



HAL
open science

Réponses du système Terre aux perturbations géologiques du cycle du carbone. Isotopes du carbone, modélisation et apport des isotopes du bore.

Guillaume Paris

► **To cite this version:**

Guillaume Paris. Réponses du système Terre aux perturbations géologiques du cycle du carbone. Isotopes du carbone, modélisation et apport des isotopes du bore.. Géochimie. Institut de physique du globe de paris - IPGP, 2009. Français. NNT : 2009GLOB0017 . tel-00655630

HAL Id: tel-00655630

<https://theses.hal.science/tel-00655630>

Submitted on 31 Dec 2011

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

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

Thèse
Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Institut de Physique du Globe de Paris
Spécialité : Géo chimie

Thèse soutenue le 08 décembre 2009

par Guillaume Paris



Réponses du système Terre aux perturbations géologiques du cycle du carbone

Isotopes du carbone, modélisation et apport des isotopes du bore

Jury :

Valérie Beaumont	Promoteur IFP
Marc Chaussidon (CRPG)	Examineur
Eric Douville (LSCE)	Examineur
Frédéric Fluteau (IPGP)	Examineur
Yves Goddérès (LMTG)	Rapporteur
Christophe Lécuyer (Université Lyon I)	Rapporteur
Jérôme Gaillardet (IPGP)	Directeur de thèse



INSTITUT DE PHYSIQUE DU GLOBE DE PARIS

Thèse

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Institut de Physique du Globe de Paris

Spécialité : Géochimie

Thèse soutenue le 08 décembre 2009

par Guillaume Paris

**Réponses du système Terre aux perturbations géologiques du cycle du
carbone**

Isotopes du carbone, modélisation et apport des isotopes du bore

Jury

Yves Goddéis	Rapporteur
Christophe Lécuyer	Rapporteur
Marc Chaussidon	Examineur
Eric Douville	Examineur
Frédéric Fluteau	Examineur
Valérie Beaumont	Promoteur IFP
Jérôme Gaillardet	Directeur de thèse

Remerciements

Ces remerciements ne pourront que discrètement éclairer la sympathie, la gratitude voire l'amitié que j'éprouve pour toutes ces personnes rencontrées au cours de ces années de thèse qui se sont déroulées en alternance à l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), l'Institut Français du Pétrole (IFP) et le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE).

Je débute donc par mon directeur de thèse, Jérôme Gaillardet. Je le remercie ici pour la confiance qu'il m'a accordée, me laissant toutes latitudes pour embrasser ce projet à pleines dents. Ses conseils et critiques me serviront longtemps. Merci à Valérie Beaumont. Entre terrain, séance de spectrométrie et de rédactions du samedi, nous aurons combiné périodes intensives de travail et de moments de détente. Je remercie également Annachiara Bartolini, pour les missions de terrain ainsi ses relectures enrichissantes, sur la limite Trias-Jurassique. Enfin, merci à Yannick Donnadiou. Malgré ma présence en pointillés, ses commentaires et nos discussions m'auront été extrêmement profitables.

Je remercie également Marie-Emilie Clémence, pour les heures passées sur le terrain et les broyages d'échantillons. Kevin Page et Axel von Hillebrandt nous ont également permis d'accéder aux coupes de terrain, respectivement en Angleterre et en Autriche : une grande partie de ce travail n'aurait pas pu avoir lieu sans eux, malgré les homériques chutes de neige en Autriche qui nous ont privé de l'échantillonnage du GSSP...

Au cours de ces années passées à l'IPGP, le développement analytique sur le Neptune s'est fait en collaboration avec Pascale Louvat et Julien Bouchez. Chers membres de la boron team, que nos soucis de genoux ne soient que le prélude de nombreuses joies boriques. Votre présence, votre soutien et votre complicité m'auront été hautement bénéfiques, sur les plans professionnels et personnels, entre musique baroque et connaissance encyclopédique de la haute variété française.

Je remercie également tous ceux, qui d'un conseil, qui d'un coup de main, qui d'une réparation informatique m'ont permis de mener à bien ce travail : Bibi (qu'y a-t-il que tu ne saches pas ?), Sylvie, Caroline (désolé pour la colonne), Nathalie, Jean-Louis, Julien M., Françoise et Gérard. Je remercie également les divers occupants de la salle 7 : Jiubin, Vincent, Sandrine, Mickaël, Antoine C. Une spéciale dédicace au duo de choc du bureau 30 : Delphine Jouvin et Tu-Han Luu. Il n'est pas toujours aisé de me supporter, surtout quand j'ai décidé de travailler en chantant. Qu'elles soient louées pour leur patience et leur soutien. Enfin, je remercie toutes ces personnes

qui ont contribué à faire de ces trois ans une période (malgré tout) extrêmement agréable : Benjamin, Eozen, Emmelyne, Aude, Manu, Charles, Maud, Hélène, Joël et Antoine P, toute l'équipe de Géochimie-Cosmochimie et tous les autres qui au détour d'un bonjour, qui d'un café, d'une cigarette ou d'un rhum me permettaient de sortir la tête du travail.

Durant mon travail à l'IFP, j'ai également interagi avec de nombreuses personnes, prêtes à rendre service avec le sourire, amicales et disponibles : Ramon, Eric, Corinne, Alain, Elodie, Bruno, ainsi que tous les membres de l'équipe de Géochimie-Géologie. De même, l'accueil qui m'a été réservé au LSCE justifiait amplement le temps de transports nécessaire pour attendre le plateau de Saclay et je remercie toutes ces personnes qui ont contribué à en faire un lieu plus agréable : Marie-Noëlle, Jean-Daniel, François, Jérôme, Myriam, Julien, Pierre et Jorge.

Pour poursuivre, je tiens à remercier toutes celles et ceux, du monde extérieur (ou à cheval sur les deux mondes), qui ont été présents tout au long de ces trois ans de thèse, malgré ma capacité à répondre non aux sorties proposées quand je prenais la peine de répondre au téléphone. En premier lieu, Benjamin, je te remercie (dans le désordre) pour ton amitié, la découverte de Prague, du synchrotron, les revues de presse matinales, la rigueur de nos débats Mac vs. PC, ces week-ends à Jussieu. La rédaction, c'est comme le tennis, c'est plus marrant à deux. Juliane, que de chemin parcouru : trêve, bon port ou simplement bonne route ? On devrait y arriver. Yves, merci pour ton soutien et ces deux ans aux Récollets. Enfin, à vous, amis de toutes ces années, moins impliqués mais non moins importants et dans le désordre : Marie (courage, bientôt ton tour), Matthieu B. et Matthieu C., Stéphanie, Béa, Bastien, Marie-Laure, Maxime (hein ?), Sylvie (glou), le trio d'Utrecht Micha, Maarten & Judith, Pierre, je n'ai qu'un mot ici : merci (et dankjewell). Merci aussi à Olivier Monnier à qui je dois mon intérêt pour les sciences de la Terre.

Pour finir, autre pilier et soutien, je veux ici rendre hommage à ma famille, à commencer par mes parents, sans qui, et pour de nombreuses raisons, rien de tout ceci n'aurait pu se faire. Mes frères également, Jean-Daniel et Bertrand, mais également Jean-Philippe et Séverine, Marion, Michèle, mes grands-parents mais aussi l'ensemble du clan Hainaut *sensu lato* et la famille Paris.

Enfin, je tiens à remercier Lhasa, Barbara, Brigitte, Philippe, Emilie, Polly-Jean et les autres pour m'avoir accompagné pendant toutes ces heures.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I - Cycle externe du carbone sur Terre: définition d'un état stationnaire.....	9
Introduction : les modèles conceptuels du cycle du carbone, le monde de Walker et le monde de Raymo.....	11
I-1. Le cycle externe actuel du carbone : aperçu d'ensemble	14
I-1.1. Flux et échelles de temps.....	14
I-1.2. Les réservoirs.....	16
I-2. Le couplage océan-atmosphère dans le contrôle de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique.....	22
I-2.1. Chimie du carbone inorganique dissous dans l'océan : ΣCO_2 et spéciation des carbonates.....	23
I-2.2. L'alcalinité océanique	24
I-3. L'altération continentale, entre puits et source de CO_2 atmosphérique : constitution des réservoirs carbonaté et alcalin de l'océan.	27
I-3.1. Le rôle des végétaux.....	27
I-3.2. Les processus érosifs et le cycle du carbone : silicates et carbonates	28
I-3.3. L'altération des carbonates, entre stockage et rejet de CO_2	30
I-3.4. L'altération des silicates, un possible stockage à long-terme.....	31
I-3.5. Facteur de contrôle de l'altération des roches de surface	32
I-3.6. Oxydation et préservation de la matière organique fossile ou récente : le sous-cycle du carbone organique.....	33
I-3.7. Liens entre $p\text{CO}_2$ atmosphérique, tectonique et processus érosifs.....	34
I-4. Le stockage à long terme du carbone dans les sédiments marins : l'océan, machine à carbonate et à matière organique.....	35
I-4.1. La place des carbonates dans le stockage du carbone	36
I-4.2. Lysocline et CCD	37
I-4.3. Le piégeage du carbone organique océanique et la pompe biologique	39
Conclusion : la Terre, un système à l'état stationnaire ?.....	41
Bibliographie du chapitre I.....	43

Première partie - Succession de perturbations majeures du cycle du carbone : Etude de la limite Trias Jurassique.....	47
Introduction à la première partie.....	49
Chapitre II - Mise en évidence de deux perturbations majeures du cycle du carbone à la limite Trias-Jurassique : l'apport des isotopes du carbone	51
Introduction	53
II-1. Contrôle de la composition isotopiques des réservoirs carbonatés à l'équilibre et mise en évidence de perturbations majeures à la limite Trias-Jurassique.....	54
II-1.1. Apport des isotopes stables du carbone.....	54
II-1.2. Présentations des principaux fractionnements et notations	54
II-1.3. Phénomènes induisant un fractionnement du carbone océanique : la précipitation des carbonates et la photosynthèse.....	55
II-1.4. Composition isotopique du carbone dissous à l'état stationnaire.....	57
II-1.5. Flux océaniques de carbone au cours des temps géologiques	58
II-1.6. La limite Trias-Jurassique, une succession de deux excursions isotopiques aux significations différentes	60
II-2. La limite Trias-Jurassique : une succession de perturbations du cycle du carbone ?	61
II-2.1. Les sites d'étude	61
II-2.2. Âge de la limite.....	61
II-2.3. Les évènements biologiques de la fin du Trias : une période d'extinction en masse ou bien un problème de lecture ?.....	62
II-2.4. Une nouvelle approche : l'étude synécologique.....	63
II-3. Les causes potentielles.....	64
II-3.1. L'impact extraterrestre, une piste délaissée	64
II-3.2. Les perturbations de la chimie atmosphérique, CO ₂ et CH ₄	64
II-3.3. Variations du niveau marin.....	66
II-3.4. La CAMP.....	68
Conclusion.....	72
Chapitre III - Etude du rôle de la CAMP dans les perturbations du cycle du carbone de la fin du Rhétien par la modélisation : sous-saturation océanique vis-à-vis des carbonates et origine des excursions négatives.....	73
Introduction	75
III-1. Description détaillée du modèle	76
III-1.1. Description générale du modèle	76
III-1.2. Les flux de CO ₂	76
III-1.3. La production biologique et la production carbonatée dans l'océan.....	78
III-2. Consequences of CAMP pulse-like degassing on TJB environment.....	81
Abstract	81
III-2.1. Introduction.....	81
III-2.2. CAMP degassing: constraints and scenarios.....	82
III-2.3. Model considerations	83
III-2.4. Scenarios, carbonate system and saturation state.....	85
III-2.5. Saturation state and reef production	88
III-2.6. Degassing scenarios influence on δ ¹³ C signals.....	89
III-2.7. Discussion.....	92
III-2.8. Conclusion.....	93
III-2.9. Acknowledgment	93
Conclusion.....	94

Chapitre IV - Conséquences locales des évènements globaux de la transition Trias-Jurassique : étude coupes autrichiennes et anglaises	95
Introduction	97
IV-1. Outils analytiques	98
IV-1.1. L'analyse Rock-Eval.....	98
IV-1.2. Géochimie organique et types de kérogènes	99
IV-2. L'enregistrement sédimentaire de la limite TJ en Angleterre	101
IV-2.1. Contexte géographique et géologique.....	101
IV-2.2. Description stratigraphique	102
IV-3. Geochemical record at the Doniford section, Somerset, UK : multi-proxy investigation of carbon cycle disruption: perturbed ecosystems in the aftermath of the late Rhaetian crisis.	105
Abstract	105
IV-3.1. Introduction.....	105
IV-3.2. Lithological and sedimentological information.....	106
IV-3.3. Material and methods	108
IV-3.1. Results	111
IV-3.2. Depositional vs. diagenetical model.....	113
IV-3.3. Paleoenvironmental implications.....	115
IV-3.4. Conclusions	118
IV-4. Compléments à l'étude de la coupe de Doniford.....	119
IV-4.1. Le diagramme de Ricken.....	119
IV-4.2. La coupe de Saint Audrie's bay : la pré-crise.....	121
IV-4.3. Conclusion sur l'enregistrement de la limite TJ en Angleterre	124
IV-5. L'enregistrement de la limite TJ en Autriche	125
IV-5.1. Situation géographique	125
IV-5.2. Situation géologique	126
IV-6. Le passage Rhétien-Hettangien dans le bassin de Eiberg	129
IV-6.1. Description des données géochimiques.....	129
IV-6.2. Les variations environnementales enregistrées dans les sédiments du bassin d'Eiberg	133
Conclusion : visions locales des perturbations du cycle du carbone de la limite Trias-Jurassique.....	136
Conclusion de la première partie.....	139
Bibliographie de la première partie.....	141

Deuxième Partie - pH océanique et sédimentation carbonatée, apport des isotopes du bore : Développement analytique et étude d'une perturbation du cycle du carbone à l'échelle du million d'années	149
Introduction à la deuxième partie.....	151
Chapitre V - Composition isotopique du bore des carbonates et reconstruction du pH océanique.....	153
Introduction : présentation de la théorie du paléopH-mètre océanique.....	155
V-1. Mise en évidence du rôle du pH dans la composition isotopique du bore des carbonates.....	157
V-1.1. Composition isotopique des carbonates	157
V-1.2. Un enregistrement du pH de la solution ?.....	157
V-2. Contrôle théorique de la composition isotopique du bore des carbonates : fractionnement du bore en solution, discussion de la valeur du fractionnement isotopique et de la constante de dissociation.....	159
V-2.1. Chimie du bore en solution aqueuse : la spéciation acido-basique.....	159
V-2.2. Le fractionnement entre les deux espèces du bore	160
V-2.3. Estimation du fractionnement en solution.....	161
V-3. Interactions de surface : fractionnement bore-solide	163
V-3.1. Incorporation et structure du bore dans le réseau cristallin des carbonates, contrôle de la composition isotopique des carbonates	163
V-3.2. Mise en évidence d'un fractionnement solution-solide.....	165
V-4. Les calibrations dépendant de l'espèce	168
V-4.1. Le problème des effets vitaux.....	168
V-4.2. Apport des analyses in-situ.....	169
V-4.3. Calibrations pH- $\delta^{11}\text{B}$	169
V-5. Conclusion	173
Chapitre VI - Mesure isotopique du bore développement de l'injection directe.....	175
Introduction.....	177
VI-1. Analyse de la composition isotopique du bore	178
VI-1.1. Historique	178
VI-1.2. Comparaison entre les différentes méthodes.....	179
VI-1.3. Mesure des isotopes du bore dans les carbonates	179
VI-1.4. L'absence de matériel certifié ou de possibilité de correction interne	181
VI-2. La mesure des isotopes du bore par MC-ICP-MS	182
VI-2.1. Présentation du Neptune.....	182
VI-2.2. Le bracketing.....	183
VI-2.3. Le problème de l'effet mémoire du bore en MC-ICP-MS.....	184
VI-3. Résumé des performances analytiques de la mesure des isotopes du bore sur le MC-ICP-MS Neptune	186
VI-3.1. Sensibilité	186
VI-3.2. Fractionnement instrumental et justesse	186
VI-3.3. Reproductibilité interne et choix des paramètres d'acquisition.....	186
VI-3.4. Reproductibilité externe	186
VI-4. Chimie de séparation du bore des carbonates	188
VI-4.1. Méthode historique	188
VI-4.2. Méthode de macrosublimation	189
VI-4.3. Nécessité du passage sur résine cationique.....	189
VI-4.4. Passage en chimie HNO_3 et suppression de l'étape d'évaporation	189
VI-4.5. Influence du temps d'attaque	190
VI-4.6. Présentation des résines échangeuses d'ions.....	191
VI-4.7. Bilan	193

