al., (2002) for the Flores vent.

[#] calculated with the published Ca concentrations (Charlou et al., 1996; Douville et al., 2002).

III.3.4.2 The Ca oceanic budget

Above determinations of $\delta^{44}\text{Ca}$ value of river and hydrothermal input to the ocean allow a new discussion of the oceanic Ca budget. These results are especially of importance for the understanding of the oceanic $\delta^{44}\text{Ca}$ paleo-variations. Indeed, two studies have shown that the Ca isotopic composition of seawater remained rather constant during past 19 Ma and

it increased to more positive $\delta^{44}\text{Ca}$ values some 19 to 25 Ma ago (De La Rocha and DePaolo, 2000; Schmitt et al., 2003).

III.3.4.2.1 The oceanic Ca budget for the past 19 Ma

The oceanic calcium budget can be estimated when applying a classical one box model to the oceanic Ca cycle (e.g. Brass, 1976). The main Ca inputs to the oceans are river waters ($\delta^{44}\text{Ca}_r$) and hydrothermal vents ($\delta^{44}\text{Ca}_h$). The main Ca output from the ocean is the biological sedimentation ($\delta^{44}\text{Ca}_{out}$) (Wilkinson and Algeo, 1989; Berner and Berner, 1995; Skulan et al., 1997; Zhu and MacDougall, 1998; De La Rocha and DePaolo, 2000). In this case, the rate of change of $\delta^{44}\text{Ca}$ of the ocean ($\delta^{44}\text{Ca}_{sw}$) is given by:

$$N_{Ca} * \frac{d\delta^{44}\text{Ca}_{sw}}{dt} = F_w * (\delta^{44}\text{Ca}_w - \delta^{44}\text{Ca}_{sw}) - F_{out} * (\delta^{44}\text{Ca}_{out} - \delta^{44}\text{Ca}_{sw}) \quad (\text{III.3.4}) \quad (\text{see also De La Rocha and DePaolo, 2000}).$$

where N_{Ca} is the number of moles of Ca^{2+} in the ocean, F_w the Ca^{2+} weathering flux and F_{out} the Ca^{2+} sedimentation flux. Since present-day seawater is chosen as a standard for this study, then $\delta^{44}\text{Ca}_{sw}$ is equal to zero.

The rate of change of Ca concentration of the ocean (Ca_{sw}) can for its part be written as:

$$V * \frac{d\text{Ca}_{sw}}{dt} = F_w - F_{out} \quad (\text{III.3.5}) \quad (\text{see also Albarède, 1995})$$

where V is the volume of the ocean (N.B.: $N_{Ca}=V \cdot \text{Ca}_{sw}$), F_w the Ca^{2+} weathering flux and F_{out} the Ca^{2+} sedimentation flux.

If $\delta^{44}\text{Ca}_{sw}$ is supposed to remain constant during the past 19 Ma (De La Rocha and DePaolo, 2000; Schmitt et al., 2003), then the left member of equation (III.3.4) is equal to zero. This equation can then be written as:

$$F_w * \delta^{44}\text{Ca}_w = F_{out} * \delta^{44}\text{Ca}_{out} \quad (\text{III.3.6})$$

The isotopic composition of the weathering flux, which can be written as $\delta^{44}\text{Ca}_w = f_r \cdot \delta^{44}\text{Ca}_r + f_h \cdot \delta^{44}\text{Ca}_h$, where f_r and f_h represent the proportion of river and hydrothermal waters, respectively, can be determined from data presented in this study. The

present-day fraction of Ca brought by hydrothermal vents is variable and represents between 0.1 and 28 % of the Ca flux incoming the ocean (Wilkinson and Algeo, 1989; Berner and Berner, 1995; Elderfield and Schultz, 1996). If the $\delta^{44}\text{Ca}$ of river and hydrothermal waters data available up to now are representative of all world rivers and ridge-crest vents, the Ca isotopic composition of both river and hydrothermal waters are close to each other. As a result, the $\delta^{44}\text{Ca}$ value incoming the ocean is equal to -1.1 ± 0.2 .

This value can then be compared to that of the outcoming one by making a compilation of previously published values of the oceanic carbonate sedimentation (Skulan et al., 1997; Zhu and MacDougall, 1998; Halicz et al., 1999; De La Rocha and DePaolo, 2000, Nägler et al., 2000). According to Milliman (1993) and to Berner and Berner (1995), the Ca main sedimentary flux is controlled by biological precipitation of carbonates, especially corals, foraminifers and coccolithophorids. The corals represent about 20 % of the whole oceanic carbonate sedimentation (Milliman, 1993). The two foraminifera mean values measured in the present study as well as the mean value of previously published $\delta^{44}\text{Ca}$ data of marine biological carbonates are summarised in Table III.3.6. It can be noticed that the mean values of these different species are within error bars, identical. The isotopic composition of the sedimentation flux can then be written as follows: $\delta^{44}\text{Ca}_{out} = f_p \cdot \delta^{44}\text{Ca}_p + f_c \cdot \delta^{44}\text{Ca}_c$ where f_p and f_c represent the pelagic (foraminifers and coccolithophorids) and corals fraction, respectively. The mean Ca isotopic composition for the sedimentation flux is therefore $-1.2 \pm 0.1\%$.

Table III.3.6: *Published average $\delta^{44}\text{Ca}$ values of natural occurring sedimentation.*

		$\delta^{44}\text{Ca}^\circ$	$2\sigma_{\text{mean}}$	Number of samples
Foraminifers	Skulan et al (1997)	-0.63	0.40	2
	Zhu and MacDougall (1998)	-1.02	0.28	6
	De La Rocha and DePaolo (2000)	-1.20	0.10	7
	Nägler et al (2000)	-1.48	0.20	15
	this study	-0.95	0.10	2
	<i>foraminifers mean value</i>	<i>-1.25</i>	<i>0.14</i>	<i>32</i>
Coral	Zhu and MacDougall (1998)	-1.84	0.22	1
	Halicz et al. (1999)	-0.70	0.04	2
	<i>coral mean value</i>	<i>-1.08</i>	<i>0.76</i>	<i>3</i>
Coccolithophorids	Zhu and MacDougall (1998)	-2.34	0.36	4
	De La Rocha and DePaolo (2000)	0.12	0.20	1
	<i>Coccolithophorids mean value</i>	<i>-1.11</i>	<i>2.46</i>	<i>2</i>

$^\circ$ All the $\delta^{44}\text{Ca}$ data have been bias corrected using the seawater.

The immediate consequence of these two estimates is that the isotopic signatures of incoming and outgoing fluxes are equal. It results from equations III.3.5 and III.3.6 that, within error bars, the ocean appears to be in steady state with regard to Ca isotopes and concentrations for the last 19 Ma.

III.3.4.2.2 The Ca oceanic budget between 19 and 25 Ma

Previous studies have suggested that the ocean may not have always been in steady-state through time (Skulan et al., 1997; De La Rocha and DePaolo, 2000; Schmitt et al., 2003). Two explanations can be involved. Either the intensity or the isotopic signatures of the incoming and outgoing fluxes have changed.

An important consequence of present study is that the $\delta^{44}\text{Ca}$ values of both, the continental and the hydrothermal fluxes should remain rather constant within the analytical reproducibility of 0.2 ‰. On the other hand, the mean values of foraminifers, coccolithophorids and corals are, not significantly different (Table III.3.6). Based on the presently known Ca isotopic values one can assume that even if one species would have become dominant on the others through time, the $\delta^{44}\text{Ca}$ mean output value should not have significantly changed. Therefore, if parameters such as temperature, pH or salinity have no significant influence on the bulk oceanic Ca isotope fractionation, variation in the $\delta^{44}\text{Ca}$ signature of the ocean through time should then traduce variations in the intensity of the input and output fluxes rather than variations in their isotopic signature. Such an interpretation can help to explain the observed positive $\delta^{44}\text{Ca}$ excursion some 19 to 25 Ma ago (De La Rocha and DePaolo, 2000; Schmitt et al., 2003). During this period, major episodes of collisional tectonic events took place in Asia and the western Pacific, which implied rising sea level without seafloor expansion (Vail et al., 1977; Hays and Pitman, 1973). In contrast, warming of both surface and bottom seawaters occurred during this period (e.g. Savin et al., 1975). All these conditions may have led to increased biological carbonate precipitation. Thus, the intensity of the outgoing flux may have become preponderant on the incoming one leading to heavier oceanic $\delta^{44}\text{Ca}$ values. $\delta^{44}\text{Ca}$ would then become a good tracer to quantify the response time of the ocean to attain new steady-state conditions after perturbations of the intensity of the incoming or outgoing Ca fluxes.

III.3.5 Conclusion

Present study about Ca isotopes in natural waters was performed at different scales and allowed to constrain the $\delta^{44}\text{Ca}$ flux to the ocean and to discuss the Ca oceanic budget. It has mainly shown that:

1. $\delta^{44}\text{Ca}$ variations of natural waters are very limited. A maximal range of 1 ‰ was recorded in the Upper Rhine watershed. A variation of only 0.5 ‰ was observed at the mouth of major rivers, hydrothermal vents or rain waters.

2. Since no ^{40}Ca excess resulting from ^{40}K radioactive decrease is recorded, the small variation among measured $\delta^{44}\text{Ca}$ values represents mass dependent fractionation.

3. At the scale of the Aubure watershed, a correlation between $\delta^{44}\text{Ca}$ and the discharge rate was observed. It cannot simply be explained by rainwater admixture. It suggests that the $\delta^{44}\text{Ca}$ river flux changes due to the relative variations of the fluxes resulting from chemical alteration of rocks (without any fractionation) and from biologically fractionated soil solutions. For a high discharge rate, up to 80 % of the Ca originates from the superficial soil horizon. Therefore, Ca isotopes might be relevant tracers to quantify the impact of the plants and the biosphere on the river water chemistry.

4. At the larger scale of the upper Rhine valley or the world rivers, no $\delta^{44}\text{Ca}$ difference between waters draining silicates and carbonates has presently been detected. Moreover, the $\delta^{44}\text{Ca}$ mean value of eight world rivers analysed at their mouth and three hydrothermal vents are rather homogenous and close to each-other. As a consequence, the $\delta^{44}\text{Ca}$ value of the river flux of -1.1 ‰ should remain rather constant within the analytical reproducibility of 0.2 ‰ with time.

5. The present study finally confirms that the present-day ocean is in steady-state with regard to Ca isotopes and concentrations. If it was not the case in the past, unsteady-state periods should traduce variation in the intensity of the input and output fluxes rather than the variation in their isotopic signature. Ca isotopes are then potential tracers to quantify the response time of the ocean to reach new steady-state conditions after such a perturbation.

III.3.6 Annex

The Strengbach catchment bedrock is a base poor leucogranite (the Brezouard granite) aged 315 ± 7 Ma (Bonhomme, 1967). The apatite has the lowest $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the minerals from this catchment (Aubert et al., 2001) and is also the less enriched in K. It can therefore be supposed to be close to the origin of the ordinate axe of an isochrone described as follows:

$$\left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_t = \left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_0 + \frac{\lambda_\beta}{\lambda_\varepsilon + \lambda_\beta} \cdot \left(\frac{^{40}\text{K}}{^{44}\text{Ca}}\right)_t \cdot \left(e^{(\lambda_\beta + \lambda_\varepsilon)t} - 1\right)$$

with $\lambda_\varepsilon = 0.581 * 10^{-10} a^{-1}$ and $\lambda_\beta = 4.962 * 10^{-10} a^{-1}$ (Steiger and Jäger, 1977).

When considering a K/Ca ratio of plagioclase close to 1.17 (Deer et al., 1974) following value can be found.

Table III.3.7: $\delta^{44}\text{Ca}$ values of apatite and plagioclase minerals.