VI-5. MC-ICP-MS isotope measurements with direct injection nebulization (d-DIHEN): optimization and application to boron in seawater and carbonate samples	196
Abstract	196
Résumé	196
Introduction	197
VI-5.1. d-DIHEN description and spray optimization	200
VI-5.2. MC-ICP-MS optimization and measurements	202
VI-5.3. Boron chemical separation	205
VI-5.4. Performances of MC-ICP-MS boron measurement with d-DIHEN	207
VI-5.5. Acidity, concentration and matrix effects.....	210
VI-5.6. Application to modern corals.....	211
VI-5.7. Conclusions	213
VI-5.8. Acknowledgements	213
Conclusion.....	214
Chapitre VII - Etude de la crise de la sédimentation carbonatée du Bajocien et implications pour le cycle Jurassique du carbone.	215
Introduction	217
VII-1. Boron isotopes in middle Jurassic limestones: constraint on a carbonate crisis .	218
Abstract	218
Introduction	219
VII-1.1. Geological setting and summary of previous investigations.....	220
VII-1.2. Material and methods.....	221
VII-1.3. Results	222
VII-1.4. Potential alteration of primary isotopic signal.....	225
VII-1.5. Changes in seawater boron isotopic composition or paleo-acidity conditions?	228
VII-1.6. Paleoenvironmental implications	231
VII-1.7. Conclusions	233
VII-1.8. Acknowledgements.....	234
Conclusion.....	235
Conclusion de la deuxième partie.....	237
Bibliographie de la deuxième partie.....	239

Troisième Partie - Géochimie de l'océan et de l'atmosphère à l'échelle du Phanérozoïque : Etude des variations séculaires du $\delta^{11}\text{B}$ océanique et implications géodynamiques.....	247
Introduction à la troisième partie.....	249
Chapitre VIII - Mesure des isotopes du bore dans les inclusions fluides de halites marines	251
Introduction	253
VIII-1. Le cycle océanique du bore, un cycle dominé par les apports continentaux et les échanges avec la croûte océanique	254
VIII-1.1. La croûte continentale	255
VIII-1.2. Le cycle sédimentaire du bore : étude des argiles.....	256
VIII-1.3. Bore et évaporites.....	256
VIII-1.4. La croûte océanique	258
VIII-1.5. L'atmosphère et les précipitations.....	258
VIII-2. Le cycle océanique du bore	259
VIII-2.1. L'océan	259
VIII-2.2. Métamorphisme- hydrothermalisme-volcanisme.....	259
VIII-2.3. Altération de la croûte océanique.....	260
VIII-2.4. Adsorption sur les argiles.....	260
VIII-2.5. Coprécipitation dans les carbonates et diagenèse	260
VIII-2.6. Altération continentale et apport par les rivières.....	260
VIII-2.7. Bilan	261
VIII-3. Geological evolution of boron isotopes in the ocean recorded in evaporites	263
Footnotes.....	269
VIII-4. Supplementary material	271
VIII-4.1. Analytical methods.....	271
VIII-4.2. Thin sections	272
Conclusion.....	273
Chapitre IX - Reconstructions de la chimie de l'océan et de l'atmosphère sur le long terme et liens avec le climat : évolution de la composition isotopique du bore océanique.....	275
Introduction	277
IX-1. Variations de la chimie océanique au cours des temps géologiques	277
IX-1.1. L'évolution du rapport Mg/Ca de l'océan : indices minéralogiques	277
IX-1.2. Modèles d'évolutions de la chimie de l'eau de mer : apport des inclusions fluides.....	277
IX-1.3. Rapport isotopique du strontium dans l'océan.....	278
IX-1.4. Composition isotopique de l'oxygène des carbonates.....	279
IX-2. Les traceurs de reconstruction de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique	281
IX-2.1. Fractionnement entre carbonates et matière organique.	281
IX-2.2. Les indices stomataux	281
IX-2.3. La composition isotopique des pédocarbonates	281
IX-2.4. Utilisation du pH océanique pour la reconstruction de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique	282
IX-2.5. Incohérences entre les traceurs.....	283
IX-3. Description des modèles de calcul du CO_2 atmosphérique.....	285
IX-3.1. Des modèles basés sur la composition isotopique des océans	285
IX-3.2. L'influence de la tectonique et de l'altérabilité des surfaces	286
IX-3.3. Quelle vision de l'évolution de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique ?	286
IX-4. Reconstructions climatiques.....	287
IX-4.1. Comparaisons entre modèles et données : découplage entre $p\text{CO}_2$ et température ?.....	288
IX-5. Le problème de l'activité des dorsales.....	289
IX-5.1. Variations du flux d'altération de la croûte océanique.....	289
IX-5.2. Mise en évidence d'un taux d'expansion océanique constant	289

IX-5.3. Corrélation entre les signaux géochimiques et la dislocation de la Pangée.....	290
IX-5.1. Influence de l'âge moyen de la lithosphère océanique sur la valeur du $\delta^{11}\text{B}$ de l'océan	291
Conclusion.....	294
Conclusion de la troisième partie.....	295
Bibliographie de la troisième partie.....	297

Conclusion générale & Perspectives.....	305
---	-----

Introduction générale

La composition chimique de l'atmosphère est en constante évolution depuis l'accrétion de la Terre, notamment en terme de teneur en CO₂. La pression partielle en CO₂ (pCO₂) de l'atmosphère n'aurait en effet cessé de décroître depuis l'Archéen : il est supposé que la teneur primitive en CO₂ correspondait à une quantité de carbone équivalente à celle contenue aujourd'hui dans les carbonates et la matière organique fossile (Kasting and Ackerman 1986). Cette teneur élevée en CO₂ atmosphérique à l'Archéen a été proposée comme solution au paradoxe du « Faint young sun » des anglo-saxons, le problème du soleil jeune pâle. Au fur et à mesure de la vie du Soleil, l'étoile se contracte ce qui conduit à une légère augmentation de sa luminosité. Au début de l'histoire de la Terre, la luminosité solaire était donc 30 % plus faible. Les hautes teneurs en CO₂ existant dans l'atmosphère terrestre à ce moment là permettent d'expliquer, par un effet de serre plus important, l'existence d'eau liquide à la surface de la Terre. Cependant, certains traceurs semblent limiter la teneur en CO₂ aux valeurs les plus basses suggérées par (Kasting 1993). Ce manque en gaz à effet de serre aurait été compensé par la présence de méthane, ce qui est par ailleurs cohérent avec le caractère plutôt réducteur d'une atmosphère primitive dépourvue d'oxygène (Sleep and Zahnle 2001; Hessler et al. 2004).

L'atmosphère primitive aurait donc été composée essentiellement de CO₂ : 60 à 100 bar selon les estimations. Le carbone étant un élément volatil, il est en partie relâché vers l'atmosphère après l'accrétion terrestre (Kasting 1993). La régulation de la pCO₂ atmosphérique sur le long terme a permis la présence et le maintien d'eau liquide et de vie à la surface de la Terre, à l'inverse de Vénus ou Mars. Sur Vénus, l'ensemble du carbone s'est retrouvé stocké dans l'atmosphère sous forme de CO₂, générant un fort effet de serre. Sur Mars, le CO₂ représente plus de 90 % de l'atmosphère mais l'atmosphère de Mars est plus légère que celle de la Terre. Seul 1 % du carbone martien est présent dans l'atmosphère. L'absence d'effet de serre lié au CO₂ ainsi que la distance au Soleil de Mars ont fait de celle-ci une planète bien plus froide que la Terre (Kasting et al. 1988). Sur Terre, la diminution globale de la teneur atmosphérique en CO₂ depuis l'Archéen est liée à un déséquilibre entre les sources (volcanisme et dégazage du manteau) et les puits à long terme (altération des silicates, transfert du CO₂ vers le manteau).

L'évolution de la composition chimique des enveloppes externes de la Terre (lithosphère, atmosphère, hydrosphère) se fait en interaction avec la biosphère depuis l'apparition de la vie. L'atmosphère, où les temps de résidence sont faibles, est aux avant-postes de ces interactions, étant à la fois le produit du dégazage mantellique et d'équilibres avec l'océan tout en constituant le réceptacle des produits de l'activité biologique (CO_2 , CH_4 , O_2). Ainsi, si hydrosphère et biosphère laissent des traces directes dans les sédiments, parfois lisibles après presque 4 Ga, l'évolution de la volatile atmosphère ne laisse que des traces indirectes dans les sédiments. Pour essayer de reconstituer les variations de la composition chimique de l'atmosphère, notamment en CO_2 , la communauté scientifique cherche de plus en plus à développer des traceurs, biologiques ou géochimiques, de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique. Le CO_2 est en effet le gaz à effet de serre dont la teneur atmosphérique actuelle est la plus élevée (après la vapeur d'eau) et les rejets anthropiques semblent bousculer un état stationnaire du cycle du carbone, faisant remonter la $p\text{CO}_2$ atmosphérique à son niveau le plus élevé depuis 2,1 millions d'années (Hönisch et al. 2009). Le développement de traceurs coïncide notamment avec la prise de conscience du risque de perturbations environnementales (modifications climatiques, acidification de l'océan) liées à l'augmentation anthropique de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique. Il est indispensable de comprendre les phénomènes naturels permettant le stockage du carbone hors de l'atmosphère et régulant la $p\text{CO}_2$ atmosphérique. Le cycle du carbone est donc au cœur de cette étude.

Au dix-neuvième siècle, Jacques-Joseph Ebelmen constata que les carbonates constituaient le principal stock de carbone sur Terre. Il postula l'existence d'un transfert allant du carbone atmosphérique vers la précipitation de carbonates de calcium, tout en s'interrogeant sur l'origine du calcium nécessaire. En effet les granites présents à la surface du globe ne peuvent contenir suffisamment de calcium pour la synthèse de la totalité des carbonates existant. Il met donc en évidence la nécessité d'un cycle. L'une des caractéristiques du cycle du carbone consiste en l'imbrication de processus régis sur des échelles de temps différentes et plus courtes que celle du processus très long terme décrit précédemment. Les mécanismes régissant le cycle du carbone à toutes les échelles de temps sont devenus un objet d'étude de première importance, notamment sur la place jouée par le système des carbonates (Urey 1952). Le système des carbonates dans l'océan, dont l'alcalinité et le pH sont deux paramètres importants et mesurables, est étroitement lié à la $p\text{CO}_2$ atmosphérique. Il est donc intéressant de pouvoir accéder à la valeur du paléo-pH océanique. Dans une situation d'état stationnaire du cycle du carbone entre ses réservoirs, c'est le pH et la teneur en carbone dissous de l'océan qui dirigent la $p\text{CO}_2$ atmosphérique.

Depuis 1850, la $p\text{CO}_2$ atmosphérique a augmenté de 280 à 370 ppm, ce qui fait intervenir des échelles de temps très courtes, délicates à étudier dans le passé géologique. Un des enjeux de l'étude du cycle externe du carbone est néanmoins de réussir à comprendre comment les enveloppes de surface, par les différentes boucles de rétroaction à moyenne échelle de temps (10^3 - 10^6 ans), réagissent au dégazage brutal de grandes quantités de CO_2 vers l'atmosphère. Si aucune situation ne peut prétendre être un analogue parfait de la situation actuelle, évaluer (1) la nature, (2) la rapidité de réponse des boucles de rétroaction mises en jeu et (3) les quantités de carbone pouvant être stockées dans les sédiments sous une forme autre que CO_2 grâce à l'activation de ces boucles est une étude qui peut être réalisée sur des événements passés.

En particulier, l'histoire du Phanérozoïque est ponctuée de périodes de crises dont certaines peuvent être rattachées à la mise en place de traps basaltiques (Courtilot 1994). La mise en place de ces traps est associée entre autres au dégazage de volumes extrêmement importants de CO_2 en un laps de temps relativement court à l'échelle des temps géologiques et de la tectonique. L'atmosphère voit sa teneur en CO_2 non plus contrainte par la $p\text{CO}_2$ océanique mais par un forçage externe. Dans ce contexte, il a été choisi de se pencher sur les événements de la limite Trias-Jurassique (TJ), l'une des plus cinq plus grosses extinctions en masse du Phanérozoïque (Raup and Sepkoski 1982). La perturbation de la composition atmosphérique (CO_2 , SO_2 , méthane, vapeur d'eau et aérosols) liée à la mise en place de la CAMP (Central Atlantic Magmatic Province) constitue l'une des causes les plus probables de cette extinction. Associé à l'ouverture de l'Atlantique Central lors de la dislocation de la Pangée à la limite TJ, la CAMP est en effet sans doute le trap le plus important du Phanérozoïque (Marzoli et al. 1999).

Etudier le cycle du carbone au cours du Phanérozoïque passe par l'utilisation de traceurs indirects de la teneur atmosphérique en CO_2 . Parmi les traceurs de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique, les isotopes du bore des carbonates occupent une place à part dans cet ouvrage. Une partie de ce travail a consisté en effet à développer la mesure des isotopes du bore des carbonates sur MC-ICP-MS, ceux-ci permettant la reconstruction du paléo-pH des océans. Pour utiliser la composition isotopique du bore des carbonates pour la reconstruction du pH, la composition isotopique des océans contemporains des carbonates doit être connue. Le temps de résidence du bore est grand (>10 Ma) devant le temps de mélange océanique (1500 ans). Sa signature océanique est isotopiquement homogène et ses variations temporelles potentielles renseignent sur des phénomènes long terme. Dans ce contexte, mais également afin de mieux reconstruire le pH océanique à partir de la composition isotopique du bore des carbonates, une partie de cette thèse a consisté en l'analyse de la composition isotopique d'évaporites marines reflétant celle de l'eau de mer à partir de laquelle elles ont précipité.

Au cours de ce mémoire, nous commencerons donc par présenter le cycle externe du carbone sur Terre. Nous insisterons sur les échelles de temps situées entre 10^5 et 10^7 années et sur les fractionnements isotopiques associés aux flux constituant ce cycle avant d'entrer plus en détail sur la reconstruction de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique au cours du Phanérozoïque. La présentation sera articulée selon neuf chapitres.

Le chapitre I permet de définir le cycle actuel du carbone et son état stationnaire.

Les chapitres suivants sont regroupés en trois parties thématiques.

La première partie thématique de ce mémoire regroupe trois chapitres (chapitres II à IV) dont l'objectif est d'étudier le contexte paléo-environnemental de la limite TJ. Le chapitre III présente les résultats d'une étude de modélisation du dégazage de CO_2 lors de la mise en place de la CAMP. Le chapitre IV expose deux études multi-traceurs de coupes des bassins de Wessex (Angleterre) et Eiberg (Autriche) déposées lors de la transition du Trias vers le Jurassique.

La deuxième partie thématique (Chapitre V à VII) est centrée sur l'étude du bore dont la composition isotopique dans les carbonates permet de reconstituer la valeur du pH océanique. Le Chapitre V permet de poser les bases de la théorie du paléo-pHmètre. L'analyse de la composition isotopique du bore, exposée au chapitre VI, est un enjeu analytique en soi. Le chapitre VII présente les résultats de l'analyse des isotopes du bore de carbonates du Bajocien (Jurassique moyen) pour lequel nous proposons une méthode d'interprétation en roche totale. Nous interprétons alors ces données en terme de paléo-pH de l'eau de mer et mettons en évidence les implications paléo-environnementales.

La troisième partie thématique (Chapitre VIII et IX) a pour objectif d'exposer l'étude de la composition isotopique du bore dans des inclusions fluides de halites du Phanérozoïque. Cette étude permet d'initier la reconstitution des variations de la composition isotopique du bore de l'eau de mer. Cela est indispensable à la reconstruction du pH océanique à partir du bore des carbonates (Chapitre VIII). Cette étude permet de proposer un outil supplémentaire pour l'étude des variations de la composition chimique de l'océan au cours des temps géologiques (Chapitre IX).

- Courtilot, V.** (1994). Mass extinctions in the last 300 million years: One impact and seven flood basalts? *Israel Journal of Earth Sciences* 43: 255-266.
- Hessler, A.M., Lowe, D.R., Jones, R.L. and Bird, D.K.** (2004). A lower limit for atmospheric carbon dioxide levels 3.2 billion years ago. *Nature* 428(6984): 736-738.
- Hönisch, B., Hemming, N.G., Archer, D., Siddall, M. and McManus, J.F.** (2009). Atmospheric Carbon Dioxide Concentration Across the Mid-Pleistocene Transition. *Science* 324(5934): 1551-1554.
- Kasting, J.F.** (1993). Earth's early atmosphere. *Science* 259(5097): 920-926.
- Kasting, J.F. and Ackerman, T.P.** (1986). Climatic consequences of very high carbon dioxide levels in the earth's early atmosphere. *Science* 234(4782): 1383-1385.
- Kasting, J.F., Toon, O.B. and Pollack, J.B.** (1988). How climate evolved on the terrestrial planets. *Sci Am* 256(2): 90-7.
- Marzoli, A., Renne, P., Piccirillo, E., Ernesto, M., Bellieni, G. and De Min, A.** (1999). Extensive 200-Million-Year-Old Continental Flood Basalts of the Central Atlantic Magmatic Province. *Science* 284(5414): 616-618.
- Raup, D.M. and Sepkoski, J.J.** (1982). Mass Extinctions in the Marine Fossil Record. *Science* 215(4539): 1501.
- Sleep, N.H. and Zahnle, K.** (2001). Carbon dioxide cycling and implications for climate on ancient Earth *Journal of Geophysical Research - Part E-Planets* 106(1): 1373-1400.
- Urey, H.C.** (1952). The planets: Their origin and development. *Mrs. Hepsa Ely Silliman Memorial Lectures, Yale University, London: Cumberlege, 1952.*

Chapitre I - Cycle externe du carbone sur Terre : définition d'un état stationnaire

Introduction : les modèles conceptuels du cycle du carbone, le monde de Walker et le monde de Raymo

A l'échelle des temps géologiques, la description du cycle du carbone est traditionnellement centrée sur l'altération des silicates à la surface des continents et la précipitation de carbonates dans l'océan. L'altération des silicates entraîne la consommation de CO₂ hors de l'atmosphère et la création d'alcalinité dans les rivières. Dans l'océan, carbone dissous et alcalinité permettent la précipitation de carbonates et le stockage du carbone dans les sédiments. Une partie du carbone dissous est ré-émis dans l'atmosphère sous forme de CO₂ lors de la précipitation de carbonates. Par ailleurs, de par son rôle de gaz à effet de serre, le CO₂ est un acteur du climat à la surface du globe, climat qui agit en retour sur l'intensité de l'altération. Les liens entre CO₂, altération et climat peuvent alors être schématisés sous forme d'un modèle conceptuel.

Le premier modèle conceptuel du cycle du carbone a été proposé en 1981 : c'est l'hypothèse du thermostat de Walker (Walker et al. 1981). Ce modèle est le premier à relier explicitement régulation de la température moyenne à la surface du globe et cycle du carbone, l'interaction entre les deux se faisant par le biais de l'altération des silicates.

En effet, le flux de consommation de CO₂ par l'altération des silicates suivi de la précipitation de carbonate peut entraîner un stockage du carbone hors de l'atmosphère sur le long terme (supérieur à 10⁵ ans). Cette diminution de la pression partielle de CO₂ (pCO₂) atmosphérique génère une baisse de l'effet de serre et de la température de surface. L'intensité de l'altération diminue et le CO₂, moins consommé, s'accumule dans l'atmosphère (Fig. I-1).

A l'inverse, le modèle de Raymo (1988) met en avant l'influence de l'orogénèse sur l'altération des silicates. La création de relief entraîne l'accélération de la dénudation physique qui accélère à son tour l'altération chimique des roches, accroissant la consommation de CO₂. Il en résulte que la mise en place de chaîne de montagne entraînerait un refroidissement notable de la surface du globe et l'éventuelle apparition de périodes glaciaires.

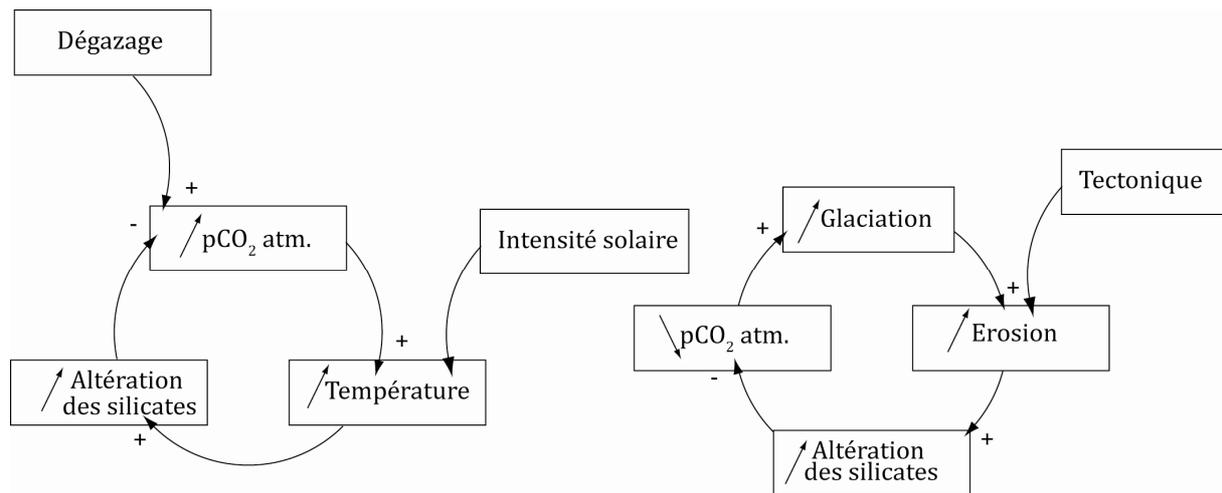


Fig. I-1. Principe de la régulation à long terme du CO₂ atmosphérique : le monde de Walker (1981, à gauche) et le monde de Raymo (1988, à droite).

Dans un monde régi par le thermostat de Walker, le système Terre est dans un état d'équilibre réagissant à un forçage externe (l'insolation) tandis que dans le cas du modèle de Raymo, le système Terre est soumis à une perturbation interne (la géodynamique) entraînant une rétroaction négative sur les surfaces continentales

Comme souvent dans le cas de représentations conceptuelles, des simplifications sont effectuées. En effet, le cycle du carbone est un emboîtement de flux concernés par des échelles de temps différentes. La complexité de ce cycle vient des divers échanges entre les enveloppes terrestres : hydrosphère, lithosphère, atmosphère et biosphère et de la nécessité de prendre en compte le sous-cycle du carbone organique. Les carbonates ne sont pas la seule forme de stockage de carbone à long terme puisque la matière organique fossile représente 1/6 du stock de carbone sédimentaire.

La capacité de stockage de carbone de l'océan, par équilibre avec l'atmosphère, est intimement liée au pH et à l'alcalinité océanique ainsi qu'à la circulation océanique. Par ailleurs, à la surface des continents, les carbonates et la matière organique sont également soumis à l'influence oxydante et acidifiante de l'atmosphère, participant au cycle géologique du carbone.

Dans le cadre de cette étude, nous allons définir les grands éléments du cycle externe du carbone en nous intéressant aux mécanismes de séquestration naturelle du carbone hors de l'atmosphère. Nous présenterons donc, au cours de cette partie d'introduction, les principaux concepts, réservoirs et flux du cycle du carbone pour définir le probable état d'équilibre qui définit le système Terre à différentes échelles de temps.

I-1. Le cycle externe actuel du carbone : aperçu d'ensemble

Les différentes boucles du cycle externe du carbone impliquent des échelles de temps très variables (Figs. I-2 et I-3), de l'ordre de la journée (phénomènes de photosynthèse ou de respiration) au million d'années (phénomènes géologiques tels que l'altération de silicates). Si nous nous intéresserons dans cette étude principalement aux échelles de temps supérieures à 10^4 ans, il est intéressant de les replacer dans un contexte plus global. Les échelles de temps des différentes boucles du cycle du carbone constituent le premier point de cette présentation. Une fois définies les échelles de temps et les flux associés, les réservoirs concernés seront décrits.

I-1.1. Flux et échelles de temps

A court terme (jour, année, Fig. I-3A), les réactions métaboliques (prélèvement de carbone lors de la photosynthèse, émission de carbone lors de la respiration) sont à la base des flux entre l'atmosphère et l'océan, d'une part, l'atmosphère et la biomasse continentale, d'autre part. Il est possible d'enregistrer des variations de la $p\text{CO}_2$ atmosphériques à l'échelle saisonnière, respiration et photosynthèse s'équilibrant à l'échelle de l'année. La quantité de carbone mobilisé hors de l'atmosphère par la photosynthèse est légèrement supérieure à celle libérée par la respiration. Une partie de la matière organique est en effet exportée par les rivières sous forme particulaire ou dissoute ; une autre partie échappe à l'oxydation et constitue la fraction humique des sols.

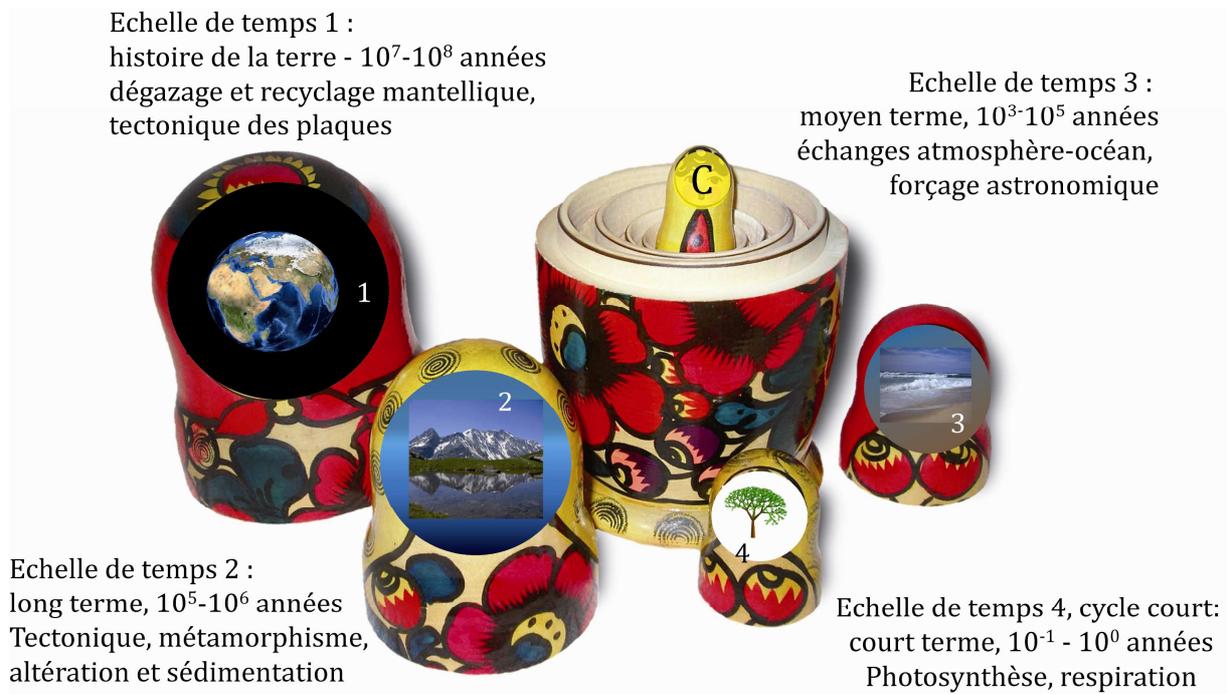


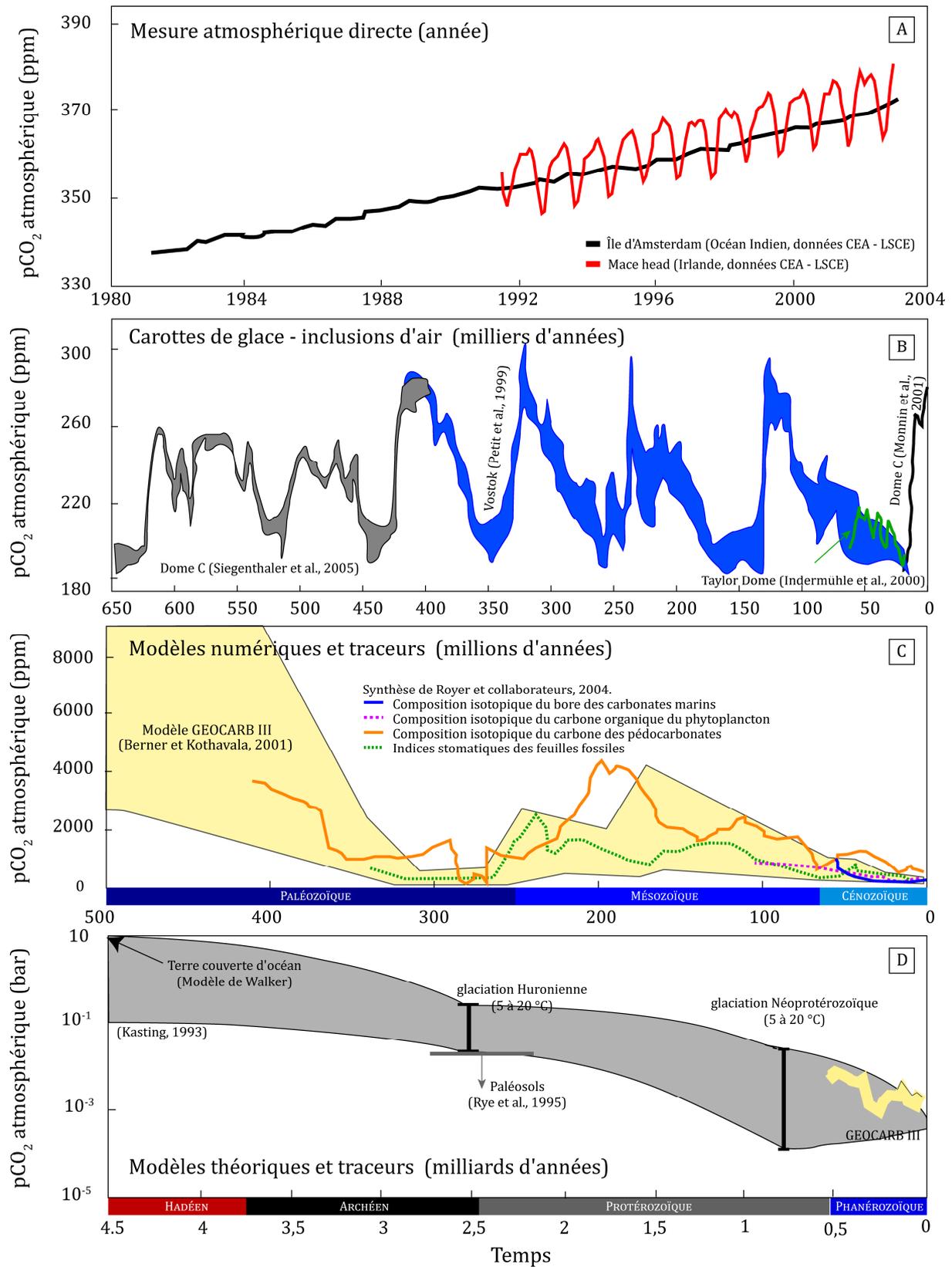
Fig. I-2. Imbrication des échelles de temps du cycle du carbone, du jour au milliard d'années.

A moyen terme (1 à 100 ka, Fig. I-3B), les phénomènes d'échanges entre l'atmosphère et l'océan prennent le pas sur la photosynthèse et la respiration, c'est le processus de pompe physique, lié à la circulation océanique (section I-2). Les cycles astronomiques de Milankovitch constituent un des forçages de cette échelle de temps. Des variations de l'activité biologique sur le moyen terme peuvent aussi entrer en compte à cette échelle de temps, transférant le carbone vers le carbone organique sédimentaire.

A plus long terme (100 ka à 1 Ma, Fig. I-3C), le cycle du carbone est dominé par les variations de l'activité volcanique, l'altération des roches de surface et la séquestration du carbone dans les sédiments sous forme de carbonates ou de matière organique. Ces phénomènes représentent le principal flux de sortie du carbone de l'atmosphère sur le long terme : piégé par l'altération des silicates et des carbonates, le CO₂ se retrouve pompé hors de l'atmosphère.

Enfin, à l'échelle de l'histoire de la Terre (1 Ma à 1Ga, Fig. I-3D), le dégazage du manteau au niveau des dorsales océaniques et des points chauds ainsi que le métamorphisme, notamment au niveau des chaînes de montagne, délivrent du carbone dans l'atmosphère. Le retour du carbone vers le manteau au niveau des zones de subduction entre également en ligne de compte à ces échelles de temps. De plus, la tectonique joue également un rôle sur le long terme, la disposition des continents ayant une incidence sur le climat et en retour sur l'altération et le cycle du carbone.

Fig. I-3. (Page 15) Evolution de la pCO₂ atmosphérique à différentes échelles de temps. A l'échelle de la décennie (Fig. I-3A), des relevés atmosphériques fournissent des mesures directes, montrant l'influence de la végétation sur les variations saisonnières (Irlande). A l'échelle de la centaine de millier d'années (Fig. I-3B), la reconstruction de cette pCO₂ est basée sur la mesure de celle des bulles d'air piégées dans les carottes de glace Antarctique (Petit et al. 1999 ; Indermühle et al. 2000 ; Monnin et al. 2001 ; Siegenthaler et al. 2005), les cycles étant déterminés par un contrôle astronomique (cycles de Milankovitch). Sur le cours du Phanérozoïque (Fig. I-3C), les données compilées (Royer et al. 2004) sont groupées par traceurs. Ces données sont comparées aux résultats du modèle GEOCARB III, indiqué dans la figure sous forme de son domaine d'erreur (Bernier and Kothavala 2001). Quant à l'échelle de temps de l'histoire de la Terre (Fig. I-3D), les résultats affichés sont ceux du modèle de (Kasting 1993), sur lesquels est indiqué à titre d'exemple la limite fournie par l'étude de paléosols de (Rye et al. 1995).



I-1.1. Les réservoirs

Le CO₂ atmosphérique est à peu près au centre de tous les flux de carbone à la surface du globe. Bien que ce dernier constitue, comme nous allons le voir, un réservoir de carbone de petite taille, il joue un rôle pivot crucial dans le déroulement du cycle externe (Fig. I-4).

I-1.1.1. Le manteau

Bien que ne faisant pas partie des enveloppes externes, le manteau joue un rôle dans le cycle externe car il constitue la source de carbone de ces enveloppes. Une estimation de la quantité de carbone stocké dans le manteau supérieur est de $36 \cdot 10^{21}$ molC soit $430 \cdot 10^6$ GtC (Javoy 1998). Une telle quantité de carbone est plus de 5 fois supérieure à celle de l'environnement superficiel. Le flux de carbone d'origine mantellique dégazé vers l'atmosphère est de $2,15 \cdot 10^{12}$ molC.a⁻¹.

I-1.1.2. La lithosphère et le carbone sédimentaire

Le temps de résidence du carbone dans les sédiments est de l'ordre de 200 Ma. Le carbone y est essentiellement contenu dans les carbonates et la matière organique fossile. Ces sédiments s'accumulent au fond des océans - selon des mécanismes détaillés plus loin - avant d'être éventuellement exhumés sous le jeu combiné de la tectonique et des variations du niveau marin.