	$\delta^{44}\text{Ca}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ¹
Apatite	1.48 ± 0.10 ²	0.71612
Plagioclase	-1.48	0.74203

¹ Aubert et al. (2001) ² measured (Table III.3.1)

III.4 DETERMINATION DU TEMPS DE REPONSE DE $\delta^{44}\text{Ca}$ DE L'EAU DE MER SUITE A UNE PERTURBATION DU FLUX ENTRANT

Nous avons vu au cours des deux études précédentes portant sur le bilan océanique du Ca que le $\delta^{44}\text{Ca}$ de l'eau de mer varie au cours du temps. Il ressort de ces études que ces variations sont certainement liées à des perturbations des flux entrants et/ou sortants plutôt qu'à leurs signatures isotopiques. Ainsi, la décroissance de $\delta^{44}\text{Ca}$ observée entre 22 et 19 Ma, d'environ $0,5 \pm 0,2 \text{ ‰}$ a été interprétée comme une intensification du flux de Ca aux océans (c. f. paragraphe III.2.4.4). Cette perturbation implique une variation de la composition isotopique en Ca de l'eau de mer après un certain temps. Ce temps de réponse peut être déterminé à l'aide d'un modèle simple à un réservoir, identique dans son principe à celui schématisé dans la première partie (Figure I.4.9). Il est composé d'un flux entrant (rivières et hydrothermalisme), d'un réservoir (l'océan) et d'un flux sortant (la sédimentation). Son aspect mathématique général est présenté dans Albarède (1995).

Pour les concentrations, l'équation décrivant le bilan de masse s'écrit:

$$\frac{\tau_{Ca}}{\alpha_{Ca}} \cdot \frac{dC_{sw}}{dt} + C_{sw} = \frac{C_w}{\alpha_{Ca}} \quad (\text{d'après Albarède, 1995}) \quad (\text{III.4.1})$$

avec

- τ_{Ca} : temps de résidence du calcium dans l'océan
- τ_H : temps de résidence de la molécule d'eau dans l'océan
- $\alpha_{Ca} = \tau_H / \tau_{Ca}$
- C_{sw} : concentration moyenne en Ca de l'océan
- C_w : concentration moyenne en Ca du flux d'altération

Cette équation peut être résolue simplement si l'on fait l'hypothèse que la concentration C_w est brusquement modifiée à $t = 0$ et que $C_w = \text{constante}$ pour $t > 0$. Dans ce cas, on obtient:

$$C_{sw}(t) = C_{sw}(0) \cdot e^{-t/\tau_{Ca}} + \frac{C_w}{\alpha_{Ca}} (1 - e^{-t/\tau_{Ca}}) \quad (\text{III.4.2})$$

Si l'on considère à présent les rapports isotopiques, le taux relatif de changement des concentrations en Ca peut être exprimé en fonction du taux relatif de variation de $\delta^{44}\text{Ca}_{sw}$ comme suit:

$$\frac{dC_{sw}}{C_{sw} \cdot dt} = \frac{-1}{\tau Ca} - \frac{\delta^{44}Ca_{sw}/dt}{\delta^{44}Ca_{sw} - \delta^{44}Ca_w} \quad (\text{d'après Albarède, 1995}) \quad (\text{III.4.3})$$

En combinant les équations (III.4.2) et (III.4.3), il vient:

$$\frac{d\delta^{44}Ca_{sw}/dt}{\delta^{44}Ca_{sw} - \delta^{44}Ca_w} = \frac{-1}{\tau Ca} \left[1 + \frac{-C_{sw}(0) + \frac{C_w}{\alpha Ca}}{C_{sw}(0) + \frac{C_w}{\alpha Ca} (e^{t/\tau Ca} - 1)} \right] \quad (\text{III.4.4})$$

Et, en intégrant membre à membre pour t variant de 0 à T:

$$\delta^{44}Ca_{sw}(T) = \delta^{44}Ca_w \cdot \left[1 - \exp \left(\frac{-T}{\tau Ca} + \log \frac{\alpha Ca \cdot \frac{C_{sw}(0)}{C_w}}{1 + \left(\alpha Ca \cdot \frac{C_{sw}(0)}{C_w} - 1 \right) e^{-T/\tau Ca}} \right) \right] \quad (\text{III.4.5})$$

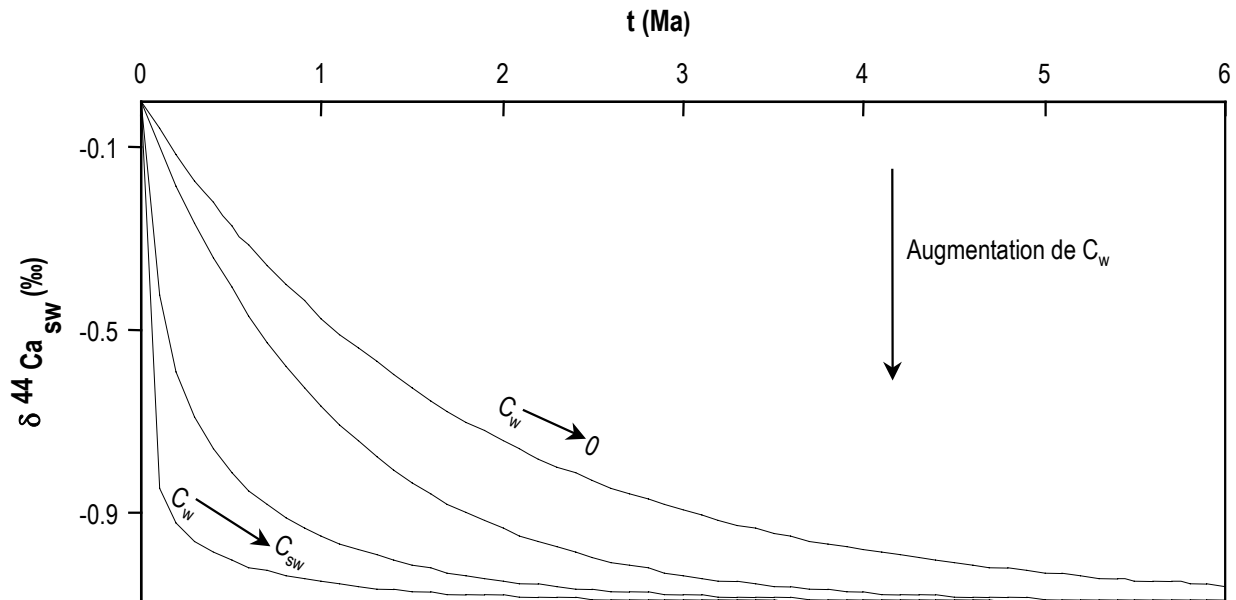


Figure III.4.1: Variation de $\delta^{44}Ca$ en fonction du temps, calculée pour différentes valeurs de C_w à partir de l'équation (III.4.5). Le temps de résidence du Ca dans l'océan est 1 Ma (Broecker and Peng, 1982). Le temps de résidence de l'eau est d'environ 3000 ans (Caron et al., 1995). $C_{sw}(0)$ a été pris égal à $4,14 \cdot 10^5 \mu g.l^{-1}$ (Albarède, 2001).

La variation de $\delta^{44}Ca_{sw}$ en fonction du temps est présentée Figure III.4.1 pour différentes valeurs de C_w . Le principal résultat de ce modèle est que, plus la valeur de la concentration C_w est proche de celle de l'eau de mer, plus le temps de réponse de la composition isotopique en Ca de l'eau de mer est rapide. Ainsi, d'après ce modèle, l'eau de mer met entre 100 000 ans et 1 Ma pour varier de $0,5 \pm 0,2 \text{ ‰}$, variation enregistrée entre 22 et 20 Ma. Excepté le cas extrême où la valeur de la concentration d'entrée est quasi nulle, on peut considérer que l'eau de mer a atteint un nouvel état stationnaire après 2 Ma, en prenant en compte la reproductibilité

analytique actuelle. Il reste à vérifier dans le futur si ce modèle n'est pas trop simpliste. S'il est applicable tel quel, le Ca pourrait devenir un bon traceur pour quantifier le temps de réponse de l'océan pour atteindre un nouvel état stationnaire après perturbation de l'intensité du flux entrant, à condition de réduire le pas d'analyse des échantillons sédimentaires marins (phosphates ou carbonates) à au moins 1 Ma.

III.5 CONCLUSION

Dans les deux études précédentes, nous nous sommes intéressés au bilan océanique du Ca. L'étude de plusieurs eaux naturelles a notamment permis de montrer que leur amplitude de variation en $\delta^{44}\text{Ca}$ était limitée à 1 ‰. De plus, à l'échelle locale de l'exutoire du bassin versant d'Aubure, la variation de $\delta^{44}\text{Ca}$ est à relier à celle des proportions d'eau provenant de l'altération chimique des roches et de solutions de sol fractionnées par la biologie. De même, quelle que soit l'échelle d'étude, les variations de $\delta^{44}\text{Ca}$ ne présentent aucune relation avec la lithologie ou avec le climat. Les compositions isotopiques en Ca des eaux de rivières et hydrothermales sont, de plus, relativement uniformes et leurs valeurs moyennes sont similaires. En conséquence, on peut s'attendre à ce que le $\delta^{44}\text{Ca}$ arrivant aux océans demeure relativement constant avec le temps et proche de $-1,1 \pm 0,2$ ‰. Cette valeur confirme que l'eau de mer actuelle est à l'état stationnaire par rapport au Ca.

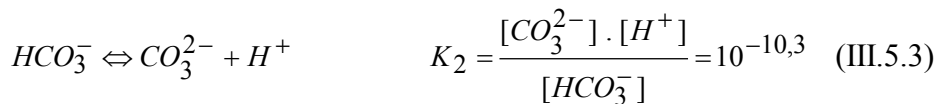
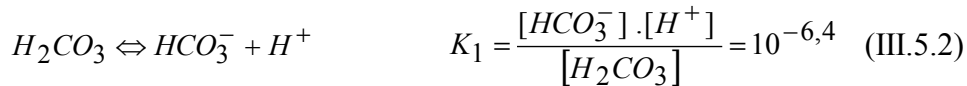
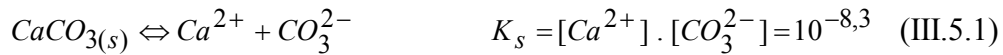
L'étude de phosphates marins datant du Miocène suggère, pour sa part, que cela n'a pas toujours été le cas par le passé. Les valeurs en $\delta^{44}\text{Ca}$ de ces phosphates reflètent en effet les paléo-variations de $\delta^{44}\text{Ca}$ de l'océan, mais contrairement au Sr, pas la composition de l'eau elle-même. Un fractionnement d'environ 1,1 ‰ entre l'eau de mer et les phosphates a notamment été mis en évidence au cours des derniers 19 Ma. Vers 22 Ma, une incursion de $\delta^{44}\text{Ca}$ vers des valeurs plus positives, à corrélérer avec une incursion similaire pour des carbonates marins (De La Rocha et DePaolo, 2000) suggère qu'à cette période l'eau de mer n'était pas à l'état stationnaire, en raison de variations de l'intensité des flux entrants et sortants et non en raison de la signature isotopique de ces flux. C'est ainsi qu'entre 20 et 24 Ma l'augmentation de $\delta^{44}\text{Ca}$ peut être expliquée par la variation des proportions des flux entrants et sortants.

D'importants phénomènes tectoniques avec la collision de l'Asie et du Pacifique ouest se produisent au début du Miocène, ce qui entraîne une augmentation du niveau de la mer (p. ex.