Les carbonates sédimentaires ($5 \cdot 10^{21}$ molC) représentent la majorité du carbone superficiel terrestre (environ 80 %). Sous forme de CO₂ dans l'atmosphère, ce stock de carbone serait équivalent à une pression atmosphérique d'environ 60 atmosphères.

La matière organique sédimentaire (entre $0,4 \cdot 10^{21}$ et $1,25 \cdot 10^{21}$ molC) est stockée dans les sédiments sous forme massive (charbons), d'hydrocarbures (liquides ou gazeux), de kérogènes (matière organique dispersée), ou encore de clathrates. Ces hydrates de gaz (entre $0,25$ et $0,8 \cdot 10^{18}$ molC), essentiellement de méthane, se forment dans les sédiments à partir du méthane biogénique produit en milieu anoxique. Il ne s'accumule néanmoins que dans un domaine limité, fonction des conditions de température et de pression requises pour leur stabilité. Il en résulte que leur distribution géographique est limitée aux hautes latitudes et aux marges continentales. Dans les régions polaires, ils sont communément associés au permafrost.

I-1.1.3. L'atmosphère

Le carbone est présent dans l'atmosphère sous forme de deux gaz à effet de serre indispensables au maintien d'eau liquide à la surface du globe, CO_2 et CH_4 . La quantité totale de carbone contenu dans l'atmosphère est 50 fois moindre que celle contenue dans l'océan, avec des temps de résidence relativement faible, à savoir ~ 7 ans pour le méthane et ~ 20 ans pour le CO_2 . Ces deux gaz ne représentent qu'une faible partie des gaz atmosphériques (respectivement 382 et 1,745 ppm, soit $62,5 \cdot 10^{15}$ molC en totalité), derrière la vapeur d'eau (4000 ppm, premier gaz à effet de serre de la planète en termes de concentration atmosphérique). Si l'effet de serre imputable au CO_2 est mis en évidence au milieu du 19^e siècle (Tyndall 1859), la sensibilité de la température moyenne du globe à la $p\text{CO}_2$ atmosphérique est établie en 1896 (Arrhenius 1896). Les calculs d'Arrhenius montrent que les gradients de température pôle-équateur diminuent en cas de hausse du CO_2 atmosphérique, la température augmentant beaucoup plus rapidement au niveau des pôles que de l'équateur. En termes de climat, le rôle de la vapeur d'eau est plus délicat à mettre en évidence, car sa concentration dans l'atmosphère est fonction de la température de l'air et de la circulation atmosphérique, auxquelles il faut rajouter la formation des nuages. Ces phénomènes varient donc même à l'échelle de l'heure. C'est pourquoi, sur l'exemple des travaux d'Arrhenius, le CO_2 est plus généralement envisagé comme la variable clé de la régulation du climat sur le long terme, même si sa concentration est faible par rapport à la vapeur d'eau.

I-1.1.4. L'hydrosphère

Le terme hydrosphère est ici employé pour l'océan. Le carbone y est présent entre autres sous forme de Carbone Inorganique Dissous (ΣCO_2) et Carbone Organique Dissous (DOC, Dissolved Organic Carbon). Le ΣCO_2 regroupe l'ensemble des espèces minérales du carbone présentes dans l'eau de mer : $\text{CO}_{2\text{aq}}$, H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} . Le carbone est également présent sous forme de carbone particulaire, organique (POC, Particulate Organic Carbon) et minéral (PIC, Particulate Inorganic Carbon), présents dans la colonne d'eau et susceptibles d'être respectivement respirés, dissous ou entraînés vers les sédiments.

Au pH de l'eau de mer, l'ion bicarbonate prédomine parmi les espèces du carbone inorganique dissous. Le ΣCO_2 est réparti de manière hétérogène dans l'océan. Celui-ci est en effet constitué de différentes masses d'eau. Sans entrer dans les détails, il se découpe verticalement en deux grandes zones, la couche mixte et l'océan profond. La couche mixte contient seulement $61,6 \cdot 10^{15}$ molC contre $3100 \cdot 10^{15}$ molC pour l'océan profond.

La couche mixte est la partie superficielle de l'océan, rendue turbulente par les interactions avec l'atmosphère (action du vent, de l'évaporation, de la formation de glace ou les variations de température) ou la dissipation de l'énergie des vagues. Les variations d'épaisseur sont très importantes pour la couche mixte. Sa profondeur peut atteindre 2000 m en zone polaire (mer du Labrador) par la formation de saumures résultant de la glaciation de l'eau de mer. En été (relatif à l'hémisphère considéré), la couche mixte est moins épaisse car le réchauffement de la surface de l'océan génère une stratification de densité thermique qui limite la pénétration des mélanges générés par le vent. Ceci étant, la couche mixte ne peut donc être confondue avec la zone photique (définie par la profondeur jusqu'à laquelle pénètre la lumière, permettant la photosynthèse).

Les deux couches océaniques sont mises en contact notamment par la circulation thermohaline. Les eaux froides et denses, plongent au niveau des pôles. La solubilité du CO₂, décrit par la loi de Henry, est plus importante à basse température. Ces eaux froides constituent alors les eaux de fond, riches en ΣCO₂, avant de remonter vers la surface à l'équateur. En se réchauffant, la solubilité du carbone dans la masse d'eau diminue et du CO₂ est relâché. Les temps de résidence vont être alors très différents, de l'ordre de 380 ans dans la couche mixte et de 10⁵ ans pour l'océan profond. Une modification des gradients de température liée à l'augmentation de l'effet de serre comme calculé par Arrhenius (1896) aurait pour conséquence une modification des circulations océaniques et donc du fonctionnement de la pompe physique.

I-1.1.5. La biosphère

La matière organique s'organise à partir de structures carbonées. La biosphère joue donc un rôle important dans le cycle du carbone, permettant la transformation du carbone minéral en carbone organique, via la photosynthèse. Il convient cependant de séparer les biomasses marines et continentales car elles présentent de nombreuses différences au point de vue des cycles court et long terme du carbone. La première est quantitativement beaucoup moins importante, avec un taux de renouvellement beaucoup plus rapide (quelques semaines). A l'inverse, la biomasse continentale représente une quantité de carbone plus faible mais ce carbone est piégé pour plus longtemps, avec un temps de résidence de l'ordre de l'année. Enfin, leurs modalités de sédimentation sont tout à fait différentes. La matière organique océanique doit traverser la colonne d'eau avant d'être éventuellement piégée par les sédiments marins tandis que la matière organique continentale est entraînée par les rivières et sédimentée au niveau des embouchures de fleuve.

I-1.1.6. Les sols

Lieu d'interaction entre biosphère, atmosphère et lithosphère, les sols représentent un milieu complexe qui contient deux formes de carbone : carbone organique des litières et humus (matière organique « morte », susceptible d'être transférée vers les sédiments marins ou lacustres) et carbonates pédogénétiques (carbonates dont la précipitation *in-situ* est le résultat de l'activité biologique des sols). Ils constituent donc un potentiel piège de carbone et la teneur en CO₂ d'un sol est aisément 100 fois supérieure à celle de l'atmosphère.

Ces processus dépendent des propriétés du sol (texture, teneur en argile, minéralogie, acidité). Le stock de carbone organique présente un équilibre dynamique entre les apports de débris végétaux et la perte de la matière organique de la litière par respiration. Le taux de respiration dépend principalement de la température et de la disponibilité d'oxygène. Dans les conditions normales aérobies des sols, environ 1 % de la matière organique s'accumule dans la fraction stable qu'est la fraction humique (soit $33 \cdot 10^{12} \text{ molC} \cdot \text{a}^{-1}$).

Les temps de résidence des différents compartiments de carbone dans le sol vont de un an à plusieurs années en fonction de la composition biochimique pour le carbone organique (la lignine étant par exemple plus stable que la cellulose) à des dizaines voire des milliers d'années pour la fraction stable. Le carbone stable est séquestré dans le sol de façon physique ou chimique. La séquestration physique signifie une encapsulation de fragments de matière organique par les particules d'argile ou les macro- ou micro-agrégats du sol ; la séquestration chimique se fait par liaisons spécifiques de la matière organique avec d'autres constituants du sol (colloïdes ou argiles, complexes argilo-humiques). L'interaction des sols avec les eaux de pluie pourra éventuellement mobiliser les éléments du sol pour les conduire vers les rivières, rejoignant ainsi le cycle des processus érosifs (section I-4).

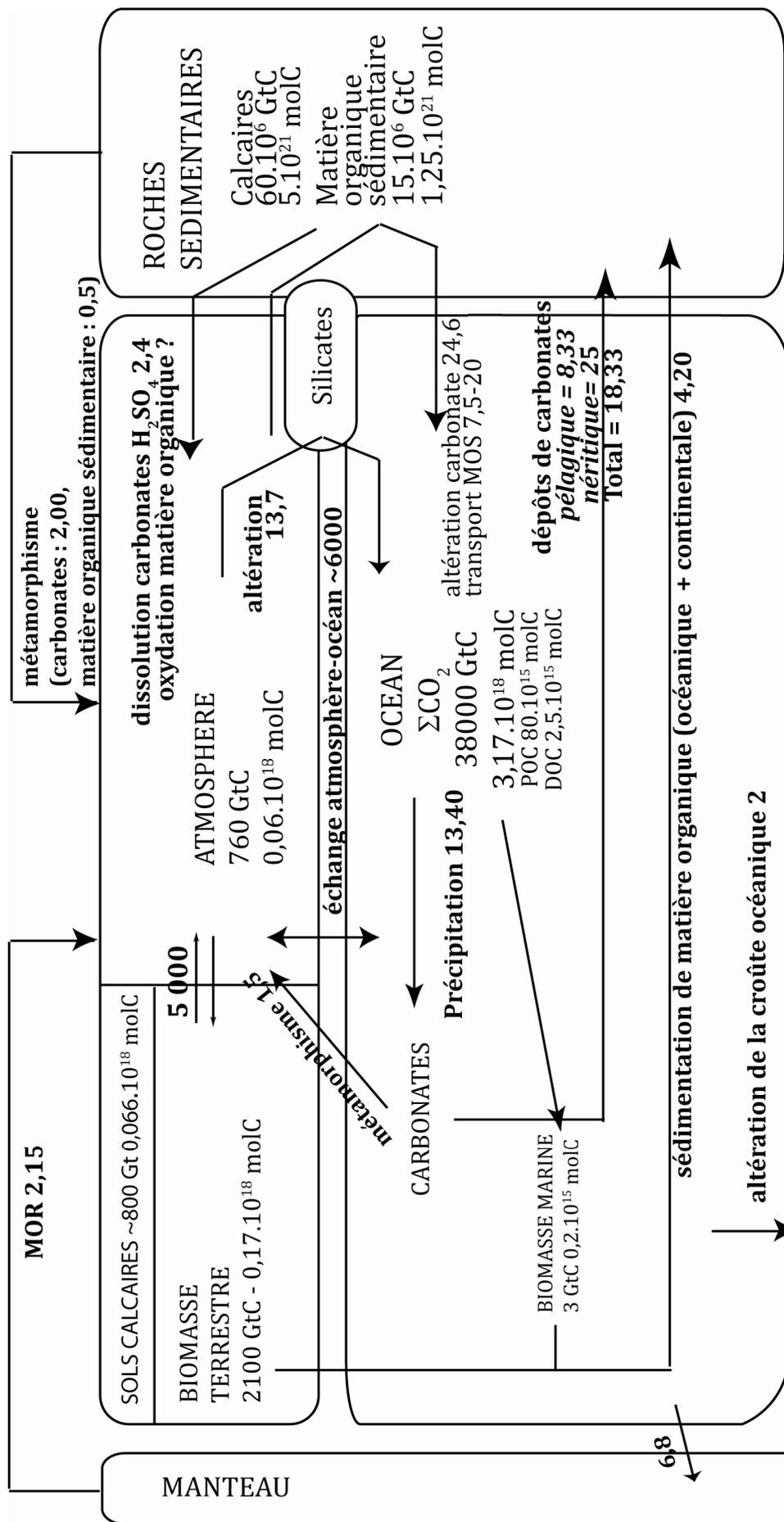
I-1.1.7. La place des clathrates

Les clathrates occupent une place à part dans la matière organique sédimentaire. Ils sont stables dans une gamme donnée de pression et de température (de -10°C à 100 m de profondeur à +10°C à 500 m) et se forment donc des zones spécifiques, essentiellement les talus continentaux, à 150 m de profondeur au moins (Kvenvolden 1998)¹. Ils semblent pouvoir constituer leur propre boucle de rétroactions face aux éventuelles modifications climatiques, agissant sur des boucles de temps de l'ordre de 10 ka à 100 ka. Leur formation prélève du carbone hors de l'atmosphère, diminuant la température, générant une potentielle glaciation. Celle-ci entraîne

¹ Précisons que des clathrates se forment aussi sous les pergélisols des zones de hautes latitudes.

une baisse du niveau marin qui à son tour déstabilise les clathrates formés, entraînant leur retour vers l'atmosphère.

Fig. I-4. (Page 21) Cycle externe du carbone : taille des réservoirs actuels et importance des flux (valeurs Dupré et al., 2003 ; Calmels, 2008 ; Gaillardet et Galy, 2008 ; Hilton et al. 2008 ; Li et al., 2008). Les flux, en gras, sont indiqués en 10^{12} molC.a⁻¹.



I-2. Le couplage océan-atmosphère dans le contrôle de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique

Les océans représentent l'un des principaux acteurs du cycle externe du carbone, tant par leur rôle de réservoir (océan profond) que de transfert du carbone (enfouissement sous forme de matière organique ou de carbonates, stockage du CO_2 à moyen terme par l'océan profond). Il intervient donc aux différentes échelles de temps du cycle du carbone dans un entrelacement de phénomènes complexes parfois difficiles à individualiser. Environ $6.10^{15} \text{ molC.a}^{-1}$ sont échangées entre océan et atmosphère. La conséquence directe de l'existence de ces équilibres est la capacité tampon de l'océan vis-à-vis du CO_2 atmosphérique. Couplée à la circulation océanique, elle permet à l'océan de stocker $3,17.10^{18} \text{ molC}$ alors que l'atmosphère ne contient que $0,06.10^{18} \text{ molC}$.

Nous allons montrer comment, à l'équilibre, la spéciation des carbonates dans l'océan contrôle la teneur en CO_2 de l'atmosphère. La place du carbone inorganique dissous (ΣCO_2) et de l'alcalinité de l'océan dans le cycle du carbone seront introduites, ainsi que les équilibres reliant ces différents paramètres (Fig. I-5).

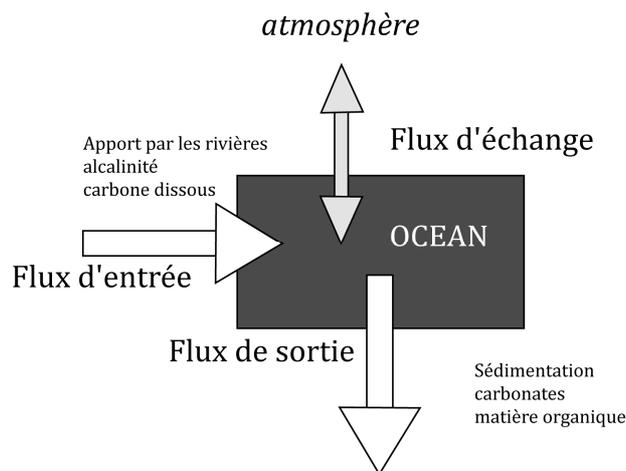


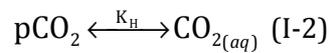
Fig. I-5. Place des échanges océan-atmosphère dans un cycle simplifié du carbone

I-2.1. Chimie du carbone inorganique dissous dans l'océan: ΣCO_2 et spéciation des carbonates.

Le carbone inorganique dissous (ΣCO_2) représente l'ensemble des molécules inorganiques contenant du carbone et présentes dans l'eau de mer (I-1). Il se définit donc comme la somme des concentrations du dioxyde de carbone dissous [$\text{CO}_{2(\text{aq})}$], des ions bicarbonates [HCO_3^-] et carbonates [CO_3^{2-}].

$$\Sigma\text{CO}_2 = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{I-1})$$

La constante de Henry K_H quantifie la proportionnalité entre la teneur en CO_2 dissous dans l'eau de mer ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$) et pCO_2 atmosphérique (équilibre I-2). Cette variable est fonction de la température, la solubilité du CO_2 étant plus faible à température élevée et inversement.



Les autres espèces du carbone sont en équilibre les unes avec les autres, selon la série d'équilibres (I-3).



Cette série d'équilibres peut être simplifiée en ne faisant pas intervenir l'acide carbonique (I-4). K_1 et K_2 représentent les première et seconde constantes de dissociation de l'acide carbonique, reportées dans le diagramme de Sillén (Fig. I-6).

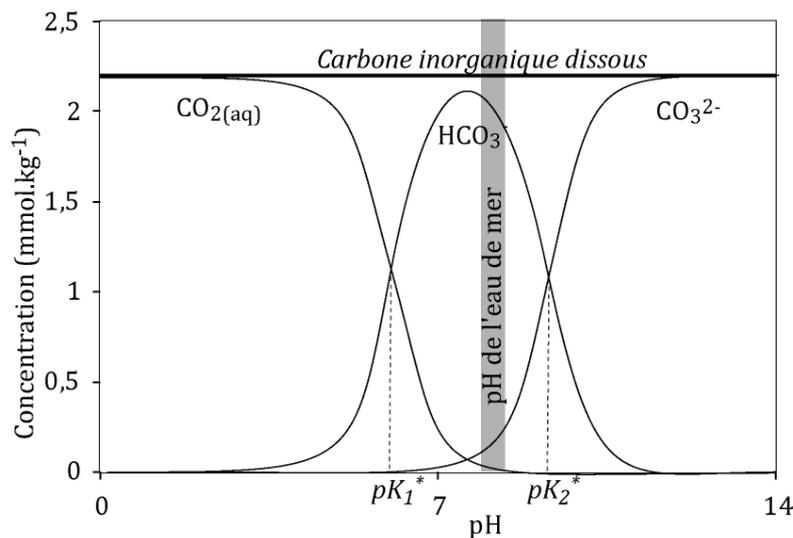
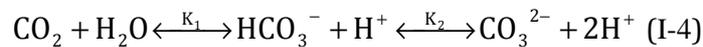


Fig. I-6. Diagramme de Sillén : spéciation des espèces du carbone dans l'océan actuel avec $\text{pK}_1^* = 5.86$ et $\text{pK}_2^* = 8.92$.

Si ces constantes s'expriment théoriquement à partir de l'activité ionique de chaque ion, tenant ainsi compte des interactions entre les espèces en solution, on utilise pour l'eau de mer les constantes apparentes K_1^* et K_2^* . Celles-ci s'expriment en fonction des concentrations ioniques, plus aisées à déterminer que l'activité ionique dans l'eau de mer (éqs I-5).

$$K_1^* = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} \quad (\text{I-5a}) \quad \text{et} \quad K_2^* = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (\text{I-5b})$$

Les variations de proportions de ces espèces seront donc fonction du pH. Ainsi, une augmentation de la teneur en CO_2 atmosphérique entraîne une acidification de l'océan par augmentation de la teneur en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$. Cependant, le $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ et les ions carbonates réagiront pour former des ions bicarbonates, limitant les changements d'acidité. De plus, l'océan contient également une réserve alcaline qui permet d'atténuer la variation du pH.

I-2.2. L'alcalinité océanique

Différentes définitions de l'alcalinité existent et des simplifications sont possibles en fonction des problématiques envisagées.

I-2.2.1. Electro-neutralité et alcalinité

La somme des charges dans l'eau de mer est nulle (condition d'électroneutralité). Cette somme des charges s'exprime en fonction de la concentration $[X]_j$ d'un élément et de sa charge z_j (I-6).

$$\sum_j z_j [X_j] = 0 \quad (\text{I-6})$$

Le léger excès de cations par rapport aux anions est contrebalancé par les ions carbonates, bicarbonates et borates (Fig. I-7).

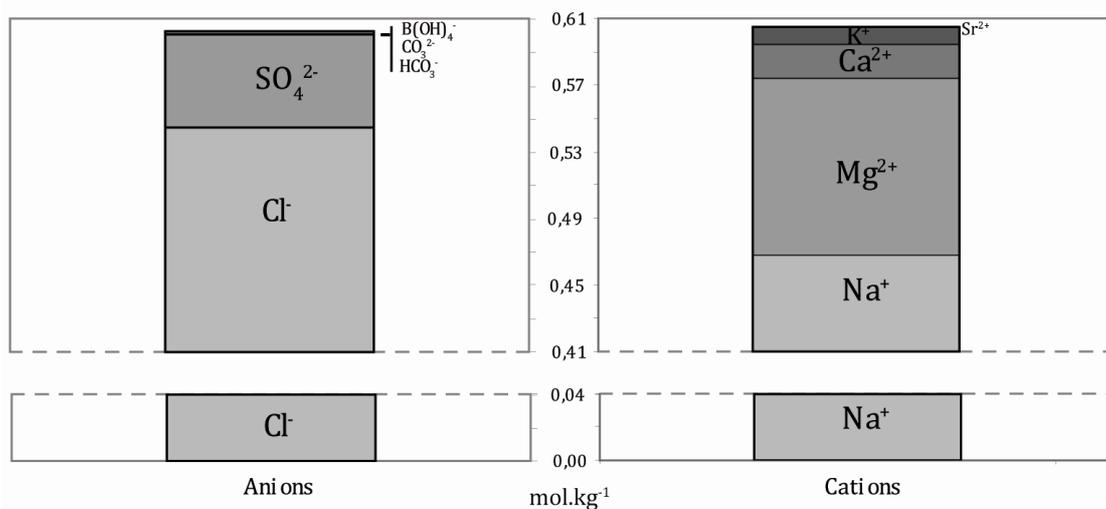


Fig. I-7. Composition chimique de l'océan

À partir de la condition d'électroneutralité, l'alcalinité (I-7) peut se définir en terme de déséquilibre des charges des ions conservatifs (Michard 1989). Les ions conservatifs sont ceux dont les concentrations ne sont pas affectées par des changements de pH, de pression ou de température dans les domaines rencontrés à la surface du globe (Na^+ , K^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-}).

$$A = \sum_j |z_j| \text{cations conservatifs} - \sum_j |z_j| \text{anions conservatifs} \quad (\text{I-7})$$

Cependant, l'océan peut aussi se retrouver saturé en CO_2 car la capacité tampon induite par la réserve alcaline va s'opposer aux variations de pH induites par l'intrusion de CO_2 (I-8).

$$\beta = d\text{TA}/d\text{pH} \quad (\text{I-8})$$

Le pH de l'océan est donc maintenu à une relative constance et l'absorption du CO_2 peut finir par devenir impossible pour l'océan si ses capacités sont saturées.

I-2.2.2. L'alcalinité – espèces donneuses et accepteuses de protons

L'alcalinité peut aussi être traduite comme la différence entre d'une part la somme des espèces dites « donneuses de proton » et les espèces dites « accepteuses de proton » (Dickson and Goyet 1994). L'alcalinité totale est une valeur quantitative donnée par l'équation (I-9). Les espèces donneuses de proton regroupent les espèces présentes en majorité à un pH inférieur à 4,5 (celui auquel H_2PO_4^- est l'espèce dominante) et constituent le membre retranché dans l'équation auquel les protons sont ajoutés (I-9).

$$\begin{aligned} \text{TA} = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] \\ & + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] - [\text{H}^+] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] \end{aligned} \quad (\text{I-9})$$

Les espèces sont pondérées dans l'équation selon le nombre de proton qu'elles sont susceptibles de prendre ou donner pour atteindre l'espèce dominante à un pH de 4,5. Pour les carbonates, H_2CO_3 (soit CO_2) est l'espèce dominante à un pH de 4,5. Les ions carbonates doivent accepter deux protons contre un seul pour les ions bicarbonates pour s'équilibrer avec l'espèce H_2CO_3 . Cela explique également la présence d'espèces non chargées au sein de cette vision de l'alcalinité comme H_3PO_4 espèce dominante du système des phosphates pour un pH de 4,5.

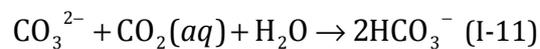
On peut extraire l'alcalinité dite des carbonates (I-10), qui constitue une première approximation. Les carbonates représentent en effet l'essentiel du système acido-basique de l'océan, suivi par le bore (couple acido-basique acide borique ion borate).

$$\text{CA} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{I-10})$$

L'alcalinité apparaît comme le bilan de l'opposition entre l'acidité délivrée dans les enveloppes externes par le volcanisme depuis les enveloppes profondes du globe terrestre (CO_2 , HCl , H_2SO_4) et les bases apportées par l'altération continentale (Sillén 1961).

I-2.2.3. Le système océan, tampon du CO_2 atmosphérique.

L'équilibre entre l'atmosphère et l'océan est atteint quasi-instantanément pour le CO_2 . Ce seul équilibre entraînerait une faible capacité de stockage de CO_2 par l'océan ; les interactions entre les éléments du ΣCO_2 augmentent la capacité de tampon de l'océan vis-à-vis du CO_2 . A l'équilibre entre l'océan et l'atmosphère, la pCO_2 atmosphérique est proportionnelle à la concentration en CO_2 ($[\text{CO}_2]$) des eaux de surface. La présence d'ions carbonates dans l'eau de mer s'oppose aux variations de la concentration en CO_2 par formation d'ion bicarbonates suivant la réaction d'équilibre (I-11). C'est une réaction tampon par rapport au CO_2 .



Le facteur de Revelle se définit comme le rapport entre les variations du ΣCO_2 océanique et les variations de la pCO_2 atmosphérique (I-12).

$$\text{RF}_0 = \left(\frac{d[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2]} \bigg/ \frac{d\text{DIC}}{\text{DIC}} \right) \quad (\text{I-12})$$

En cas de hausse de la pCO_2 atmosphérique, la valeur de ΣCO_2 varie ainsi que les concentrations relatives de CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-} : la proportion d'ions carbonates devient moins importante. Le ΣCO_2 océanique augmente avec la pCO_2 atmosphérique mais de manière non linéaire : la relation entre les deux est quantifiée par le facteur de Revelle RF_0 dont les valeurs sont comprises entre 8 et 15 pour l'océan actuel. De plus, il est important de prendre en compte la pompe physique déjà décrite qui va permettre de piéger le ΣCO_2 dans l'océan profond où il est stocké davantage de temps que dans la couche mixte. Une telle saturation apparaît d'ailleurs actuellement dans l'océan Austral (Le Quéré et al. 2007).

Par ailleurs, des modifications de circulation océanique semblent activer la remontée d'eaux profondes, qui participent à la saturation en CO_2 des eaux de surfaces de l'océan Austral (Le Quéré et al. 2007).

Cependant, il existe différentes boucles dans le cycle du carbone mais celles-ci fonctionnent sur des échelles de temps plus grandes. Sur le plus long terme, lorsque l'océan a atteint la saturation en CO_2 , la consommation du carbone par l'altération des roches de surface peut prendre le relai du stockage océanique si la hausse de pCO_2 atmosphérique n'est pas trop intense.

I-3. L'altération continentale, entre puits et source de CO₂ atmosphérique : constitution des réservoirs carbonaté et alcalin de l'océan.

L'altération chimique se fait par interaction entre l'acidité des eaux de surfaces liée à la présence de carbone dissous et les roches. Elle participe au cycle à long terme du carbone car l'altération des silicates, en délivrant carbone dissous et alcalinité à l'océan, y permet la synthèse de carbonates. La description des processus d'altération est donc indispensable à la compréhension du cycle du carbone et le formalisme de ces flux constitue une part essentielle des modèles numériques du cycle du carbone. Ces mécanismes sont en intime interaction avec l'activité végétale et les propriétés du sol, difficiles à évaluer et à contraindre.

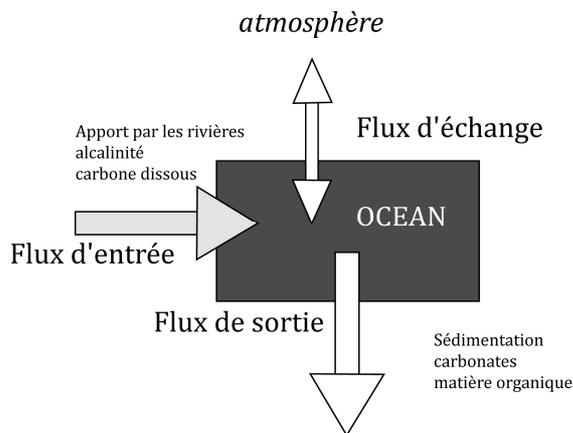


Fig. I-8. Place de l'apport des rivières dans le cycle océanique du carbone : consommation de CO₂ hors de l'atmosphère et apport d'alcalinité à l'océan.

I-3.1. Le rôle des végétaux

L'altération est favorisée par l'activité des végétaux possédant un système racinaire, les végétaux trachéophytes. Ceux-ci participent à l'acidification des sols et à la dissolution des roches mères sous-jacentes par l'activité des racines. Celles-ci rejettent des protons dans le sol au niveau de l'assise pilifère, de manière active. L'activité biologique accélère donc l'altération de la roche et la colonisation des continents par les plantes vasculaires a entraîné une modification importante de l'activité des sols.

L'activité des plantes modifie également le cycle de l'eau dans les sols. En effet, dans un sol sans plante, l'eau provenant des précipitations va soit ruisseler jusqu'aux rivières ou s'infiltrer vers les aquifères ou retourner vers l'atmosphère par évaporation. Dans un sol où une activité végétale existe, les plantes prélèvent de l'eau au niveau des racines et la renvoient dans l'atmosphère au niveau des feuilles : c'est la transpiration. Évaporation et transpiration sont regroupées sous le terme d'évapotranspiration. Le ruissellement des eaux de surface dans les sols est alors la différence entre les précipitations et l'évapotranspiration.

I-3.2. Les processus érosifs et le cycle du carbone : silicates et carbonates

Les processus érosifs regroupent les phénomènes permettant le transport du matériel continental vers les océans, à des échelles de temps généralement longues, au moins supérieur à 10^3 ans. Les processus érosifs au sens large sont constitués d'une part des processus d'altération (ensemble des interactions eau-roche), et d'autre part des processus d'érosion au sens strict (ou dénudation physique, phénomènes mécaniques d'arrachement des roches de leur site initial) et enfin du transport vers les rivières puis jusqu'à l'océan (Fig. I-9).

Les processus érosifs produisent, à partir de la dégradation des roches continentales, argiles et résidus solides (phase solide des sols) et divers ions (dans la solution du sol). Le ruissellement des eaux du sol entraînent une partie de ces éléments figurés et dissous vers les rivières, où ils constituent la phase solide (matière en suspension) et la charge dissoute, puis vers l'océan. Les processus érosifs déterminent donc l'apport d'alcalinité et de carbone dissous aux océans.

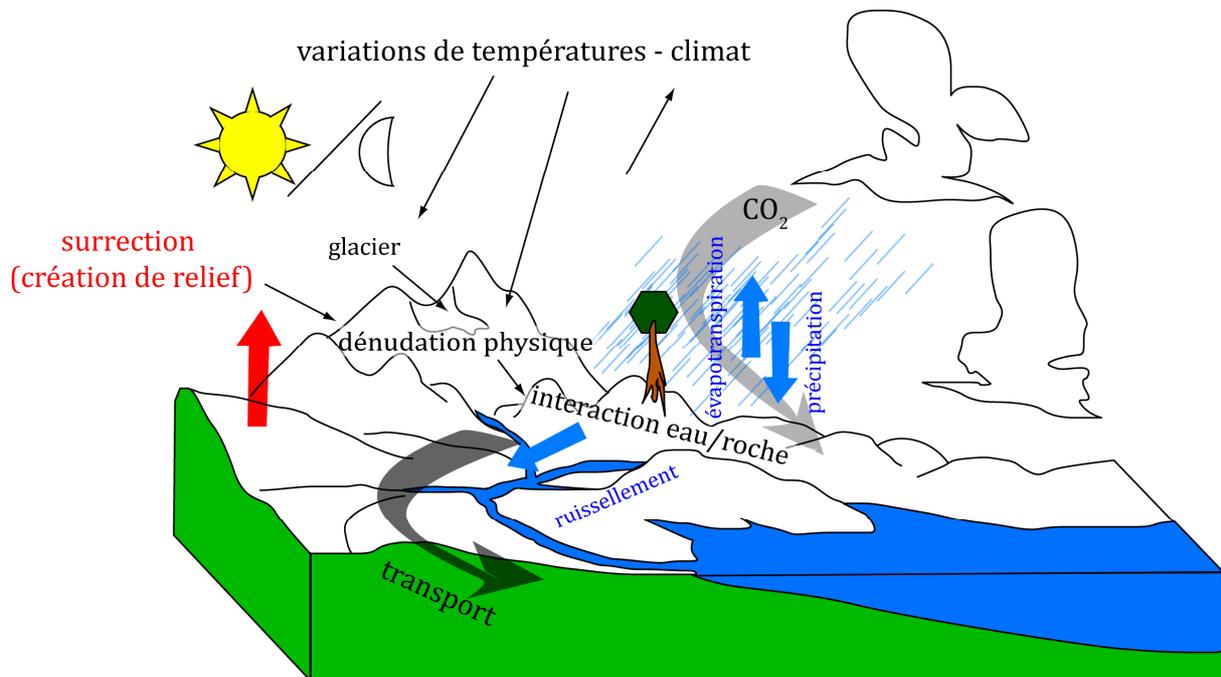


Fig. I-9. Les processus érosifs à la surface des continents : érosion-altération et transport. Les flèches fines indiquent les interactions et les flèches épaisses symbolisent des flux.

Au niveau des processus chimiques d'altération, trois catégories se distinguent : l'altération des silicates, l'altération des carbonates et l'oxydation de la matière organique. Ces phénomènes déterminent la composition chimique des rivières qui vont délivrer les produits de l'altération aux océans où carbone dissous et alcalinité détermineront le pH océanique et agiront sur la pCO_2 atmosphérique. Les processus érosifs ainsi que l'influence réciproque climat-processus érosifs sont donc des points déterminant dans le cycle externe du carbone. Au sein des processus érosifs, les processus chimiques d'altération des roches de surface seront décrits avant la présentation des flux de consommation de CO_2 associés.