Vail et al., 1977). De plus, l'expansion des fonds océaniques a été négligeable à cette période, ce qui implique un volume constant des fonds océaniques (p. ex. Hays et Pitman, 1973). A ces phénomènes s'ajoute un réchauffement des eaux de surface et de profondeur (p. ex. Savin et al., 1975). Ceci entraîne une augmentation de formation des carbonates, d'où une augmentation de l'intensité du flux sortant. L'étude de carbonates marins permet par ailleurs de suggérer qu'au cours des derniers 80 Ma les flux entrants et sortants ont plusieurs fois variés en proportions (De La Rocha et DePaolo, 2000). En accord avec nos résultats, ces travaux permettent de proposer les explications suivantes:

- $\delta^{44}\text{Ca}$ élevé correspond à une augmentation du niveau de la mer, de la température et implique $F_{\text{sortant}} > F_{\text{entrant}}$
- $\delta^{44}\text{Ca}$ faible correspond à une diminution du niveau de la mer, de la température et implique $F_{\text{entrant}} > F_{\text{sortant}}$

Ces observations peuvent donner des informations sur les variations passées du cycle du carbone. En effet, on peut traduire en équations le système carbonaté comme suit, si l'on suppose que l'océan est maintenu à la saturation de la calcite (d'après Michard, 1989):



En recombinant ces différentes équations, il vient:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s \cdot 10^{-2pH}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} \cdot \frac{1}{P_{\text{CO}_2}} \quad (\text{III.5.5})$$

Les études récentes sur les isotopes du bore ont par ailleurs conclu qu'au cours des derniers 25 Ma le pH des océans était resté constant et égal à la valeur actuelle de 8,2 (Lemarchand et al., 2002). De ce fait, la concentration en Ca des océans varie de façon opposée à celle du dioxyde de carbone de l'atmosphère. Afin de reconstituer précisément ces variations, il convient d'effectuer un échantillonnage plus serré, inférieur au temps de résidence du calcium dans l'eau de mer.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude s'intègre aux nouveaux travaux sur les isotopes du calcium dans les processus de surface, après un désintérêt de près de vingt ans. Ces travaux portent notamment sur le bilan océanique du Ca, le bilan du Ca dans les organismes vivants et l'utilisation de ces isotopes en tant que paléothermomètres océaniques. La compréhension précise des processus à l'origine du fractionnement des isotopes du Ca n'en est toutefois qu'à ses débuts. Ce travail de doctorat s'est axé autour de deux directions d'étude. Dans un premier temps, un protocole analytique permettant de mesurer les isotopes du Ca par spectrométrie de masse à thermo-ionisation au Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg a été développé. Ce protocole de mesure a ensuite été appliqué à l'étude du bilan océanique présent et passé du Ca.

La mesure des isotopes du Ca par TIMS requiert au préalable de séparer l'élément Ca d'éléments tels que Mg, K, Sr, susceptibles de provoquer des interférences au cours de l'émission, par séparation chimique sur colonne échangeuse d'ions. Un fractionnement de 3 % par u.m.a est observé au cours de cette étape de purification chimique, les isotopes légers étant préférentiellement retenus par la résine. Afin d'éviter ce fractionnement, 100 % du pic du Ca sont collectés. La résine est par ailleurs régulièrement changée afin d'éviter tout problème de vieillissement et d'éventuels déplacements du pic du Ca. Une fois isolé, le Ca est déposé sur un filament simple de Ta et chargé dans le spectromètre. Au cours de l'étape d'ionisation, les isotopes légers sont cette fois préférentiellement émis. Afin de corriger les valeurs mesurées de ce fractionnement instrumental, un double spike ^{43}Ca - ^{48}Ca ainsi qu'une loi exponentielle ont été utilisés. La reproductibilité analytique externe de 0,2 sigma est par ailleurs du même ordre de grandeur que celle des autres laboratoires mesurant ces isotopes. Les résultats sont ensuite exprimés sous la notation de delta (δ).

Il n'existe à ce jour aucun accord entre les différents laboratoires mesurant les isotopes du Ca quant à la façon d'exprimer ce delta. De concert avec l'Institute of Geological Sciences de Berne et le Geomar de Kiel, nous suggérons de prendre en compte à la fois le rapport $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ et le rapport $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$. Ces deux rapports sont en effet susceptibles de fournir des informations complémentaires. Ainsi, le rapport $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ renseigne sur les processus de fractionnement, mais aussi sur un possible excès en ^{40}Ca provenant de la désintégration radioactive du ^{40}K . Le rapport $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ ne donne pour sa part que des informations sur les processus de fractionnement isotopique. L'expression des variations isotopiques en Ca sous la forme de delta requiert par ailleurs l'emploi d'un standard. Pour l'heure, aucun standard international proposé n'a été reconnu comme tel. En accord avec l'Institute of Geological Sciences de Berne et le Geomar de Kiel, nous proposons d'utiliser un standard carbonaté du NIST, le SRM 915a. L'eau

de mer constitue cependant le seul échantillon commun à la plupart des études antérieures portant sur les isotopes du Ca. Il est par ailleurs intéressant d'utiliser l'eau de mer comme standard pour les études paléo-océaniques. Des calibrations croisées entre les trois laboratoires européens ont en outre montré que, lorsque les rapports isotopiques mesurés sont normalisés par rapport à un standard commun, les valeurs en delta sont directement comparables entre elles, quel que soit le protocole de mesure. Le protocole de mesure développé dans ce travail a ensuite été appliqué à l'étude du bilan océanique présent et passé du Ca, le standard utilisé étant l'eau de mer.

Pour ce faire, différents types d'échantillons naturels, non encore abordés par le passé, tels que les phosphates marins, des eaux de pluies, de nappes, hydrothermales, une solution de sol et une apatite ont été étudiés. D'autres échantillons tels que foraminifères, plantes ou eaux de rivières et de fleuves ont également été mesurés. L'amplitude maximale de variation est de 0,6 ‰ par u.m.a entre une solution de sol et un échantillon de branche de hêtre. L'intensité de variation observée au cours de cette étude est similaire à celle d'autres travaux. L'amplitude est, pour sa part, la moitié de l'amplitude de variation maximale enregistrée à ce jour, ce qui suggère que l'amplitude de fractionnement des isotopes du Ca reste faible, comparable à celles du Cu ou du Tl. Ceci est à relier au fait que la différence relative de masse entre les isotopes du Ca n'est pas le seul paramètre qui influence le fractionnement isotopique. Le caractère ionique ou covalent des liaisons formées par l'élément étudié, le nombre de degrés d'oxydation sous lequel on le trouve dans la nature, de même que l'environnement cristallographique...sont également à prendre en compte. Il ressort aussi de la présente étude que l'ensemble des éléments étudiés est enrichi en isotope léger par rapport à l'eau de mer et que les plus fortes variations isotopiques sont liées aux phénomènes biologiques. Aucun excès en ^{40}Ca n'a en outre pu être mis en évidence avec la présente reproductibilité analytique. De ce fait, les variations mesurées sont à relier au fractionnement en masse.

La compréhension des mécanismes contrôlant la variation des isotopes du calcium dans les eaux continentales a par ailleurs permis de contraindre le flux de Ca arrivant aux océans. Pour ce faire, différentes échelles d'étude ont été considérées. Selon l'échelle envisagée, les conclusions diffèrent. Ainsi, à l'échelle locale du bassin versant d'Aubure, il existe une corrélation entre la composition isotopique en Ca et le débit de la rivière qui ne peut être expliquée simplement par une dilution avec de l'eau de pluie. Cette observation suggère que cette variation de composition est à relier aux proportions variables d'eau provenant de l'altération chimique de la roche (sans fractionnement) et des solutions de sol fractionnées par

la biologie. Pour un débit élevé, jusqu'à 80 % du Ca provient de l'horizon superficiel du sol. A l'échelle régionale du Rhin supérieur, ainsi qu'à l'échelle globale des grands fleuves, les variations en compositions isotopiques du Ca ne peuvent, pour leur part, être reliées ni à la lithologie du bassin versant étudié, ni à son climat. De plus, la variabilité des grands fleuves prélevés à leur embouchure est limitée (au maximum 0,5 ‰). De même, la composition isotopique des eaux hydrothermales est uniforme et leur valeur moyenne est similaire à celles des grands fleuves. La composition isotopique en Ca arrivant aux océans de - 1,1 ‰, déterminée dans ce travail, devrait donc rester constante avec le temps, en prenant en compte la reproductibilité analytique. En comparant cette valeur à celle de la signature isotopique du flux de sédimentation, davantage contraint par d'autres études, il ressort que l'océan actuel est à l'état stationnaire par rapport aux isotopes du Ca. Ceci n'a pas toujours été le cas par le passé, telle que le suggère l'étude de phosphates marins.

L'étude de la composition isotopique en Ca de 11 phosphates marins datant du Miocène et du Pléistocène, et provenant de différentes localisations géographiques, a permis de montrer que les variations de cette composition reflétaient la paléo-variation de l'eau de mer au cours du temps. La comparaison de la signature isotopique du Ca à celles de l'O et du Sr a en effet permis d'exclure la diagenèse et la température comme facteurs influençant la signature isotopique du Ca de ces phosphates. La comparaison de ces variations avec celles de carbonates marins, pour la même période de temps, antérieurement publiées par De La Rocha et DePaolo (2000), a également suggéré qu'elles reflétaient un phénomène global et non pas local. Contrairement aux isotopes du Sr, la composition isotopique en Ca des phosphates marins reflète la paléo-variation de l'eau de mer, mais pas directement sa valeur: il existe un biais d'environ 1,1 ‰ entre l'eau de mer actuelle et le phosphorite du Pléistocène. Ce biais peut correspondre à un fractionnement en masse cinétique fonction du minéral considéré se produisant au cours de sa précipitation à partir de l'eau de mer. La composition isotopique en Ca plutôt stable observée pour les phosphorites âgés entre 9 et 19 Ma suggère que l'eau de mer a été en état stationnaire par rapport au Ca durant cette période. Vers 22 Ma, une incursion de la signature isotopique vers des valeurs plus positives, suggère que cela n'était pas le cas à cette époque, en raison de variations de l'intensité des flux entrants et sortants et non en raison de la signature isotopique de ces flux.

En conclusion, cette étude a mis en avant le fort potentiel des isotopes du calcium pour quantifier le bilan océanique du Ca et comprendre les variations océaniques du Ca au cours du temps. A ce titre, si l'océan est maintenu à la saturation de la calcite et si le pH est tamponné,

alors les variations en Ca de l'océan sont à relier à celles de l'ion hydrogénocarbonate et donc au CO₂ atmosphérique. L'étude du bilan océanique du Ca peut donc permettre de remonter aux variations climatiques. Deux nouvelles applications des isotopes du Ca ont par ailleurs été proposées au cours de ce travail:

- Quantifier l'impact des plantes et de la biosphère sur le bilan en Ca des eaux de rivière et, peut être plus généralement, sur la chimie de ces eaux, paramètre peu contraint actuellement.
- Quantifier le temps de réponse des océans pour atteindre un nouvel état stationnaire, après une perturbation de l'intensité des flux de Ca entrants et sortants.

BIBLIOGRAPHIE

- Åberg G. (1995)**, The use of natural strontium isotopes as tracers in environmental studies, *Water, Air, Soil Pollut.* **79**, pp 309-322.
- Albarède (2001)**, La géochimie, Collection géosciences, Gordon and Breach science publishers, 190 p.
- Albarède F. (1995)**, Introduction to geochemical modeling, Cambridge University Press, 543p.
- Albarède F., Michard A., Minster J.F. and Michard G. (1981)**, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in hydrothermal waters and deposits from the East Pacific rise at 21°N, *Earth Planet. Sci. Lett.* **55**, pp 229-236.
- Alexander C.M.O'D., Taylor S., Delaney J.S., Ma P. and Herzog G.F. (2002)**, Mass-dependent fractionation of Mg, Si and Fe isotopes in five stony cosmic spherules, *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, pp 173-183.
- Alt J. C.** Hydrothermal fluxes at mid-ocean ridges and on ridge flanks, *submitted to Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Special issue on seafloor hydrothermal systems.*
- Artemov Y. M., Knorre K.G., Strizkov V.P. and Ustinov V.I. (1966)**, $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotopic ratios in some calcareous rocks, *Geochemistry (USSR) (English Transl.)* **3**, pp 1082-1086.
- Atteia O. (1992)**, Rôle du sol dans le transfert des éléments traces en solution. Application à l'étude de quelques écosystèmes d'altitude, Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 251 p.
- Aubert D., Stille P. and Probst A (2001)**, REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence, *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, pp 387-406.
- Aubert D., Probst A., Stille P. and Viville D. (2002a)**, Evidence of hydrological control of Sr behaviour in streamwater (Strengbach catchment, Vosges mountains, France), *Appl. Geochem.* **17**, pp 285-300.