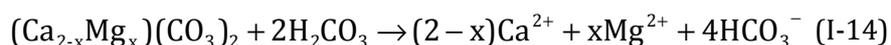
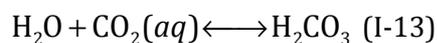
En moyenne, à l'échelle mondiale, 15% de la charge dissoute totale provient de l'altération des silicates, 35% de celle des carbonates et 8% de la dissolution des évaporites. La dissolution des évaporites est nulle en termes d'action sur la consommation de CO₂ atmosphérique. Le reste de la charge dissoute provient des pluies (1%) et de l'atmosphère (37% ; Gaillardet et al., 1999).

Travailler sur la charge dissoute totale des rivières permet d'évaluer l'intensité de l'altération des roches continentales et de remonter à l'influence des différentes lithologies de surface sur la consommation de CO₂ atmosphérique. La quantification des flux de consommation de CO₂ permet l'établissement de lois utilisées dans les modèles numériques tel que celui présenté au chapitre III. Les flux actuels de consommation de CO₂ ont été déterminés par Gaillardet et collaborateurs (1999) à partir d'une étude systématique de la charge dissoute totale des 60 plus grandes rivières mondiales, représentant 54 % du débit total d'apport à l'océan.

Pour estimer les flux de CO₂ associés aux différentes lithologies de la surface des continents, les produits d'altération provenant des silicates, carbonates ou évaporites doivent être distingués. Les rapports HCO₃/Na, Ca/Na et Mg/Na mesurés dans les eaux de chaque rivière permettent de définir les contributions relatives des pôles carbonates/silicates/évaporites à la charge dissoute de ces rivières suite à leur altération. Il faut pour cela corriger les apports des précipitations et des échanges avec l'atmosphère. Ces pôles, ainsi que l'apport des pluies et de l'atmosphère, ont été définis sur des rivières dont le bassin versant est monolithologique (Meybeck 1986; Meybeck 1987; Négrel et al. 1993). Une inversion permet alors de quantifier l'importance relative de l'altération de chaque pôle dans la teneur en carbone inorganique dissous d'une rivière donnée et donc le flux de consommation de CO₂ (Gaillardet et al. 1999).

I-3.3. L'altération des carbonates, entre stockage et rejet de CO₂

L'altération des carbonates a lieu majoritairement sous l'effet de l'activité biologique des sols et de la dissolution du CO₂ atmosphérique vont enrichir les eaux de surface en acide carbonique H₂CO₃ (I-13). Cet acide va entraîner la dissolution des carbonates (de calcium ou de magnésium) en contact avec la solution, comme décrit par l'équation (I-14).



Sur une échelle de 10⁵ ans, la dissolution des carbonates pourra aider à réguler la pCO₂ atmosphérique. Cette durée correspond au temps nécessaire pour que le carbone mis en solution et ayant réagi avec le calcaire soit transporté jusqu'à l'océan (Berner et al. 1983). Le flux de CO₂ ainsi consommé est estimé à 12,3.10¹² molC.a⁻¹ (Gaillardet et al., 1999). À plus long terme (10⁶ ans), l'altération des carbonates (réaction I-14) est invisible pour le cycle du carbone. En effet, pour une molécule de CO₂ consommée au moment de la dissolution du carbonate, une molécule de CO₂ sera relâchée lors de la formation de carbonates dans l'océan.

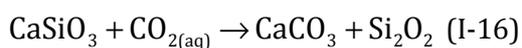
Cependant, dans le cas d'interactions avec l'acide sulfurique, la dissolution de la roche entraînera le relâchement de carbone sans en avoir consommé (réaction I-15). L'acide sulfurique peut provenir de l'interaction de la pyrite sédimentaire FeS₂ avec l'oxygène de l'atmosphère, de la dissolution du sulfure d'hydrogène atmosphérique H₂S ou de certaines matières organiques sédimentaires riches en soufre. Cet acide va pouvoir interagir avec les carbonates, entraînant sulfates, ions bicarbonates, Ca²⁺ et Mg²⁺ vers l'océan (I-15).



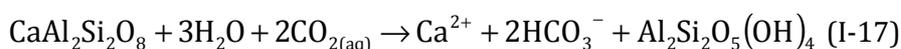
Une étude menée sur la charge dissoute du fleuve Mackenzie (Amérique du Nord) souligne l'importance de ce flux, estimant que 62 % du carbone délivré par la rivière provient de roches carbonatées et seulement 38 % de l'atmosphère, impliquant une action de l'acide sulfurique provenant de l'oxydation de pyrite (Calmels et al. 2007). Pour ces auteurs, cela implique que le bassin versant de la Mackenzie contribue pour presque 30 % à la quantité totale du flux d'oxydation des sulfures sur les continents estimé à l'échelle internationale (contre 4 % de l'apport total de sulfates à l'océan). Le flux d'oxydation de pyrite, estimé à 0,5±0,15.10¹² mol.a⁻¹, est donc probablement sous-estimé. Les résultats d'une étude menée sur le bassin versant de la province de Guizhou (Chine) confirment cette conclusion (Li et al. 2008). Les auteurs estiment que la dissolution des carbonates par l'acide sulfurique génère un flux de CO₂ qui, extrapolé à l'échelle mondiale, représenterait 2,4.10¹² molC/a. Toujours selon Li et collaborateurs (2008), l'estimation du flux de sulfates provenant de l'oxydation de sulfures doit être portée à 2,4.10¹² molS.a⁻¹.

I-3.4. L'altération des silicates, un possible stockage à long-terme

L'altération des silicates des roches magmatiques est le puits de CO₂ atmosphérique prédominant à long terme. Pour deux molécules de CO₂ consommées lors de l'altération des silicates, une seule molécule de CO₂ sera relâchée lors de la formation de carbonates dans l'océan. La réaction bilan (I-16), dite réaction de Urey, traduit ce piégeage du carbone atmosphérique sous forme de carbonate océanique par le biais de l'altération (Urey 1952).



Pour synthétiser un carbonate de calcium ou de magnésium, il est nécessaire d'apporter à l'océan du carbone dissous mais également des ions Ca²⁺ et Mg²⁺. Ce sont donc les silicates calcomagnésiens, dont l'altération délivre les éléments nécessaires à la synthèse de carbonates, qui sont les plus intéressants en terme de stockage de carbone à long terme (I-17, cas de l'anorthite).



Cependant, il est possible de supposer que des échanges ioniques dans les estuaires permettent d'échanger Ca²⁺ et Mg²⁺ de la charge solide avec Na⁺ et K⁺ de la charge dissoute. Le flux de consommation de CO₂ associé à l'altération des silicates a été évalué à 8,7.10¹² molC.a⁻¹ (Gaillardet et al. 1999), auxquels 3,0.10¹² molC.a⁻¹ sont rajoutées pour les lithologies basaltiques, extrapolées à partir de l'étude de sites spécifiques (Réunion, Islande, Java et Açores ; Louvat and Allègre, 1997 ; 1998). Le flux de consommation total est donc de 11,7.10¹² molC.a⁻¹. Cependant, la limite entre les différents pôles lithologiques est difficile à établir. En modifiant la valeur du rapport Ca/Na établissant la limite du pôle silicate, ce flux peut être estimé à 13,6.10¹² molC.a⁻¹. Par ailleurs, par une estimation prenant en compte les variations de température et de runoff en fonction des ceintures climatiques actuelles, la consommation de CO₂ par altération des basaltes est ensuite évaluée à 4,1.10¹² molC.a⁻¹ (Dessert et al. 2003).

I-3.5. Facteur de contrôle de l'altération des roches de surface

I-3.5.1. La lithologie

Très rapidement mise en évidence (Garrels and Mackenzie 1971), l'importance de la lithologie dans le contrôle du taux d'altération doit être prise en compte pour décrire les autres facteurs contrôlant l'altération. En premier lieu, les carbonates s'altèrent plus rapidement que les silicates (Meybeck 1986; Meybeck 1987). Ces études indiquent également que, au sein des silicates, les basaltes au sens large s'altèrent plus rapidement que les granites et les gneiss, ce que confirmeront des études ultérieures (Louvat and Allègre 1997; Louvat and Allègre 1998). Cela se traduit dans les lois cinétiques par des énergies d'activation différentes (celles-ci sont exposées dans le cadre de la présentation du modèle GEOCLIM au chapitre IV).

I-3.5.2. Le climat

Deux facteurs climatiques influencent le taux d'altération, à savoir « runoff » (ou débit spécifique, rapport ruissellement/surface) et température. Les cinétiques de dissolution des silicates sont décrites par des lois de type Arrhenius : plus le climat est humide et chaud, plus le taux d'altération des silicates est élevé. Ces liens se vérifient à l'échelle mondiale, avec cependant des nuances observées dans certains grands fleuves (Gaillardet et al. 1999).

I-3.5.3. L'altérabilité des surfaces

Par ailleurs, sous l'effet de l'altération, les sols se développent, allant sous certaines conditions climatiques jusqu'à former des cuirasses. Celles-ci isolent la roche mère de l'atmosphère et la préserve d'une altération plus poussée, limitant alors le rôle rétroactif de l'altération des silicates dans la régulation du CO₂ atmosphérique (François and Walker 1992; Goddérès et al. 2008). La combinaison température-runoff, définissant la zone climatique globale (chaud-humide, chaud-sec, tempéré, froid) dans laquelle se trouve la roche, module donc l'influence de la température ou du runoff seuls (Fig. I-10).

Ainsi, au cours du Mésozoïque où le climat terrestre était globalement plus chaud qu'actuellement, l'existence de larges cuirasses a certainement limité l'altération des silicates, contredisant prédictions du modèle de Walker. Il faut également prendre en compte la colonisation des continents par les végétaux trachéophytes puis l'apparition des Angiospermes. Les premières traces de végétaux terrestres sont des spores fossilisés datés de l'Ordovicien (450 Ma). Cependant, l'apparition de végétaux trachéophytes date du Dévonien moyen (380 Ma). L'apparition de ces végétaux a profondément modifié l'activité des sols en participant activement à leur acidification. Cela rend difficile l'application du cycle actuel du carbone à l'époque Paléozoïque.

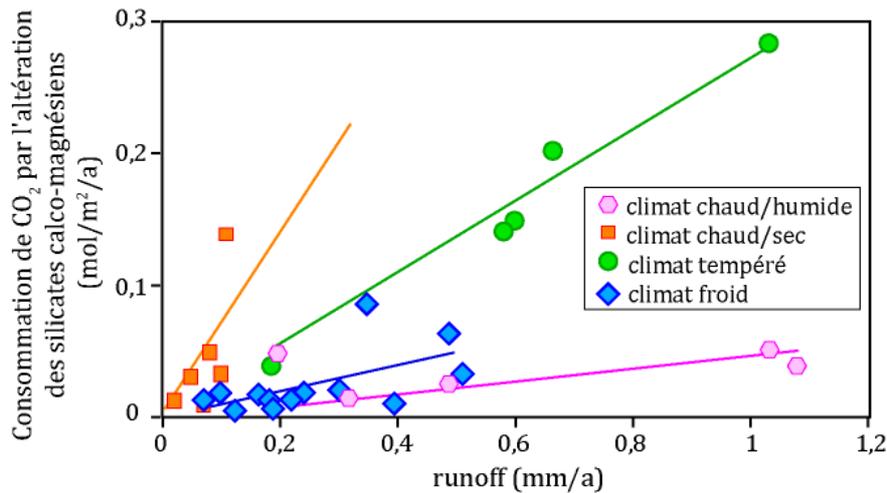


Fig. I-10. Lien entre consommation de CO₂ par l'altération des silicates calco-magnésiens et runoff en fonction des ceintures climatiques (Goddéris et al. 2008)

I-3.6. Oxydation et préservation de la matière organique fossile ou récente : le sous-cycle du carbone organique.

La dernière composante des roches de surface influant le cycle du carbone est la matière organique sédimentaire. Cependant, le rôle de la matière organique dans le cycle du carbone est délicat à évaluer et le sous-cycle de la matière organique à la surface des continents doit être pris en compte. Celui-ci met en jeu la matière organique fossile, provenant des sédiments, et la matière organique récente, provenant de l'activité biologique actuelle. Cette matière organique est ensuite en partie stockée dans les sols (litière, stockage provisoire et humus, stockage à long-terme) puis transportée dans les rivières sous forme de carbone organique particulaire (POC des auteurs anglo-saxons) ou dissous (DOC). Si le POC est d'origine fossile, son transport vers l'océan n'a aucun effet sur la pCO₂ atmosphérique. S'il est oxydé par l'oxygène atmosphérique, du CO₂ est relâché. Si ce POC est récent, son transport par les rivières, s'il aboutit à la sédimentation, permet de stocker du carbone sous forme organique. S'il est respiré dans les sols, le bilan sur le cycle du carbone est neutre.

Le POC récent provient de l'érosion des sols. Le DOC quant à lui provient davantage du lessivage du sol. Le transport de POC par les rivières à l'échelle mondiale est estimé entre 7,5 et 20.10¹² molC.a⁻¹ (Hilton et al. 2008) et le flux de DOC représente 16,7.10¹² molC.a⁻¹ (Meybeck and Vorosmarty 1999). Le piégeage de cette matière organique peut se faire en milieu continental (tourbe ou pergélisol par exemple) ou par sédimentation dans l'océan.

En ce qui concerne l'oxydation de la matière organique fossile lors de son transport par les fleuves, la difficulté est double. Il faut déterminer dans un premier temps la part de matière organique fossile (MOF) et récente dans le fleuve. Il est alors quantifier la part de cette MOF subissant une oxydation. Une fois déterminée la part de MOF en différents points le long du

cours du fleuve et de ses affluents, la baisse de ce contenu en MOF peut être attribuée à l'oxydation (Bouchez et al. accepted). Le flux de CO₂ relâché par l'oxydation de cette matière organique est estimé par les auteurs à 20.10⁹molC.a⁻¹. Ce flux est comparable au flux de CO₂ consommé par l'altération des silicates dans cette région (66.10⁹molC.a⁻¹).

A l'échelle globale, le modèle conceptuel de Raymo (1988) propose que la surrection de l'Himalaya entraîne une augmentation de l'altération des silicates et donc de la consommation de CO₂ atmosphérique. Ce faisant, ce modèle ne prend pas en compte le transport de matière organique récente lors de l'érosion des sols. Or, la surrection himalayenne favorise effectivement l'érosion mécanique et donc le transport de matières en suspension par les rivières drainant l'Himalaya. Ces matières en suspension favorisent l'entraînement de matière organique récente qui s'associe aux particules transportées par le fleuve (France-Lanord and Derry 1997). La matière organique est alors piégée au niveau du cône de déjection du Bengale. Ces résultats sont confirmés par une étude récente montrant que 70 à 85 % du carbone organique moderne exporté n'est pas oxydé. C'est donc 10 à 20 % du carbone organique terrestre qui est enfoui dans les sédiments au niveau du cône de déjection du Bengale (Galy et al. 2007). Selon les auteurs précédents, c'est donc par ce mécanisme que la surrection himalayenne a pu influencer les teneurs atmosphériques en CO₂ au cours du Cénozoïque.

I-3.7. Liens entre pCO₂ atmosphérique, tectonique et processus érosifs

Il faut donc retenir de cette discussion que l'altération des roches de surface joue sur le bilan de carbone et d'alcalinité de l'océan en prélevant du CO₂ hors de l'atmosphère et en délivrant carbone dissous et divers ions à l'océan. Les lois reliant climat et température sont de type Arrhenius, les constantes variant avec la lithologie. Les basaltes sont plus facilement altérables que les granites, les carbonates étant les plus sensibles aux variations d'acidité atmosphérique. Trois inconnues demeurent comme autant de limitations aux modèles géochimiques : la place du carbone organique, fossile ou récent, la formation des sols et la modulation de l'activité de la végétation. De plus, le rôle des chaînes de montagne en tant que source ou puits de carbone est complexe. Érosion physique, altération, piégeage de carbone organique et métamorphisme s'affrontent à différentes échelles de temps, dessinant un bilan nul à très grande échelle de temps (Gaillardet and Galy 2008).

Il est désormais nécessaire de présenter les phénomènes océaniques participant au stockage à long terme du carbone. En effet, pour que le stockage du carbone soit effectif, il faut associer à l'altération la synthèse de carbonates de l'océan et la pompe biologique que nous allons aborder dans le paragraphe suivant.

I-4. Le stockage à long terme du carbone dans les sédiments marins : l’océan, machine à carbonate et à matière organique.

Dans l’océan, la synthèse des carbonates est la conséquence de l’altération continentale qui délivrer alcalinité et carbone dissous. Cependant, ces éléments sont également utilisés pour la synthèse de matière organique océanique qui peut constituer un piège de carbone à long terme par le biais de la pompe biologique (Fig. I-11).

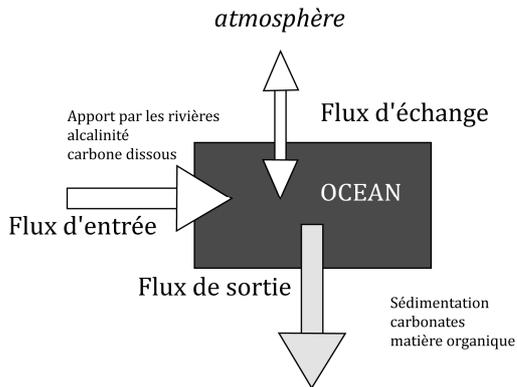


Fig. I-11. Sédimentation de carbonates et de matière organique (continentale ou océanique), les pièges de carbone à long terme.

Cette section sera orientée sur la description de la synthèse de carbonates et de matière organique dans l’océan. Ces deux mécanismes agissent chacun différemment sur l’alcalinité et le ΣCO_2 (carbone inorganique dissous) et s’opposent en termes de conséquences sur le pH océanique et la concentration en CO_2 de l’océan superficiel (Fig. I-12). La notion de rain-ratio explicite les interactions entre export de carbone minéral et export de carbone organique.

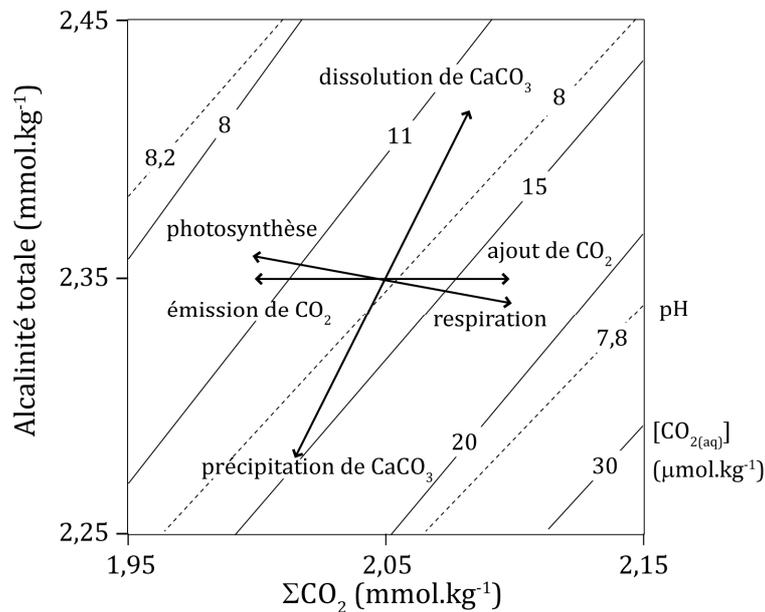


Fig. I-12. Variations de différents paramètres océaniques dans les cas d’une variation de CO_2 , de la photosynthèse ou de la respiration et de la formation ou dissolution de CaCO_3 (Zeebe and Wolf-Gladrow 2001). Les lignes pointillées représentent les iso-pH et les lignes pleines les iso- $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$.

I-4.1. La place des carbonates dans le stockage du carbone

Les produits de l'altération des rivières délivrés à l'océan sont utilisés par les organismes océaniques pour la construction de structures rigides (coquilles, exosquelettes, tests, etc.) et de matière organique. La nature des organismes calcaires dominants a fortement évolué au cours du Phanérozoïque. Au Paléozoïque, les organismes calcaires sont essentiellement les Crinoïdes, Bryozoaires et Brachiopodes. Les coraux existent également mais deviennent dominants au cours du Mésozoïque, avec les Echinides. Au cours du Jurassique, les organismes pélagiques se développent, entraînant un stockage différent du carbone : le stockage se déplace depuis les plateformes vers l'océan profond (Fig. I-13). Les communautés planctoniques ont également évolué (Fig. I-13A). Elles ont été dominées par des organismes à test siliceux (diatomées - producteurs primaires, radiolaires), calcaire (coccolithophoridés - producteurs primaires, foraminifères planctoniques) ou à paroi organique (acritarches, dinoflagellés).

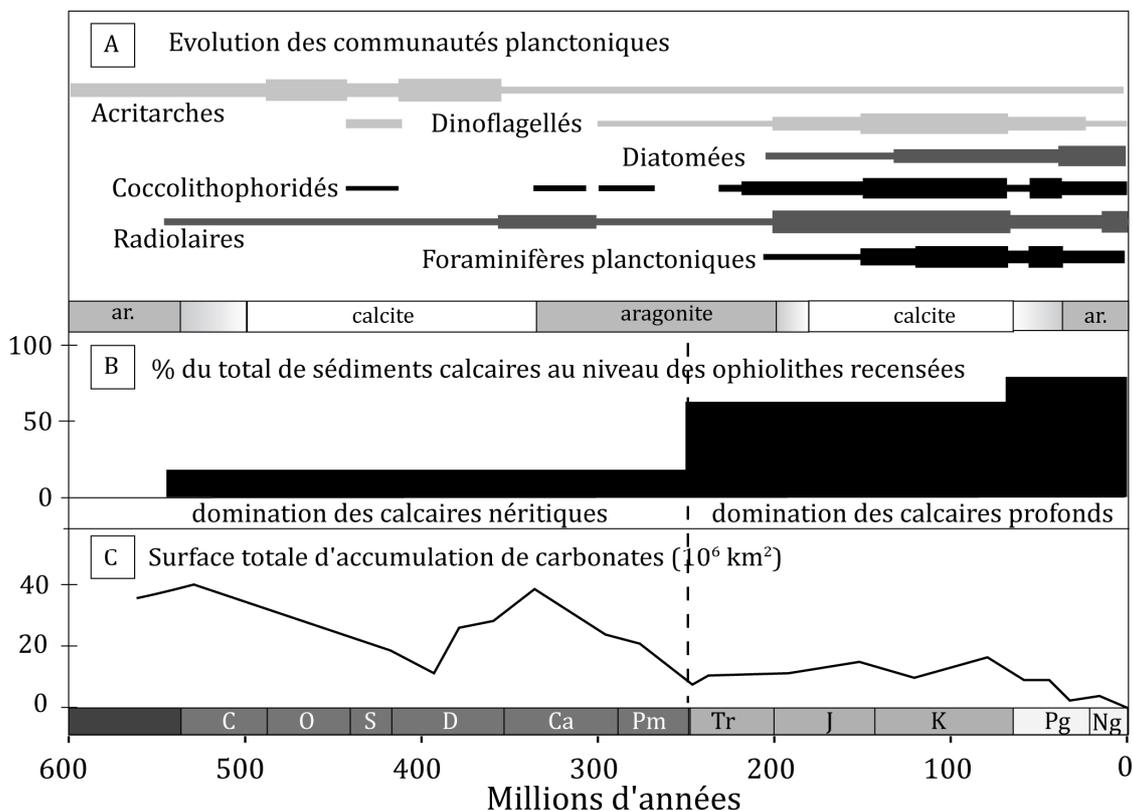


Fig. I-13. (A) Evolution des populations planctoniques au cours du Phanérozoïque (à partir de Martin, 1995), (B) estimation du pourcentage des dépôts représenté par les calcaires dans les ophiolites et (C) de la surface totale d'accumulation de carbonate (à partir de la synthèse de Ridgwell, 2005). Sont également reportées les alternances entre mer aragonitique et calcitique (Sandberg, 1983).

Deux formes cristallines existent pour les carbonates de calcium : aragonite et calcite (Table I-1). La précipitation de l'un ou de l'autre type de structure cristallographique dépend de l'organisme mais également d'autres facteurs, la précipitation dominante ayant été en alternance aragonitique ou calcitique dans l'océan (Sandberg 1983). Ces tendances sont reportées dans la

figure I-13. La calcite peut contenir différentes quantités de magnésium, un taux de 4% de Mg indiquant la limite entre une calcite magnésienne et une calcite non magnésienne. L'aragonite n'intègre pas de magnésium dans sa structure et sa précipitation semble favorisée par des teneurs élevées en magnésienne et des températures chaudes. La dolomite est un minéral secondaire riche en magnésium résultant de l'interaction entre l'eau de mer et les carbonates. La dolomitisation constitue l'un des principaux processus prélevant le magnésium hors de l'océan.

	Aragonite	Calcite non Mg	Calcite Mg	Dolomite
Formule	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂
Système cristallin	orthorhombique	rhomboédrique	rhomboédrique	rhomboédrique
Éléments traces	Sr, Ba, Pb, K	Mg, Fe, Mn, Zn, Cu	Fe, Mn, Zn, Cu	Fe, Mn, Zn, Cu
Mol% MgCO ₃	-----	<4	>4 à <20	40-50

Table I-1. Sélection de propriétés des principaux carbonates sédimentaires.

Calcite et aragonite n'ont pas les mêmes propriétés physico-chimiques et présentent des solubilités différentes. L'équation (I-18) définit la constante de saturation vis-à-vis de la calcite ou de l'aragonite. $[X]_{\text{sat}}$ représente la concentration en ions X (forme libre ou complexe) dans la solution à saturation par rapport à la calcite.

$$K_{\text{sp}}^* = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}} \quad (\text{I-18}).$$

L'aragonite est plus soluble que la calcite à conditions égales de température, pression et salinité : $K_{\text{sp}}^* = 10^{-6.19}$ et $10^{-6.37} \text{ mol}^2.\text{kg}^{-1}$ respectivement (pour $T = 25^\circ\text{C}$, $S = 35$, $P = 1 \text{ atm}$). L'état de saturation de l'eau de mer vis-à-vis de la calcite ou de l'aragonite (respectivement Ω_{Cal} et Ω_{Ara}), décrit par l'équation (I-19) où $[X]_{\text{sol}}$ représente les concentrations dans l'eau de mer. La sursaturation (sous-saturation) est définie pour $K_{\text{sp}}^* < [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sol}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sol}}$, soit $\Omega > 1$ ($\Omega < 1$).

$$\Omega = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sol}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sol}}}{K_{\text{sp}}^*} \quad (\text{I-19})$$

La valeur de Ω varie le long de la colonne d'eau, les eaux devenant de plus en plus acides et donc agressives vis-à-vis des carbonates.

I-4.2. Lysocline et CCD

Deux limites importantes caractérisent cette agressivité des eaux de fond : la lysocline et la profondeur de compensation des carbonates de calcium (CCD - Calcium Carbonate Compensation Depth). La lysocline détermine la partie de l'océan au dessus de laquelle on trouve des assemblages de CaCO₃ bien préservés. La CCD détermine la limite en dessous de laquelle on ne trouve plus de carbonates précipités (Fig. I-14). Ces profondeurs varient avec le temps de manière non nécessairement couplée.

La dissolution des carbonates (I-20) se déroule notamment dans l’océan profond lors de la traversée de la colonne d’eau par les carbonates pélagiques (ou pluie des carbonates). L’atome de carbone initialement contenu dans la molécule de CO_2 se retrouve alors stocké dans l’eau de mer au sein d’une molécule de bicarbonate. Si ce taux de dissolution devient plus important que la pluie de carbonates, les sédiments déjà déposés se dissolvent, participant à la stabilité du pH océanique.

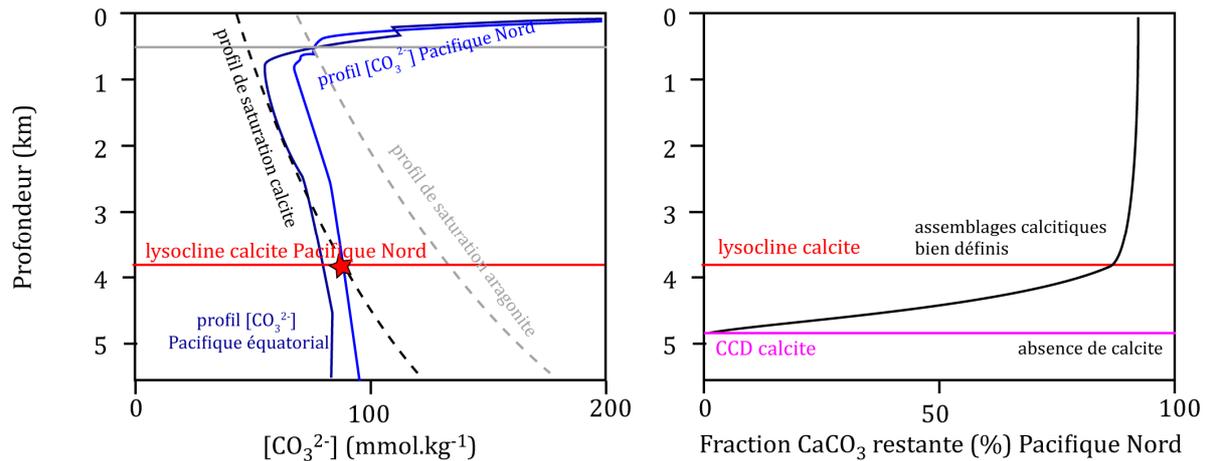
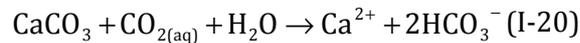


Fig. I-14. Profils de saturation de la calcite (pointillés rouges) et de l’aragonite (pointillés gris) comparés au profil de concentration en carbonate pour le Pacifique nord (bleu) et le Pacifique équatorial (noir) (données GEOSECS, Takahashi et al. 1981). L’intersection entre profils de saturation et de concentration donne la lysocline (marquée par une étoile dans le cas de la calcite dans l’Océan Pacifique Nord), propre à un minéral et un océan. Lorsque l’ensemble du CaCO_3 est dissous, la limite atteinte est la CCD. D’après (Jansen et al. 2002)

La CCD est une limite bilan entre les apports à l’océan depuis les rivières et la précipitation de carbonates de calcium dans l’océan. Elle est indépendante de la pCO_2 à l’échelle du million d’années. Si, par exemple en raison de l’augmentation de l’activité biologique, la précipitation et l’export de CaCO_3 vers les sédiments augmente, la CCD deviendra de moins en moins profonde jusqu’à obtenir une nouvelle position d’équilibre déterminée par l’apport des rivières.

La position de la lysocline est plus directement reliée à l’alcalinité, au ΣCO_2 et à la chimie de l’océan car elle est déterminée par l’intersection entre le profil de concentration en ion carbonates et le profil de saturation soit de la calcite, soit de l’aragonite. On peut donc prévoir thermodynamiquement la position de la lysocline mais pas celle de la CCD. Cependant, seule une variation de la CCD laisse des traces visibles dans les sédiments anciens, les sédiments déjà déposés étant dissous si la CCD remonte. C’est pourquoi au cours des temps géologiques, les reconstructions de la CCD sont plus simples que celles de la lysocline et permettent de reconstruire des épisodes d’acidification de l’océan (Zachos et al. 2005).

I-4.3. Le piégeage du carbone organique océanique et la pompe biologique

La matière organique océanique vivante représente un faible réservoir de carbone. Cependant, la pompe biologique permet le stockage du carbone dans les sédiments. Celle-ci est constituée de trois étapes : la production, l'export et la préservation de la matière organique.

I-4.3.1. Production de matière organique

Dans l'océan, la production primaire dépend de l'apport de nutriments, de la température et de la profondeur. La profondeur joue en effet sur la luminosité et la photosynthèse nécessite la captation d'énergie solaire par l'organisme, la production primaire est majoritairement située dans la zone photique. De plus, les zones de forte productivité sont souvent associées aux zones d'upwelling, apportant à la surface des eaux froides, chargées de nutriments et riches en oxygène.² La synthèse de matière organique va donc jouer sur la chimie de l'océan par un prélèvement de carbone et une légère mobilisation d'alcalinité.

I-4.3.2. Export de matière organique

Aisément reminéralisée, la matière organique ne constitue pas nécessairement un piège à carbone. En effet, plus de 95% de la matière organique est dégradée en traversant la colonne d'eau (Martin and Sayles 2006). Le carbone organique est exporté à travers la colonne d'eau par association avec un ballaste. Il semblerait que le meilleur ballaste pour la traversée de la colonne d'eau soit les carbonates, comparativement à l'opale ou aux débris terrigènes (Klaas and Archer 2002). Par conséquent, la baisse de production de carbonates diminue l'efficacité d'export de la matière organique vers les sédiments (Ridgwell 2003). Une baisse de production carbonatée n'a donc pas des conséquences nécessairement prévisibles. Le carbone est exporté vers les sédiments sous deux formes, CaCO_3 (ou PIC) et carbone organique particulaire (POC). Le rapport de ces deux grandeurs (I-21) se définit comme étant le « rain ratio » r (Archer and Maier-Reimer 1994).

$$r = \frac{\text{Carbone exporté sous forme } \text{CaCO}_3}{\text{Carbone exporté sous forme POC}} \quad (\text{I-21})$$

Dans la partie supérieure de l'océan, le rain-ratio (Fig. I-15) est modifié selon, par exemple, la proportion de producteurs primaires carbonatés et de producteurs primaires siliceux (Mekik et al. 2007).

² Des écosystèmes exploitant d'autres sources d'énergie que la lumière ont néanmoins permis le développement de production primaire dans des zones aphotiques, notamment la chimiosynthèse bactérienne au niveau des dorsales océaniques.

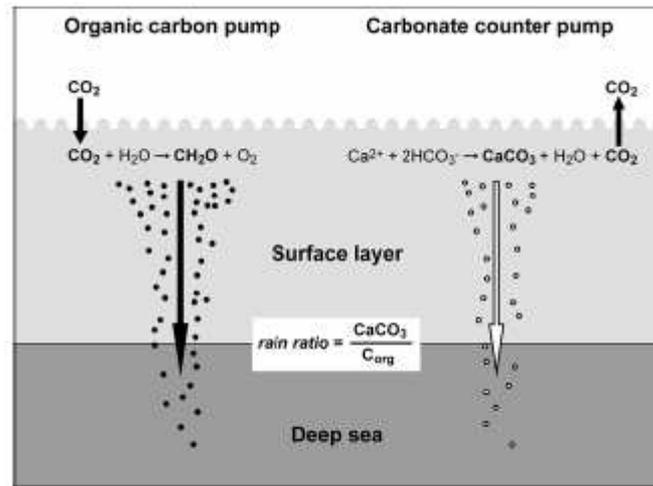


Fig. I-15. La pompe biologique et la « contrepompe » des carbonates illustrant le rain-ratio en sortie de la zone de production organique (Riebesell 2004).