- Aubert D., Stille P., Gauthier-Lafaye F., Probst A., Pourcelot L. and Del Nero M. (2002b)**, Characterisation and migration of atmospheric REE in soil profiles and surface waters, *Geochim. Cosmochim. Acta* **66** (19), pp 3339-3350.
- Backus M.M., Pinson W.H., Herzog L.F. and Hurley P.M. (1964)**, Calcium isotope ratios in the Homestead and Pasamonte meteorites and a Devonian limestone, *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, pp 735-742.
- Barth S. (1993)**, Boron isotope variations in nature: a synthesis, *Geol. Rundsch.* **82**, pp 640-651.
- Beard B.L. and Johson C.M. (1999)**, High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials, *Geochim. Cosmochim. Acta* **63** (11/12), pp 1653-1660.
- Belashchenko D.K. and Ostrovski O.I. (2001)**, Molecular dynamics simulation of oxides with ionic-covalent bonds, *Thermochimica Acta* **372** (1-2), pp 143-152.
- Berner R.A. (1995)**, Chemical weathering and its effect on atmospheric CO₂ and climate, *Rev. Mineral* **31**, pp 565-583.
- Berner E.K. and Berner R.A. (1995)**, Global environment: water, air and geochemical cycles. Prentice Hall.
- Berner E.K. and Berner R.A. (1987)**, The global water cycle, *Prentice Hall*.
- Berner R.A. (1991)**, A model for atmospheric CO₂ over Phanerozoic time, *Am. J. Sci.* **291**, pp 339-376.
- Berner R.A., Lasaga A.C. and Garrels R.M (1983)**, The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years, *Amer. J. Sci.* **283**, pp 641-683.
- Bigeleisen J. (1955)**, Statistical mechanics of isotopic systems with small quantum corrections. I. General considerations and the rule of the geometric mean, *J. Chem. Phys.* **23**, pp 2264-2267.
- Birck J.-L. (1986)**, Precision K-Rb-Sr isotopic analysis: Application to Rb-Sr chronology, *Chem. Geol.* **56**, pp 73-83.

- Blake R.E., O'Neil J.R. and Garcia G.A. (1997)**, Oxygen isotope systematics of biologically mediated reactions of phosphate: I. Microbial degradation of organophosphorus compounds, *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, pp 4411-4422.
- Blum J.D., Erel Y. and Brown K. (1994)**, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of Sierra Nevada stream waters: Implications for relative mineral weathering rates, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, pp 5019-5025.
- Böhm F., Eisenhauer A., Gussone N., Heuser A., Haase-Schramm A. and Dietzel M (2002)**, Fractionation of $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ between aragonite and calcite, 12th Annual VM Goldschmidt Conference, 18-23 August 2002, Davos, Switzerland, A87 (abstr.).
- Bonhomme M. (1967)**, Ages radiométriques de quelques granites des Vosges moyennes, *Bull. Carte géol. Als. Lorr.* **20**, pp 101-106.
- Brass G.W. (1976)**, The variation of the marine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio during Phanerozoic time: interpretation using a flux model, *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, pp 721-730.
- Broecker W.S. and Peng T.-H. (1982)**, Tracers in the Sea. Eldigo Press New York, 690 p.
- Bühl D., Neuser R.D., Richter D.K., Riedel D., Roberts B., Strauss H. and Veizer J. (1991)**, Nature and nurture: environmental isotope story of the river Rhine, *Naturwissenschaften* **78**, pp 337-346.
- Cameron A.G.W. (1979)**, The neutron-rich silicon-burning and equilibrium processes of nucleosynthesis, *Astrophys. J. (Lett.)* **230**, L53-L57.
- Caron J.M., Gauthier A., Schaaf A., Ulysse J. and Wozniak J. (1995)**, Comprendre et enseigner la planète Terre, éditions Ophrys, 271p.
- Chabaux F., Riotte J., Clauer N. and France-Lanord Ch. (2001)**, Isotopic tracing of the dissolved U fluxes in Himalayan rivers: implications for the U oceanic budget, *Geochim. Cosmochim. Acta* **65** (19), pp 3201-3217.
- Chacko T., Cole D.R. and Horita J. (2001)**, Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geologic systems, In: Stable isotope geochemistry, Eds. Valley J.W., Cole D.R., *Reviews in mineralogy and geochemistry* **43**, pp 1-61.

- Chan L.H., Leeman W.P. and You C.-F. (1999)**, Lithium isotopic composition of Central American volcanic arc lavas: implications for modification of subarc mantle by slab-derived fluids, *Chem. Geol.* **160**, pp 255-280.
- Charlou J.L., Fouquet Y., Donval J.P., Auzende J.M., Jean-Baptiste P., Stievenard M. and Michels S. (1996)**, Mineral and gas chemistry of hydrothermal fluids on an ultrafast spreading ridge: East Pacific Rise, 17° to 19°S (Naudur cruise, 1993) - phase separation processes controlled by volcanic and tectonic activity, *J. Geophys. Res.* **101**, pp 15899-15919.
- Chaussidon M. and Robert F. (1998)**, $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ and $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ variations in chondrules from the Semarkona unequilibrated chondrite, *Earth Planet. Sci. Lett.* **164**, pp 577-589.
- Coleman M.L. (1971)**, Potassium-calcium dates from pegmatic micas, *Earth Planet. Sci. Lett.* **12**, pp 399-405.
- Compton J.S., Hodell D.A., Garrido J.R. and Mallinson D.J. (1993)**, Origin and age of phosphorite from the south-central Florida Platform: Relation of phosphogenesis to sea-level fluctuations and $\delta^{13}\text{C}$ excursions. *Geochem. Cosmochim. Acta* **57**, pp 131-146.
- Corless J.T. (1968)**, Observations on the isotopic geochemistry of calcium, *Earth Planet. Sci. Lett* **4**, pp 475-478.
- Crowson R.A., Showers W.J., Wright E.K. and Hoering T.C. (1991)**, Preparation of phosphate samples for oxygen isotope analysis, *Anal. Chem.* **63**, 2397-2400.
- Davis A.M., Hashimoto A., Clayton R.N. and Mayeda T.K. (1990)**, Isotope mass fractionation during evaporation of Mg_2SiO_4 , *Nature* **347**, pp 655-658.
- De La Rocha C.L. and DePaolo D.J. (2000)**, Isotopic evidence for variations in the marine calcium cycle over the Cenozoic, *Science* **289**, 1176-1178.
- De La Rocha C.L., Brzezinski M.A. and DeNiro M.J. (2000)**, A first look at the distribution of the stable isotopes of silicon in natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta* **64** (14), pp 2467-2477.

- De La Rocha C.L., Brzezinski M.A. and DeNiro M.J. (1997)**, Fractionation of silicon isotopes by marine diatoms during biogenic silica formation, *Geochim. Cosmochim. Acta* **61** (23), pp 5051-5056.
- DePaolo D.J. and Finger K.L. (1991)**, High resolution strontium isotope stratigraphy and biostratigraphy of the Miocene Monterey formation, central California. *Geol. Soc. of Amer. Bull.* **103**, pp 112-124.
- Deer W.A., Howie R.A. and Zussman J. (1974)**, An introduction to the rock forming minerals, *Longman group limited London*, 528 p.
- Derry L.A. and France-Lanord Ch. (1996)**, Neogene Himalayan weathering history and river $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ impact on the marine Sr record, *Earth Planet. Sci. Lett* **142**, pp 59-74.
- Deyhle A., MacDougall D., Macisaac C. and Paytan A. (2002)**, Temperature dependence of Ca isotope fractionation in marine carbonates, 12th Annual VM Goldschmidt Conference, 18-23 August 2002, Davos, Switzerland, A181 (abstr.).
- De Villiers S. (1998)**, Excess dissolved Ca in the deep ocean: a hydrothermal hypothesis, *Earth Planet. Sci. Lett.* **164** (3-4), pp 627-641.
- Douville E., Charlou J.L., Oelkers E.H., Bienvenu P., Jove Colon C.F., Donval J.P., Fouquet Y., Prieur D. and Appriou P. (2002)**, The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic ridge hydrothermal fluids, *Chem. Geol.* **184**, pp 37-48.
- Ebelmen J.J. (1845)**, Sur les produits de la décomposition des espèces minérales de la famille des silicates, *Ann. Min.* **7**, pp 3-66.
- Edmond J.M., Palmer M.R., Measures C.I., Brown E.T. and Huh Y. (1996)**, Fluvial geochemistry of the eastern slope of the northeastern Andes and its foredeep in the drainage of the Orinoco in Colombia and Venezuela, *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, pp 2949-2976.
- Edmond J.M., Measures C., Mc Duff R.E., Chan L.H., Collier R., Grant B., Gordon L.I. and Corliss J.B. (1979)**, Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: the Galapagos data, *Earth Planet. Sci. Lett.* **46**, pp 1-18.

- Eikenberg J., Tricca A., Vezzu G., Stille P., Bajo S., Ruethi M. (2001)**, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope relationship for determining interactions between ground and river water in the upper Rhine valley, *J. Envir. Radioactivity* **54** (1), pp 133-162.
- Elderfield H. and Schultz A. (1996)**, Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **24**, pp 191-224.
- Faure G. (1986)**, The K-Ca method of dating, In: Principles of isotope geology, second edition, John Wiley and Sons, New York, pp 275-281.
- Ferris F.G., Wiese R.G. and Fyfe W.S. (1994)**, Precipitation of carbonate minerals by microorganisms: implications for silicate weathering and the global carbon dioxide budget, *Geomicrobio. J.* **12**, 1-13.
- Fiedler R (1995)**, Total evaporation measurements: experience with multi-collector instruments and a thermal ionization quadrupole mass spectrometer, *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **146/147**, pp 91-97.
- Fietzke J., Eisenhauer A., Liebetrau V., Bock B., Gussone N., Nögler T.F., Dietzel M., Spero H., Bijma J. and Dullo C. (2003)**, A new method for $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ determination using cool plasma MC-ICP-MS, *Geophysical Research Abstracts* **5**, p. 11280.
- Fletcher I.R., McNaughton N.J., Pidgeon R.T. and Rosman K.J.R. (1997a)**, Sequential closure of K-Ca and Rb-Sr isotopic systems in Archaean micas, *Chem. Geol.* **138**, pp 289-301.
- Fletcher I.R., Maggi A.L., Rosman K.J.R. and McNaughton N.J. (1997b)**, Isotopic abundance measurements of K and Ca using a wide-dispersion multi-collector mass spectrometer and low-fractionation ionisation techniques, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **163**, pp 1-17.
- Frakes L.A., Francis J.E. and Syktus J.I. (1992)**, Climate modes of the Phanerozoic. Cambridge University Press.
- Frakes L.A. (1979)**, Climate change throughout geologic times. Elsevier.

- Gäbler H.-E. and Bahr A. (1999)**, Boron isotope ratio measurements with a double-focusing magnetic sector ICP mass spectrometer for tracing anthropogenic input into surface and ground water, *Chem. Geol.* **156**, pp 323-330.
- Gaillardet J., Dupré B., Louvat P. and Allègre C.J. (1999)**, Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers, *Chem. Geol.* **159**, pp 3-30.
- Galer S.J.G. (1999)**, Optimal double and triple spiking for high precision lead isotopic measurement. *Chem. Geol.* **157**, pp 255-274.
- Galy A., Bar-Matthews M., Halicz L; and O'Nions R.K. (2002)**, Mg isotopic composition of carbonate: insight from speleotherm formation, *Earth Planet. Sci. Lett.* **201**, pp 105-115.
- Galy A. (1999)**, Etude géochimique de l'érosion actuelle de la chaîne himalayenne, *Thèse de l'INPL*, Nancy, 464 p.
- Glueckauf E. (1958)**, Theory of chromatography, XI, Enrichment of isotopes by chromatography, *Trans. Faraday Soc.* **54**, pp 1203-1205.
- Glueckauf E. (1955)**, Theory of chromatography, IX, Theoretical plate concept in column separations, *Trans. Faraday Soc.* **51**, pp 34-44.
- Gordeev V.V., Martin J.M., Sidorov I.S. and Sidorova M.V. (1996)**, A reassessment of the Eurasian river input of water, sediment, major elements and nutrients to the Arctic ocean, *Amer. J. Sci.* **296**, pp 664-691.
- Graustein W.C. (1989)**, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios measure the sources and flow of strontium in terrestrial ecosystems, In: *Stables isotopes in ecological research*, New York, pp 491-512.
- Grossman L. (1972)**, Condensation in the primitive solar nebula, *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, pp 597-619.
- Gussone N., Eisenhauer A., Heuser A., Dietzel M., Bock B., Böhm F., Spero H.J, Lea D.W; and Nägler T. (2003)**, Model for kinetic effects on calcium isotope fractionation ($\delta^{44}\text{Ca}$) in inorganic aragonite and cultured planktonic foraminifera, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67** (7), pp 1375-1382.

- Gussone N., Eisenhauer A., Haug G., Tiedemann R., Müller A., Heuser A., Bock, B and Nögler T.F. (2002)**, $\delta^{44}\text{Ca}$, $\delta^{18}\text{O}$ and Mg/Ca ratios reveal sea surface temperature (SST) and sea surface salinity (SSS) variations during the emergence of the central american isthmus, 12th Annual VM Goldschmidt Conference, 18-23 August 2002, Davos, Switzerland, A2800 (abstr.).
- Habfast K. (1998)**, Fractionation correction and multiple collectors in thermal ionization isotope ratio mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.* **176**, pp 133-148.
- Halicz L., Galy A., Belshaw N.S. and O'Nions R.K. (1999)**, High-precision measurement of calcium isotopes in carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), *J. Anal. Atom. Spectr.* **14**, pp 1835-1838.
- Hamelin B., Manhès G., Albarède F. and Allègre C.J. (1984)**, Precise lead isotope measurements by the double spike technique: a reconsideration, *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, pp 173-182.
- Hart S. R. and Zindler A. (1988)**, Isotope fractionation laws: a test using calcium, *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* **89**, pp 287-301.
- Hart R. (1973)**, Chemical exchange between seawater and deep ocean basalts, *Earth Planet. Sci. Lett.* **9**, pp 269-279.
- Hays J.D. and Pitman W.C. (1973)**, III Lithospheric plate motion, sea-level changes and climatic and ecological consequences, *Nature* **246**, pp 18-22.
- Heumann K.G., Klöppel H. and Sigl G. (1982)**, Inversion der Calcium-Isotopenseparation an einem Ionenaustaucher durch Veränderung der LiCl-Elektrolytkonzentration, *Z. Naturforsch.* **37b**, pp 786-787.
- Heumann K.G. and Klöpfel H. (1981)**, Calciumisotopienseparation und Bestimmung der Reaktions-enthalpie beim Isotopenaustausch an einem stark sauren Kationenaustauscher, *Z. anorg. Allg. Chem.* **472**, pp 83-88.
- Heumann K.G. and Schiefer H.-P. (1981)**, Calciumisotopenseparation mit Kryptanden als Komplexbildner, *Z. Naturforsch.* **36b**, pp 566-570.

- Heumann K.G. and Schiefer H.-P. (1980)**, Calcium isotope separation on an exchange resin having cryptand anchor groups, *Angewandte Chemie* **19** (5), pp 406-407.
- Heumann K.G. and Klöpfel H. (1979)**, Abhängigkeit der Calcium-Isotopenseparation bei der Ionenaustauschchromatographie von der HNO₃-Elutionsmittelkonzentration, *Z. Naturforsch.* **34b**, pp 1044-1045.
- Heumann K.G., Kubasek E., Schwabenbauer W. and Stadler I. (1979)**, Analytisches Verfahren zur K/Ca-altersbetimmung geologischer Proben, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **297**, pp 35-43.
- Heumann K.G., Schwabenbauer W., Stadler I. and Kubasek E. (1977a)**, K/Ca altersbestimmungen an Kalifelspäten, *Z. Naturforsch.* **32a**, pp 1333-1334.
- Heumann K.G., Kubasek E. and Schwabenbauer W. (1977b)**, Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse geringer Calciumkonzentrationen in Mineralien, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **287**, pp 121-127.
- Heumann K.G. and Luecke W. (1973)**, Calcium isotope ratios in natural carbonate rocks, *Earth Planet. Sci. Lett.* **20**, pp 341-346.
- Heumann K.G. (1972)**, Calciumisotopieeffekte beim Ionenaustausch an Dowex A1, *Z. Naturforsch.*, **27b** (5), pp 492-497.
- Heumann K.G. and Lieser K.H. (1972)**, Untersuchung von Isotopenfeinvariationen des Calciums in der Natur an rezenten Carbonaten und Sulfaten, *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, pp 1463-1471.
- Heuser A., Eisenhauer A., Gussone N., Bock B., Hansen B. T., Nägler T. F. (2002)**, Measurements of calcium isotopes ($\delta^{44}\text{Ca}$) using a multicollector TIMS technique. *Int. J. Mass Spectr.* **220**, 385-397.
- Heuser A., Eisenhauer A., Pearson P.N., Gussone N., Bock B., Böhm F. and Nägler T.F. (2001)**, Comparison of $\delta^{44}\text{Ca}$ records of foraminifers from the Indian ocean and the western equatorial Pacific ocean, *Eos. Trans. AGU* **82** (47), Fall Meet. Suppl. #OS31C-0451 (abstr.).

- Hiatt E.E. and Budd D.A. (2001)**, Sedimentary phosphate formation in warm shallow waters: new insights into the palaeoceanography of the Permian phosphoria sea from analysis of phosphate oxygen isotopes. *Sedim. Geol.* **145** (1-2), pp 119-133.
- Hippler D., Schmitt A. D, Gussone N., Heuser A., Stille P., Eisenhauer A. and Nägler Th. F. (2003)**, Calcium isotopic composition of various reference materials and seawater, *Geostandard Newsletter* **27** (1), pp 13-19.
- Hippler D., Nägler T.F. and Eisenhauer A. (2003)**, A 150 kyr record of sea surface temperature changes in tropical Atlantic based on the Ca isotopic composition in planktonic foraminifera *G. sacculifer*, *Geophysical Research Abstracts* **5**, p. 2208.
- Hippler D., Gussone N., Darling K., Eisenhauer A., Nägler T. (2002)**, $\delta^{44}\text{Ca}$ in *N. Pachy* (left): a new SST-proxy in polar regions, 12th Annual VM Goldschmidt Conference, 18-23 August 2002, Davos, Switzerland, A331 (abstr.).
- Hirt B. and Epstein S. (1964)**, A search for isotopic variations in some terrestrial and meteoritic calcium, *Trans. Am. Geophys. Union* **45**, p 113.
- Hodell P.J., Mueller P.A. and Garrido J.R. (1991)**, Variations in the strontium isotopic compositions of seawater during the Neogene, *Geology* **19**, pp 24-27.
- Hoefs J. (1987)**, Stable isotope geochemistry, Springer Verlag, 241 p.
- Hofmann A. (1971)**, Fractionation corrections for mixed isotope spikes of Sr, K and Pb, *Earth Planet. Sc. Lett* **10**, pp 397-402.
- <http://www.cnrs.fr/dossiers/dosclim/questcli/suite/VariaRep.htm#glacia>
- Huh Y., Chan L.-H. and Edmond J.M (2001)**, Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco river, *Earth Planet. Sc. Lett.* **194** (1-2), pp 189-199.
- Huh Y., Tsoi M.-Y., Zaitsev A. and Edmond J.M. (1998a)**, The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia: I. Tributaries of the Lena river draining the sedimentary platform of the siberian craton, *Geochim. Cosmochim. Acta* **62** (10), pp 1657-1676.
- Huh Y., Panteleyev G., Babich D., Zaitsev A. and Edmond J.M. (1998b)**, The fluvial geochemistry of the rivers of eastern Siberia: II. Tributaries of the Lena, Omoloy, Yana,

- Indigirka, Kolyma, and Anadyr draining the collisional/accretionary zone of the Verkhojansk and Cherskiy ranges, *Geochim. Cosmochim. Acta* **62** (12), pp 2053-2075.
- Huh Y., Chan L.-H., Zhang L. and Edmond J.M. (1998c)**, Lithium and its isotopes in major world rivers: Implications for weathering and the oceanic budget, *Geochim. Cosmochim. Acta* **62** (12), pp 2039-2051.
- Humphris S.E. and Thompson G. (1978)**, Hydrothermal alteration of oceanic basalts by sea water, *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, pp 107-125.
- Immenhauser A., Nägler T., Steuber T. and Hippler D. (2002)**, Seasonal variations in a "greenhouse" Earth: Cretaceous coastal sea-surface temperatures inferred from $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, Mg/Ca and $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratios, 12th Annual VM Goldschmidt Conference, 18-23 August 2002, Davos, Switzerland, A350 (abstr.).
- Ireland T.R. (1990)**, Presolar isotopic and chemical signatures in hibonite-bearing refractory inclusions from the Murchinson carbonaceous chondrite, *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, pp 3219-3237.
- IUPAC (1998)**, Subcommittee for Isotopic Abundance Measurements, *Pure and Applied Chemistry* **70**, p. 217
- Jacobs E., Weissert H., Shields G. and Stille P. (1996)**, The Monterey event in the Mediterranean: a record from shelf sediments of Malta, *Paleoceanography* **11** (6), pp 717-728.
- Jambon A. (1980)**, Isotopic fractionation: kinetic model for crystals growing from magmatic melts, *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, pp 1373-1380.
- Jarvis I., Burnett W.C., Nathan Y., Almbaydin F.S.M., Attia A.K.M., Castro L.N., Flicoteaux R., Himly M.E., Husain V., Qutawnah A.A., Serjani A., Zanin Y.N. (1994)**, Phosphorite geochemistry: state-of-the-art and environmental concerns. In: Concepts and controversies in Phosphogenesis (Eds K.B. Föllmi). *Eclogae Geol. Helv.* **87/3**, pp 643-700.
- Jungck M.H.A., Shimamura T. and Lugmair G.W. (1984)**, Ca isotope variations in Allende, *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, pp 2651-2658.

- Karim A. and Veizer J. (2000)**, Weathering processes in the Indus river basin: implications from riverine carbon, sulfur, oxygen and strontium isotopes, *Chem. Geol.* **170**, pp 153-177.
- Karim A. (1999)**, Hydrochemistry and isotope systematics of the Indus river basin, *PhD thesis*, University of Ottawa.
- Kastner M., Garrison R.E., Kolodny Y., Reimers C.E. and Shemesh A. (1990)**, Coupled changes of oxygen isotopes in PO_4^{3-} and CO_3^{2-} in apatite, with emphasis on the Monterey formation California. In: Phosphate deposits of the world, Vol. 3: Neogene to modern phosphorites, Eds. Burnette W.C., Riggs S.R., IGCP Project N° 156, Cambridge University Press, New York, pp. 312-324.
- Kawai Y., Nomura M., Fujii Y. and Tatsuya S. (1999)**, Calcium ion generation from calcium iodide by surface ionisation in mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.* **193** (1), pp 29-34.
- Kawano H., Matsui S. and Zhu Y. (1997)**, General applicability of our empirical formulae expressing the threshold temperature range for dissociative positive ionization of halide molecules on heated metal surfaces, *Applied Surface Science* **108**, pp 113-119.
- Krishnaswami S., Trivedi J.R., Sarin M.M., Ramesh R. and Sharma K.K. (1992)**, Strontium isotopes and rubidium in the Ganga-Brahmapoutra river system: weathering in the Himalaya, fluxes to the Bay of Bengal and contribution to the evolution of oceanic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, *Earth Planet. Sci. Lett.* **109**, pp 243-253.
- Kyser T. K. (1987)**, Equilibrium fractionation factors for stable isotopes, In: Stable isotope geochemistry of low temperature fluids **13**, Eds: Kyser T.K., Mineralogical association of Canada, pp 1-84.
- Lasaga A., Berner R.A. and Garrels R.M. (1985)**, An improved geochemical model of atmospheric CO_2 fluctuations over the past 100 million years, in Sundquist, E.T. and Broecker W.S. eds, The carbon cycle and atmospheric CO_2 - Natural variations Archean to present, *Am. Geoph. Union Monograph* **32**, pp 397-411.
- Lécuyer C., Grandjean P., Reynard B., Albarède F. and Telouk P. (2002)**, $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ analysis of geological materials by ICP-MS Plasma 54: Application to the boron fractionation between brachiopod calcite and seawater, *Chem. Geol.* **186**, pp 45-55.

- Lee T. (1988)**, Implications of isotopic anomalies for nucleosynthesis, In: Meteorites and the early solar system (eds. Kerridge J.F. and Matthews M.S.), *Univ. Arizona Press*, pp 1063-1089.
- Lee T., Russell W.A. and Wasserburg G.J. (1979)**, Ca isotopic anomalies and the lack of ^{26}Al in an unusual Allende inclusion, *Astrophys. J. (Lett.)* **228**, L93-L98.
- Lee T., Russell W.A. and Wasserburg G.J. (1978)**, Ca isotopic anomalies in the Allende meteorite, *Astrophys. J. (Lett.)* **220**, L21-L25.
- Lee D.A. and Begun G.M. (1958)**, The enrichment of lithium isotopes by ion-exchange chromatography - I. The influence of the degree of crosslinking on the separation factor, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, pp 2332-2335.
- Lemarchand D., Gaillardet J., Lewin E. and Allègre C. J. (2002)**, Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic, *Chem. Geol.* **190**, pp 123-140.
- Letolle R. (1968)**, Sur la composition isotopique du calcium des échantillons naturels, *Earth Planet. Sci. Lett.* **5**, pp 207-208.
- Longinelli A. and Nuti S. (1973)**, Revised phosphate-water isotopic temperature scale, *Earth Planet. Sci. Lett.* **19**, pp 373-376.
- MacKenzie F.T., Ver L.M., Sabine C., Lane M., Lerman A. (1993)**, C, N, P, S biogeochemical cycles and modeling of global change, In: Wollast R., Mac Kenzie F.T., Chou L. (EDS), Interactions of C, N, P, S, Biogeochemical cycles and global change, *NATO-ASI Ser I 4*, pp 1-61.
- Mallinson D.J., Compton J.S., Snyder S.W. and Hodell D.A. (1994)**, Strontium isotopes and Miocene sequence stratigraphy across the northeast Florida platform. *J. of Sed. Res.* **64**, pp 392-407.
- Maréchal C.N., Télouk P. and Albarède F. (1999)**, Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry, *Chem. Geol.* **156**, pp 251-273.

- Marshall B.D. and DePaolo D.J. (1989)**, Calcium isotopes in igneous rocks and the origin of granite, *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, pp 917-922.
- Marshall B.D., Woodard H.H. and DePaolo D.J. (1986)**, K-Ca-Ar sytematics of authigenic sanidine from Wakau, Wisconsin, and the diffusivity of argon, *Geology* **14**, pp 936-938.
- Marshall B.D. and DePaolo D.J. (1982)**, Precise age determinations and petrogenetic studies using the K-Ca method, *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, pp 2537-2545.
- Martinson D.G., Pisias N.G., Hays J.D., Imbrie J., Moore T.C.J. and Shackleton N.J. (1987)**, Age dating and the orbital theory of the ice ages: Development of a high-resolution 0 to 300000-year chronostratigraphy, *Quat. Res.* **27**, pp 1-29.
- McArthur J.M., Sahami A.R., Thirwall M., Hamilton P.J. and Osborn A.O. (1990)**, Dating phosphogenesis with Sr isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, pp 1343-1351.
- McCrea J.M. (1950)**, On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale, *J. Chem. Phys.* **18**, pp 849-857.
- Meshcheryakov R.P. and Stolbov M.Y. (1967)**, Measurement of the isotopic composition of calcium in natural materials, *Geochemistry (USSR) (English Transl.)* **4**, pp 1001-1003.
- Meybeck M. (1986)**, Composition des ruisseaux non pollués de France, *Sci. Geol. Bull.* **39**, pp 3-77.
- Michard G. (1989)**, Equilibres chimiques dans les eaux naturelles, Editions Publisud, 357 p.
- Miller K.G., Faibanks R.G. and Mountain G.S. (1987)**, Tertiary oxygen isotope synthesis, sea level history and continental margin erosion. *Paleoceanography* **1**, pp 1-20.
- Miller Y. M., Ustinov V.I., Artemov Y. M. and Kazakov G.A. (1966)**, Mass spectrometric determination of calcium isotope variations, *Geochem. Intern.* **3**, p. 929.
- Milliman J.D. and Droxler A.W. (1996)**, Neritic and pelagic carbonate sedimentation in the marine environment: ignorance is not bliss, *Geol. Rundsch.* **85**, pp 496-504.
- Milliman J.D. (1993)**, Production and accumulation of calcium carbonate in the ocean: budget of a non steady-state, *Global Biogeochem. cycles* **7** (4), pp 927-957.

- Ming-hui H., Stallard R.F. and Edmond J.M. (1982)**, Major ion chemistry of some large Chinese rivers, *Nature* **298**, pp 550-553.
- Möller P. and Papendorff H. (1971)**, Fractionation of calcium isotopes in carbonate precipitates, *Earth Planet. Sci. Lett.* **11**, pp 192-194.
- Nägler T.F. and Eisenhauer A. (2000)**, $\delta^{44}\text{Ca}$ -Temperature calibration on fossil and cultured *G. Sacculifer*: a new proxy for the reconstruction of paleo surface temperature (SST) fluctuations, Goldschmidt 2000, *Journal of Conference abstracts* **5** (2), p. 736.
- Nägler T.F. and Villa I.M. (2000)**, In pursuit of the ^{40}K branching ratios: K-Ca and ^{39}Ar - ^{40}Ar dating of gem silicates, *Chem. Geol.* **169**, pp 5-16.
- Nägler T.F., Eisenhauer A., Müller A., Hemleben C. and Kramers J. (2000)**, The $\delta^{44}\text{Ca}$ -temperature calibration on fossil and cultured *Globigerinoides sacculifer*: new tool for reconstruction of past sea surface temperatures, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **1**(2000GC000091).
- Nelson D.R. and McCulloch M.T. (1989)**, Petrogenic applications of the ^{40}K - ^{40}Ca radiogenic decay scheme - A reconnaissance study, *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)* **79**, pp 275-293.
- Nelson B.K., DeNiro M.J., Schoeninger M.J. and DePaolo D.J. (1986)**, Effects of diagenesis on strontium, carbon, nitrogen and oxygen concentrations and isotopic composition of bone, *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, pp 1941-1949.
- Niederer F.R. and Papanastassiou D.A. (1984)**, Ca isotopes in refractory inclusions, *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, pp 1279-1293.
- Niederer F.R., Papanastassiou D.A. and Wasserburg G.J. (1981)**, The isotopic composition of titanium in the Allende and Leoville meteorites, *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, pp 1017-1031.
- Niederer F.R., Papanastassiou D.A. and Wasserburg G.J. (1980)**, Endemic isotopic anomalies in titanium, *Astrophys. J. (Lett.)* **240**, L73-L77.
- Niederer F.R. and Papanastassiou D.A. (1979)**, Ca isotopes in Allende and Leoville inclusions, *Lunar Planet. Sci. X*, pp 913-915.

- Nürnberg D., Müller A. and Schneider R.R. (2000)**, Paleosea surface temperature calculations in the equatorial east Atlantic from Mg/Ca ratios in planktic foraminifera: A comparison to sea surface temperature estimates from UK'37, oxygen isotopes, and foraminiferal transfer function, *Paleoceanography* **15** (1), pp 124-134.
- O'Neil J.R., Roe L.J., Reinhard E. and Blake R.E. (1994)**, A rapid and precise method of oxygen isotope analysis of biogenic phosphate. *Israel J. Earth Sci.* **43**, pp 203-212.
- O'Neil J.R. (1986)**, Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation, In: Stable isotopes in high temperature geological processes, Eds Valley J.W., Taylor H.P. Jr, O'Neil J.R., *Reviews in Mineralogy* **16**, pp 1-40.
- O'Neil J.R., Clayton R.N. and Mayeda T.K. (1969)**, Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates, *J. Chem. Phys.* **51**, pp 5547-5558.
- Palmer M.R. and Edmond J.M. (1992)**, Controls over the strontium isotope composition of river waters, *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, pp 2099-2111.
- Palmer M.R. and Edmond J.M. (1989)**, The strontium isotope budget of the modern ocean, *Earth Planet. Sci. Lett.* **92**, pp 11-26.
- Pande K., Sarin M.M., Trivedi J.R., Krishnaswami S. and Sharma K.K. (1994)**, The Indus river system (India-Pakistan): Major-ion chemistry, uranium and strontium isotopes, *Chem. Geol.* **116**, pp 245-259.
- Platzner I. and Degani N. (1990)**, Fractionation of stable calcium isotopes in tissues of date palm trees, *Biomed. Environ. Mass Spectrom.* **19** (13), pp 822-824.
- Poszwa A. (2000)**, Utilisation des isotopes du Sr pour évaluer la dynamique des éléments minéraux dans des écosystèmes forestiers sous climat boréal, tempéré et tropical, PhD Thesis, Univ. Henri Poincaré, Nancy.
- Probst A., El Gh'Mari A., Aubert D., Fritz B. and McNutt R. (2000)**, Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France, *Chem. Geol.* **170** (1-4), pp 203-219.

- Probst A., Fritz B. and Viville D. (1995)**, Mid-term trends in acid precipitation, streamwater chemistry and element budgets in the Strengbach catchment (Vosges massif, France), *Wat. Air and Soil Poll.* **79**, pp 39-59.
- Probst A., Viville D., Fritz F., Ambroise B. and Dambrine E. (1992)**, Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition: the Strengbach catchment case study (Vosges massif, France), *Wat. Air and Soil Poll.* **62**, pp 337-347.
- Probst A., Dambrine E., Viville D. and Fritz B. (1990)**, Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges massif, France), *J. Hydrol.* **116**, pp 101-124.
- Raymo M.E., Ruddiman W.F. and Froelich P.N. (1988)**, Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles, *Geology* **16**, pp 649-653.
- Rehkämper M., Frank M, Hein J.R., Porcelli D., Halliday A., Ingri J. and Liebetrau V. (2002)**, Thallium isotope variations in seawater and hydrogenetic, diagenetic, and hydrothermal ferromanganese deposits, *Earth Planet. Sci. Lett.* **197**, pp 65-81.
- Rehkämper M. and Halliday A.N. (1999)**, The precise measurement of Tl isotopic compositions by MC-ICPMS: Application to the analysis of geological materials and meteorites, *Geochim. Cosmochim. Acta* **63** (6), pp 935-944.
- Richter F.M., Liang Y and Davis A.M. (1999)**, Isotope fractionation by diffusion in molten oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta* **63** (18), pp 2853-2861.
- Riggs S.R., Snyder S., Ames D. and Stille P. (2000)**, Chronostratigraphy of upper Cenozoic phosphorites on the North Carolina continental margin and the oceanic implications for phosphogenesis. *SEPM Special publication* **66**, pp 369-385.
- Riggs S.R., Stille P. and Ames D. (1997)**, Sr isotopic age analysis of co-occurring Miocene phosphate grain types on the North Carolina shelf. *Journ. Sedim. Res.* **67**, pp 65-73.
- Riotte J. and Chabaux F. (1999)**, ($^{243}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: The Strengbach watershed (Vosges, France), *Geochim. Cosmochim. Acta* **63** (9), pp 1263-1275.

- Russell S.S., Huss G.R., Fahley A.J., Greenwood R.C., Hutchison R. and Wasserburg G.J. (1998)**, An isotopic and petrologic study of calcium-aluminium-rich inclusions from CO₃ meteorites, *Geochim. Cosmochim. Acta* **62** (4), pp 689-714.
- Russell W.A. and Papanastassiou D.A. (1978)**, Calcium Isotope fractionation in ion-exchange chromatography, *Anal. Chem.* **50** (8), pp 1151-1153.
- Russell W.A., Papanastassiou D.A. and Tombrello T.A. (1978)**, Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials, *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, pp 1075-1090.
- Sahijpal S., Goswami J.N. and Davis A.M. (2000)**, K, Mg, Ti and Ca isotopic compositions and refractory trace element abundances in hibonites from CM and CV meteorites: Implications for early solar system processes, *Geochim. et Cosmochim. Acta* **64** (11), pp 1989-2005.
- Savin S.M., Douglas R.G. and Stehli F.G. (1975)**, Tertiary marine paleotemperatures. *Geol. Soc. Am. Bull.* **86**, pp 1499-1510.
- Schmitt A.D., Chabaux F. and Stille P.**, The calcium riverine and hydrothermal isotopic fluxes and the oceanic calcium mass balance, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *in press*.
- Schmitt A.D., Stille P. and Vennemann T. (2003)**, Variations of the ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca ratio in seawater during the past 24 million years: Evidence from δ⁴⁴Ca and δ¹⁸O in Miocene phosphates, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67** (14), pp 2607-2614.
- Schmitt A.D., Bracke G., Stille P. and Kiefel B. (2001)**, The calcium isotope determination of modern seawater determined by thermal ionisation mass spectrometry, *Geostandard Newsletter* **25** (2-3), pp 267-275.
- Schumm S.A. and Winkley B.R. ed. (1994)**, The variability of large alluvial rivers, *ASCE Press*.
- Shemesh A., Kolodny Y. and Luz B. (1988)**, Isotope geochemistry of oxygen and carbon in phosphate and carbonate of phosphorite francolite, *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, pp 2565-2572.

- Shemesh A., Kolodny Y. and Luz B. (1983)**, Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites, II. Phosphorite rocks, *Earth Planet. Sci. Lett.* **64**, pp 405-416.
- Shields G. and Stille P. (2001)**, Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chem. Geol.* **175** (1-2), pp 29-48.
- Shih C.-Y., Nyquist L.E., Bogard D.D. and Wiesmann H. (1994)**, K-Ca and Rb-Sr dating of two lunar granites: Relative chronometer resetting, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (14), pp 3101-3116.
- Sittler C. (1983)**, Les collines sous-vosgiennes, *Encyclopédie de l'Alsace*, Edition Publitotal, Strasbourg, Vol. **3**, pp 1816-1821.
- Skulan J.L., Beard B.L. and Johnson C.M. (2002)**, Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite, *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, pp 2995-3015.
- Skulan J. and DePaolo D.J. (1999)**, Calcium isotope fractionation between soft and mineralised tissues as a monitor of calcium use in vertebrates, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **96** (24), pp 13709-13713.
- Skulan J., DePaolo D.J. and Owens T.L. (1997)**, Biological control of calcium isotopic abundances in the global calcium cycle, *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, pp 2505-2510.
- Stahl W. (1968)**, Search for natural variations in calcium isotope abundances, *Earth Planet. Sci. Lett.* **5**, pp 171-174.
- Stahl W. and Wendt I. (1968)**, Fractionation of calcium isotopes in carbonate precipitation, *Earth Planet. Sci. Lett.* **5**, pp 184-186.
- Stallard R.F. and Edmond J.M. (1987)**, Geochemistry of the Amazon. III. Weathering chemistry and limits to dissolved inputs, *J. Geophys. Res.* **92**, pp 8293-8302.
- Stallard R.F. and Edmond J.M. (1981)**, Geochemistry of the Amazon I: Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge, *J. Geophys. Res.* **86**, pp 9844-9858.

- Steiger R. H. and Jäger E. (1977)**, Subcommittee on Geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry, *Earth Planet. Sci. Lett.* **36**, pp 359-362.
- Steinmann M. and Stille P. (1997)**, Rare earth element behaviour and Pb, Sr, Nd isotope systematic in a heavy metal contaminated soil, *Appl. Geochem.* **12** (5), pp 607-623.
- Stille P., Steinmann M. and Riggs S.R. (1996)**, Nd isotope evidence for the evolution of the paleocurrents in the Atlantic and Tethys oceans during the past 180 Ma. *Earth Planet. Sci. Lett.* **144**, pp 9-20.
- Stille P., Riggs S.R., Clauer N., Ames D., Crowson R. and Snyder S.W. (1994)**, Sr and Nd isotopic analysis of phosphorite sedimentation through one Miocene high-frequency depositional cycle on the North Carolina continental shelf. *Marine Geology* **117**, pp 253-273.
- Stille P. (1992)**, Nd-Sr isotope evidence for dramatic changes of paleocurrents in the Atlantic ocean during the past 80 Ma, *Geology* **20**, pp 387-390.
- Stosch H.-G. (2002)**, Isotopen geochemie, Version 2.3.5 (April 2002) http://129.13.109.66/www_only/html/ftp.html.
- Stumm W. and Morgan J.J. (1981)**, Aquatic Chemistry 2nd ed. Wiley New York.
- Taylor and MacLennan (1985)**, The continental crust: its composition and evolution, Blackwell scientific publication, Oxford, England, 312 p.
- Tera F., Eugster O., Burnett D.S. and Wasserburg G.J. (1970)**, Comparative study of Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr and Ba abundances in achondrites and in Apollo 11 lunar samples, *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.*, pp 1637-1657.
- Thompson G. (1973)**, A geochemical study of the low-temperature interaction of seawater and oceanic igneous rocks, EOS, Transactions, *American Geophysical Union* **54**, pp 1015-1019.
- Tricca A., Stille P., Steinmann M., Kiefel B., Samuel J. and Eikenberg J (1999)**, Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from

- small river systems in the Vosges Mountains (France), the river Rhine and the groundwater, *Chem. Geol.* **160**, pp 139-158.
- Tricca A. (1997)**, Transport mechanism of trace elements in surface and groundwater: Sr, Nd, U and rare earth elements evidences, *Thèse 3^{ème} cycle, Université Louis Pasteur, Strasbourg*, 234 p.
- Trémillon B. (1965)**, Les séparations par les résines échangeuses d'ions, Gauthier-Villars, Paris, 400 p.
- Urey H. (1947)**, The thermodynamic properties of isotopic substances, *J. Chem. Soc.* (London), pp 562-581.
- Vail P.R., Mitchum R.M. Jr and Thompson S. (1977)**, III Seismic stratigraphy and global changes of sea level, 4, Global cycles of relative changes of sea level, In: Seismic stratigraphy - Applications to hydrocarbon exploration, Ed. C.E. Payton, *Am. Assoc. Pet. Geol. Mem.* **26**, pp. 83-97.
- Vennemann T.W., Fricke H.C., Blake R.E., O'Neil J.R. and Colman A (2002)**, Oxygen isotope analysis of phosphates: a comparison of techniques for analysis of Ag_3PO_4 , *Chem. Geology* **185** (3-4), pp 321-336.
- Vidal P. (1994)**, Géochimie, Collection Géosciences, Dunod, Paris, 190 p.
- Wang J. (1994)**, Chemical and isotopic fractionation during the evaporation of synthetic forsterite and material of solar composition, PhD thesis, University Chicago.
- Wang Y. and Cerling T.E. (1993)**, A model of fossil tooth and bone diagenesis. Implications for paleodiet reconstruction from stable isotopes, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **107**, pp 281-289.
- White W.M. (2001)**, Geochemistry, an on-line textbook, Cornell University, <http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/geo455/Chapters.HTML>.
- Wilkinson B.H. and Algeo T.J. (1989)**, Sedimentary carbonate record of calcium-magnesium cycling, *Am. J. Sci.* **289**, pp 1158-1194.

- Wolery T.J. and Sleep N.H. (1976)**, Hydrothermal circulation and geochemical flux at mid-ocean ridges, *J. Geol.* **84**, pp 249-275.
- Young E.D., Ash R.D., Galy A. and Belshaw N.S. (2002)**, Mg isotope heterogeneity in the Allende meteorite measured by UV laser ablation-MC-ICPMS and comparison with O isotopes, *Geochim. Cosmochim. Acta* **66** (4), pp 683-698.
- Yu L. (2002)**, The Huanghe (Yellow) river: a review of its development, characteristics and future management issues, *Continental Shelf Research* **22**, pp 389-403.
- Zachos J., Pagani M., Sloan L., Thomas E. and Billups K. (2001)**, Trends, Rythmes, and aberrations in global climate 65 Ma to present, *Science* **292**, pp 686-693.
- Zhang J., Huang W.W., Létolle R. and Jusserand C. (1995)**, Major element chemistry of the Huanghe (Yellow river), China - weathering processes and chemical fluxes, *J. Hydr.* **168**, pp 173-203.
- Zhu X.K., Guo Y., Williams R.J.P., O'Nions R.K., Matthews A., Belshaw N.S., Canters G.W., de Waal E.C., Weser U., Burgess B.K., Salvato B. (2002)**, Mass fractionation processes of transition metal isotopes, *Earth Planet Sci Lett* **200** (1-2) pp 47-62.
- Zhu X.K., O'Nions R.K., Guo Y., Belshaw N.S. and Rickard D. (2000)**, Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers, *Chem. Geol.* **163**, pp 139-149.
- Zhu P. and MacDougall J.D. (1998)**, Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle, *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, pp 1691-1698.

TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE	3
INTRODUCTION GENERALE.....	5
PREMIERE PARTIE: Cadre général de l'étude.....	11
I.1 INTRODUCTION.....	13
I.2 LE FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE.....	14
I.2.1 EXPLICATION DU FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE PAR LA MECANIQUE QUANTIQUE.....	14
I.2.2 PROCESSUS QUANTITATIFS DE FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE.....	16
I.2.2.1 Les réactions d'échange isotopique.....	17
I.2.2.2 Les effets cinétiques sans changements d'état.....	18
I.2.2.3 Les changements d'état.....	19
I.2.2.4 Facteurs influençant l'intensité du fractionnement.....	21
I.2.2.4.1 La température.....	21
I.2.2.4.2 La composition chimique.....	22
I.2.2.4.3 La structure cristalline.....	22
I.2.2.4.4 La pression.....	22
I.3 LES ISOTOPES DU CALCIUM.....	23
I.3.1 GENERALITES SUR LE CALCIUM.....	23
I.3.2 LES ISOTOPES NATURELS DU CALCIUM.....	24
I.3.3 COMPARAISON DES SYSTEMES K/Ca ET Rb/Sr.....	24
I.3.3.1 Similitudes chimiques des éléments Ca, K, Rb et Sr.....	24
I.3.3.2 Isochrones Rb-Sr et K-Ca.....	25
I.3.3.3 Application de ces systèmes.....	27
I.3.4 ANOMALIES ISOTOPIQUES DU CALCIUM DANS LES METEORITES.....	30
I.4 LE FRACTIONNEMENT DE MASSE DES ISOTOPES DU CALCIUM.....	31
I.4.1 EXPRESSION DES VARIATIONS ISOTOPIQUES DU CALCIUM.....	31
I.4.2 COMPARAISON DES VARIATIONS DES ISOTOPES DU CALCIUM A CELLES D'AUTRES ISOTOPES STABLES.....	32
I.4.3 VARIABILITE DES ISOTOPES DU CALCIUM DANS LES RESERVOIRS GEOLOGIQUES...	34
I.4.3.1 Les roches.....	34
I.4.3.2 Les eaux.....	37
I.4.3.3 Les échantillons biologiques et les plantes.....	39

I.4.4 APPLICATIONS DES ISOTOPES DU Ca.....	42
<i>I.4.4.1 Les isotopes du Ca en tant qu'indicateurs qualitatifs du bilan minéral dans les organismes vivants</i>	42
<i>I.4.4.2 Les isotopes du Ca en tant que paléothermomètres</i>	44
<i>I.4.4.3 Le bilan océanique du Ca dissous</i>	49
I.4.5 ORIGINE DU FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DU CALCIUM.....	53
<i>I.4.5.1 Dans les oxydes en fusion</i>	53
<i>I.4.5.2 Dans l'hydrosphère</i>	54
I.5 CONCLUSION.....	56
DEUXIEME PARTIE: Développements analytiques.....	59
II.1 INTRODUCTION.....	61
II.2 SEPARATION CHIMIQUE PAR RESINE ECHANGEUSE D'IONS.....	62
II.2.1 INTERET D'UNE SEPARATION CHIMIQUE PAR ANALYSE FRONTALE.....	62
II.2.2 AFFINITE DE LA RESINE UTILISEE.....	63
II.2.3 FONCTIONNEMENT THEORIQUE D'UNE COLONNE FICTIVE A PLATEAUX.....	64
II.2.4 PARAMETRES INFLUENÇANT LA QUALITE DE LA SEPARATION CHIMIQUE.....	65
<i>II.2.4.1 La longueur de la colonne</i>	66
<i>II.2.4.2 Le choix de l'éluant</i>	66
<i>II.2.4.3 Le choix de l'échantillon</i>	66
II.2.5 PROTOCOLE DE SEPARATION DU CALCIUM DES AUTRES ELEMENTS.....	67
<i>II.2.5.1 Elution du Ca et du Sr</i>	67
<i>II.2.5.2 Elution des terres rares</i>	69
<i>II.2.5.3 Vieillessement de la résine</i>	69
II.3 DETERMINATION DE L'AMPLITUDE DU FRACTIONNEMENT SUR LA COLONNE.....	70
II.3.1 PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	70
II.3.2 RESULTAT DES MESURES AU TIMS.....	71
II.3.3 QUANTIFICATION DU FRACTIONNEMENT.....	73
<i>II.3.3.1 Variation du rapport isotopique $^{42}\text{Ca} / ^{44}\text{Ca}$ au cours de l'éluion</i>	73
<i>II.3.3.2 Détermination de la hauteur du plateau théorique équivalent (HPTE)</i>	75
<i>II.3.3.3 Détermination du facteur d'enrichissement</i>	76
II.3.4 PROTOCOLE DE CHIMIE.....	78

II.4 PROTOCOLE DE MESURE AU TIMS DES ISOTOPES DU CALCIUM.....	79
II.4.1 INTRODUCTION.....	81
II.4.2 SAMPLES AND CHEMICAL PREPARATION.....	82
II.4.3 MASS SPECTROMETRY.....	83
II.4.3.1 Total evaporation technique.....	83
II.4.3.2 The double spike calibration.....	85
II.4.3.3 Routine sample measurements.....	85
II.4.4 RESULTS.....	85
II.4.4.1 Determination of the seawater Ca isotopic composition by total evaporation.....	85
II.4.4.2 Redetermination of the Ca isotopic composition of seawater using the double spike and including the ⁴⁰ Ca isotope.....	86
II.4.5 DISCUSSION.....	86
II.4.5.1 Analytical procedures.....	86
II.4.5.2 The seawater isotopic composition.....	88
II.4.6 SUMMARY AND CONCLUSION.....	88
II.4.7 REFERENCES.....	88
II.4.8 APPENDIX.....	89
II.4.9 CHOIX DU FILAMENT.....	90
II.4.10. DETERMINATION DU NOMBRE DE BLOCS.....	90
II.4.11 REPRODUCTIBILITE DES MESURES.....	91
II.4.11.1 Reproductibilité de l'eau de mer.....	91
II.4.11.2 Reproductibilité d'un échantillon naturel.....	93
II.4.12 LIMITES DE LA METHODE.....	96
II.5 COMPARAISON INTER LABORATOIRE DE DIFFERENTS STANDARDS ET DE L'EAU DE MER.....	97
II.5.1 INTRODUCTION.....	100
II.5.2 SAMPLE MATERIAL.....	100
II.5.3 DATA ACQUISITION AND PRESENTATION.....	101
II.5.4 RESULTS AND DISCUSSION.....	101
II.5.5 SUMMARY AND CONCLUSION.....	103
II.5.6 APPENDIX: PURIFICATION OF SEAWATER SAMPLES IN BERNE.....	104
II.6 CONCLUSION.....	106

TROISIEME PARTIE: Bilan océanique présent et passé du Ca..	109
III.1 INTRODUCTION.....	111
III.2 ENREGISTREMENT DES VARIATIONS PASSEES DE $\delta^{44}\text{Ca}$ DE L'OCEAN DANS LES PHOSPHATES MARINS.....	112
III.2.1 INTRODUCTION.....	114
III.2.2 METHODS.....	115
<i>III.2.2.1 Sample description</i>	115
<i>III.2.2.2 Analytical methods</i>	116
III.2.3 RESULTS.....	120
<i>III.2.3.1 Spatial and temporal variations</i>	120
<i>III.2.3.2 Temperature variations</i>	122
III.2.4 DISCUSSION.....	123
<i>III.2.4.1 $\delta^{44}\text{Ca}$ and diagenesis</i>	123
<i>III.2.4.2 $\delta^{44}\text{Ca}$ and temperature</i>	124
<i>III.2.4.3 The $\delta^{44}\text{Ca}$ variation: a local or global phenomenon?</i>	125
<i>III.2.4.4 The oceanic Ca budget</i>	126
III.2.5 CONCLUSION.....	127
III.3 LE FLUX DE Ca ENTRANT AUX OCEANS ET LE BILAN OCEANIQUE DU Ca.....	128
III.3.1 INTRODUCTION.....	130
III.3.2 MATERIAL AND METHODS.....	131
<i>III.3.2.1 Sample description</i>	131
<i>III.3.2.2 Analytical methods</i>	133
III.3.3 RESULTS.....	135
III.3.4 DISCUSSION.....	138
<i>III.3.4.1 The $\delta^{44}\text{Ca}$ signature of the incoming flux to the ocean</i>	138
<i>III.3.4.1.1 $\delta^{44}\text{Ca}$ variation of river waters</i>	139
<i>III.3.4.1.2 $\delta^{44}\text{Ca}$ variation of hydrothermal vents</i>	147
<i>III.3.4.2 The Ca oceanic budget</i>	148
<i>III.3.4.2.1 The oceanic budget for the past 19 Ma</i>	149
<i>III.3.4.2.2 The Ca oceanic budget between 19 and 25 Ma</i>	151
III.3.5 CONCLUSION.....	152
III.3.6 ANNEX.....	153

III.4 DETERMINATION DU TEMPS DE REPOSE DE $\delta^{44}\text{Ca}$ DE L'EAU DE MER SUITE A UNE PERTURBATION DU FLUX ENTRANT.....	154
III.5 CONCLUSION.....	156
CONCLUSION GENERALE.....	159
BIBLIOGRAPHIE.....	165
LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX.....	189
TABLE DES MATIERES.....	201

Les isotopes du Calcium: Développements analytiques. Application au bilan océanique présent et passé.

Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la Terre silicatée. Son intérêt découle de son abondance dans la croûte terrestre et de l'existence d'une grande quantité de minéraux le contenant. Un fractionnement maximum, dont les causes précises ne sont pas connues, de 1,3 ‰ par u.m.a a été mesuré à ce jour. Le travail réalisé durant ce doctorat s'intègre à ces nouvelles études sur les isotopes du Ca.

Un protocole de mesure permettant de s'affranchir du fractionnement instrumental a tout d'abord été développé au Centre de Géochimie de la Surface. Après séparation chimique sur résine échangeuse d'ions, les compositions isotopiques en Ca ont été déterminées au spectromètre de masse à thermo-ionisation par une technique employant un double spike. L'expression des rapports isotopiques du Ca sous forme de delta requiert l'emploi d'un matériel de référence. Aucun standard international n'existant pour les isotopes du Ca, le standard carbonaté SRM 915a du NIST a été proposé. L'eau de mer, seul échantillon commun à la majorité des études antérieures, a été calibré en fonction de ce standard carbonaté et utilisé pour ce travail.

Ce protocole a ensuite été appliqué à l'étude du bilan océanique du Ca. L'étude d'eaux continentales a permis de contraindre le flux de Ca arrivant aux océans. Il en résulte une variabilité limitée de $\delta^{44}\text{Ca}$ (0,5 ‰) à l'embouchure des grands fleuves et pour les eaux hydrothermales. Aucune relation n'a en outre été observée entre $\delta^{44}\text{Ca}$ et la lithologie ou le climat des bassins versants étudiés. Ceci a permis de calculer une composition isotopique moyenne en Ca arrivant aux océans égale à $-1,1 \pm 0,2$ ‰ et de suggérer sa constance au cours du temps. Il résulte de cette valeur que l'océan actuel est à l'état stationnaire par rapport aux isotopes du calcium. L'étude du $\delta^{44}\text{Ca}$ de phosphates marins du Miocène et du Pléistocène, qui reflètent la paléo-variation de l'eau de mer au cours du temps, a montré que cela n'a pas toujours été le cas par le passé. Ainsi, à 22 Ma, une incursion du $\delta^{44}\text{Ca}$ vers des valeurs plus positives suggère que l'intensité des flux entrants et sortants a varié, mais non leur signature isotopique.

Mots clefs: isotopes du calcium, développements analytiques, TIMS, standard, bilan océanique

Calcium isotopes: Analytical developments. Application to present and past oceanic budget.

Calcium is the fifth most abundant element of the silicate Earth. Its interest results from its abundance in the Earth crust and from the existence of a huge quantity of minerals containing it. A maximal fractionation of 1.3 ‰ per a.m.u was recorded up to now. The work realised during the Ph-D deals with new studies on Ca isotopes.

First, a measurement protocol was developed at the Centre de Géochimie de la Surface to avoid instrumental fractionation. After chemical separation on ion exchanging resins, the Ca isotopic compositions were measured on a thermo-ionisation mass spectrometer, using a double-spike technique. The Ca isotopic ratios were expressed in a delta notation. To do this, a reference material is needed. No international standard presently exists for Ca isotopes. For that reason, we proposed to use the SRM 915a carbonaceous standard from the NIST. Seawater, the only common sample of most of previous studies has also been used: it was calibrated against the carbonaceous standard and used in present study.

This protocol was then applied to study the Ca oceanic budget. The isotope data of continental waters allowed to constrain the Ca flux to the ocean. A limited variability of $\delta^{44}\text{Ca}$ (0.5 ‰) was recorded at the outlet of main rivers or for hydrothermal vents. Moreover, no relationship was observed between $\delta^{44}\text{Ca}$ and the lithology or the climate of the studied watersheds. This allowed to determine the mean Ca isotopic composition of the Ca flux to the ocean (-1.1 ± 0.2 ‰) and to suggest that this value remains rather constant through time. A consequence of this value is that present-day seawater is at steady-state with regard to Ca isotopes. The $\delta^{44}\text{Ca}$ study of marine phosphates from Miocene and Pleistocene, which reflect the paleo-seawater variations through time, has shown that this was not necessarily the case in the past. At 22 Ma, a deviation in $\delta^{44}\text{Ca}$ through more positive values suggests that the intensity of the incoming and outgoing fluxes changed, but not their isotopic composition.

Keywords: calcium isotopes, analytical developments, TIMS, standard, oceanic budget