I-4.3.3. Préservation de la matière organique

La matière organique finalement préservée, donc non respirée, représente sans doute moins de 0,5% de la production initiale (Hedges and Keil 1995). Il est intéressant de noter que ce stockage de matière organique dans les sédiments a parfois été extrêmement important. Ce stockage de matière organique dans les sédiments se traduit par la formation de « black shales » lors de certaines périodes géologiques particulières. Celles-ci sont interprétées comme des périodes d'anoxie océanique (OAE, Oceanic Anoxic Event). Lors de ces évènements, généralement associés aux périodes chaudes du Mésozoïque (essentiellement le Crétacé), l'océan est supposé stratifié et les eaux du fond se retrouvent appauvries en oxygène, permettant la préservation de la matière organique. Ces épisodes sont de plus associés à des remontées du niveau marin (Huc et al. 2005). En cas de hausse de la pCO₂ atmosphérique, la baisse du degré de saturation de l'océan vis-à-vis des carbonates défavorise la formation de carbonates tout en favorisant les organismes à test siliceux (Riebesell 2004).

L'export de carbone se ferait alors davantage sous forme de carbone organique que minérale. Cela pourra générer une baisse de la pCO₂ de l'océan supérieur, permettant de soustraire plus efficacement une partie de ce gaz de l'atmosphère. Cependant, certains auteurs affirmant que les carbonates étant le meilleur ballaste pour la matière organique, la baisse de la production carbonatée s'accompagnera d'une baisse de l'export de matière organique ; le rain-ratio ne variera pas (Ridgwell 2003). La variation du rain-ratio, si elle existe, doit donc être vue davantage comme un mécanisme à moyen terme qu'à long terme.

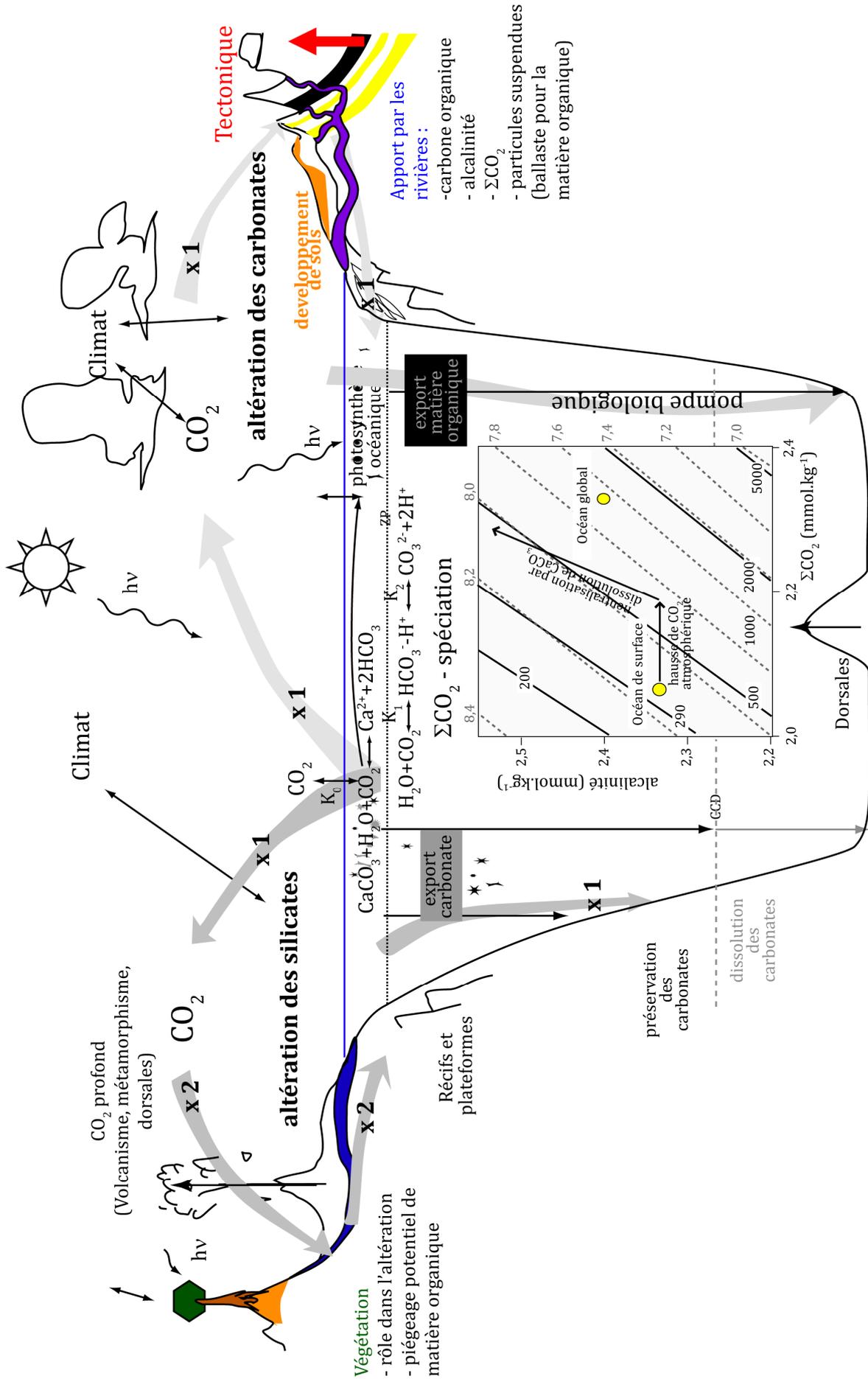
Conclusion : la Terre, un système à l'état stationnaire ?

L'altération des silicates entraîne un flux de consommation de CO₂ atmosphérique évalué entre 11,7 et 13,7.10¹² molC.a⁻¹ et l'altération des carbonates un flux de 12,3.10¹² molC.a⁻¹ pour. Dans ce dernier cas, 12,3.10¹² molC.a⁻¹ supplémentaires proviennent du carbonate dissous. Du flux total d'apport de carbone à l'océan (11,7+24,6=36,5.10¹² molC.a⁻¹), seuls 24.10¹² molC proviennent de l'atmosphère. La moitié du carbone apporté par les rivières est renvoyé vers l'atmosphère lors de la précipitation des carbonates. Le flux théorique de précipitation de carbonates dont le carbone provient du CO₂ atmosphérique est donc de 18,25.10¹² molC.a⁻¹.

Le taux de production actuel de carbonates pélagiques est estimé entre 40 et 170.10¹² molC.a⁻¹. Seuls 8,33.10¹² molC.a⁻¹ traversent la colonne d'eau sans être dissous (Catubig et al. 1998). Le taux d'accumulation des carbonates néritiques est évalué à 25.10¹² molC.a⁻¹ (Milliman and Droxler 1996). Le flux total serait de 33,33.10¹² molC.a⁻¹, ce qui est probablement une estimation haute (Calmels 2007). En fixant le flux de précipitation de carbonates à 18,25.10¹² molC.a⁻¹ et en prenant en compte les apports mantelliques et métamorphiques (estimés entre 7 et 8.10¹² molC.a⁻¹), il est possible de proposer qu'à l'échelle des temps géologiques, le système Terre est en état stationnaire.

La figure I-16 représente les interactions entre les différents phénomènes décrits dans ce chapitre et impliqués dans le cycle du carbone à l'équilibre, pour une Terre pré-anthropique. La définition de cet état stationnaire actuel servira de référence par la suite aux études de perturbations du cycle du carbone sur différentes échelles de temps : la crise biologique à courte échelle de temps (partie 1 de ce manuscrit), les modifications à moyen terme du cycle du carbone par l'interaction entre flux géochimiques et production biologique (partie 2) et enfin les variations à long terme de la composition des enveloppes externes (partie 3).

Fig. I-16. Le cycle du carbone (page 42) : réservoirs et interactions. Nombres simples : volume des flux en 10¹² molC/a ; entre parenthèse. Les flèches représentent l'altération des silicates (gris foncé) et la libération d'un atome de carbone lors de la précipitation d'un carbonate (si le silicate altéré contient Mg ou Ca) et l'altération des carbonates (gris clair). Le dépôt de carbonate est effectif si celui-ci arrive au niveau du plancher océanique au-dessus de la CCD (Carbonate Compensation Depth, profondeur de compensation des carbonates). Les chiffres grises indiquent le nombre d'atomes de C impliqués, indiquant que seule l'altération des silicates peut être un piège à long terme. L'énergie solaire $h\nu$ pénètre l'océan au niveau de la zone photique (ZP indiquant la base de la zone photique), permettant la photosynthèse et l'éventuel export de carbone, qui s'oppose à l'export des carbonate (rain-ratio) dans le bilan sur le cycle du carbone. Les conséquences d'une invasion du CO₂ atmosphérique sur ΣCO₂, alcalinité et pH sont indiquées, tirées de (Caldeira et al. 2005).



Bibliographie

- Archer, D. and Maier-Reimer, E.** (1994). Effect of deep-sea sedimentary calcite preservation on atmospheric CO₂ concentration. *Nature* 367(6460): 260-263.
- Arrhenius, S.** (1896). On the influence of carbonic acid in the air on the temperature of the ground. *Philos. Mag* 41: 237-276.
- Berner, R.A. and Kothavala, Z.** (2001). Geocarb III: A Revised Model of Atmospheric CO₂ over Phanerozoic Time. *American Journal of Science* 301(2): 182.
- 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. *American Journal of Science* 283(7): 641.
- Bouchez, J., Beyssac, O., Galy, V., Gaillardet, J., France-Lanord, C. and Moreira-Turcq, P.** (accepted). Oxidation of fossil organic carbon in the Amazon floodplains as a source of atmospheric CO₂. *Geology*.
- Caldeira, K., Akai, M., Brewer, P.G., Chen, B., Haugan, P.M., Iwama, T., Johnston, P., Kheshgi, H., Li, Q. and Ohsumi, T.** (2005). Ocean storage. *IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage*, Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Calmels, D.** (2007). Altération chimique des carbonates, influence des sources d'acidité sur les bilans globaux. Doctorat: 248.
- Calmels, D., Gaillardet, J., Brenot, A. and France-Lanord, C.** (2007). Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives. *Geology* 35(11): 1003.
- Catubig, N.R., Archer, D.E., Francois, R. and DeMenocal, P.** (1998). Global deep-sea burial rate of calcium carbonate during the last glacial maximum. *Paleocenography* 13(3): 298-310.
- Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L.M. and Allègre, C.J.** (2003). Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology* 202(3-4): 257-273.
- Dickson, A.G. and Goyet, C.** (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. Version 2, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Report ORNL/CDIAC-74, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
- France-Lanord, C. and Derry, L.A.** (1997). Organic carbon burial forcing of the carbon cycle from Himalayan erosion. *Nature* 390(6655): 65-67.
- François, L.M. and Walker, J.C.G.** (1992). Modelling the Phanerozoic carbon cycle and climate; constraints from the 87 Sr/86 Sr isotopic ratio of seawater. *American Journal of Science* 292(2): 81.
- 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. *Chemical Geology* 159(1-4): 3-30.
- Gaillardet, J. and Galy, A.** (2008). Himalaya--Carbon Sink or Source? *Science* 320(5884): 1727.
- Galy, V., France-Lanord, C., Beyssac, O., Faure, P., Kudrass, H. and Palhol, F.** (2007). Efficient organic carbon burial in the Bengal fan sustained by the Himalayan erosional system. *Nature* 450(7168): 407-410.

- Garrels, R.M. and Mackenzie, F.T.** (1971). *Evolution of sedimentary rocks*. New York, Norton.
- Goddéris, Y., Donnadiou, Y., Tombozafy, M. and Dessert, C.** (2008). Shield effect on continental weathering: Implication for climatic evolution of the Earth at the geological timescale. *Geoderma* 145(3-4): 439-448.
- Hedges, J.I. and Keil, R.G.** (1995). Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* 49(2-3): 81-115.
- Hilton, R.G., Galy, A. and Hovius, N.** (2008). Riverine particulate organic carbon from an active mountain belt: Importance of landslides. *Global Biogeochemical Cycles* 22(1).
- Huc, A.-Y., Van Buchem, F.S.P. and Colletta, B.** (2005). Stratigraphic control on Source-Rock Distribution: First and Second order scale. *The deposition of organic-carbon-rich sediments: models, mechanisms, and consequences*: 225.
- Indermühle, A., Monnin, E., Stauffer, B., Stocker, T.F. and Wahlen, M.** (2000). Atmospheric CO₂ concentration from 60 to 20 kyr BP from the Taylor Dome ice core, Antarctica. *Geophys. Res. Lett* 27(5): 735-738.
- Jansen, H., Zeebe, R.E. and Wolf-Gladrow, D.A.** (2002). Modeling the dissolution of settling CaCO₃ in the ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 16(2): 11-1.
- Javoy, M.** (1998). The birth of the Earth's atmosphere: the behaviour and fate of its major elements. *Chemical Geology* 147(1-2): 11-25.
- Kasting, J.F.** (1993). Earth's early atmosphere. *Science* 259(5097): 920-926.
- Klaas, C. and Archer, D.E.** (2002). Association of sinking organic matter with various types of mineral ballast in the deep sea: Implications for the rain ratio. *Global Biogeochem. Cycles* 16(4): 1116.
- Kvenvolden, K.A.** (1998). A primer on the geological occurrence of gas hydrate. *Gas Hydrates: relevance to world margin stability and climate change* 137: 9-30.
- Le Quéré, C., Rödenbeck, C., Buitenhuis, E.T., Conway, T.J., Langenfelds, R., Gomez, A., Labuschagne, C., Ramonet, M., Nakazawa, T. and Metz, N.** (2007). Saturation of the Southern Ocean CO₂ Sink Due to Recent Climate Change. *Science* 316(5832): 1735-1738.
- Li, S.L., Calmels, D., Han, G., Gaillardet, J. and Liu, C.Q.** (2008). Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by ¹³C_{DIC}: Examples from Southwest China. *Earth and Planetary Science Letters* 270(3-4): 189-199.
- Louvat, P. and Allègre, C.J.** (1997). Present denudation rates on the island of Réunion determined by river geochemistry: Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(17): 3645-3669.
- Louvat, P. and Allègre, C.J.** (1998). Riverine erosion rates on Sao Miguel volcanic island, Azores archipelago. *Chemical Geology* 148(3-4): 177-200.
- Martin, W.R. and Sayles, F.L.** (2006). Organic matter oxidation in deep-sea sediments: Distribution in the sediment column and implications for calcite dissolution. *Deep-Sea Research Part II* 53(5-7): 771-792.
- Mekik, F., Loubere, P. and Richaud, M.** (2007). Rain ratio variation in the Tropical Ocean: Tests with surface sediments in the eastern equatorial Pacific. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 54(5-7): 706-721.
- Meybeck, M.** (1986). Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *Sci. Geol. Bull* 39(1): 3-77.
- Meybeck, M.** (1987). Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science* 287(5): 401.
- Meybeck, M. and Vorosmarty, C.** (1999). Global transfer of carbon by rivers. *Global Change News Lett* 37: 18-20.
- Michard, G.** (1989). Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. *Editions Publisud* 358.
- Milliman, J.D. and Droxler, A.W.** (1996). Neritic and pelagic carbonate sedimentation in the marine environment: Ignorance is not bliss. *International Journal of Earth Sciences* 85(3): 496-504.
- Monnin, E., Indermühle, A., Dallenbach, A., Fluckiger, J., Stauffer, B., Stocker, T.F., Raynaud, D. and Barnola, J.M.** (2001). Atmospheric CO₂ concentrations over the last glacial termination. 291: 112-114.

- Négrel, P., Allègre, C.J., Dupré, B. and Lewin, E.** (1993). Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. *Earth and Planetary Science Letters* 120(1-2).
- Petit, J., R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N., I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M., Chappelaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V., M., Legrand, M., Lipenkov, V., Y., Lorius, C., Pépin, L., Ritz, C., Saltzman, E. and Stievenard, M.** (1999). Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* 399: 429-436.
- Ridgwell, A.J.** (2003). An end to the rain ratio reign? *Geochemistry Geophysics Geosystems* 4(6): 1051.
- Riebesell, U.** (2004). Effects of CO₂ enrichment on marine phytoplankton. *Journal of Oceanography* 60: 719-729.
- Royer, D.L., Berner, R.A., Montañez, I.P., Tabor, N. and Beerling, D.J.** (2004). CO₂ as a primary driver of Phanerozoic climate. *GSA Today* 14(3): 4-10.
- Rye, R., Kuo, P.H. and Holland, H.D.** (1995). Atmospheric carbon dioxide concentrations before 2.2 billion years ago.
- Sandberg, P.A.** (1983). An oscillating trend in Phanerozoic non-skeletal carbonate mineralogy. *Nature* 305(5929): 19-22.
- Siegenthaler, U., Stocker, T.F., Monnin, E., Luthi, D., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D., Barnola, J.M., Fischer, H. and Masson-Delmotte, V.** (2005). Stable carbon cycle-climate relationship during the late Pleistocene, American Association for the Advancement of Science. 310: 1313-1317.
- Sillén, L.G.** (1961). The physical chemistry of sea water. *American Association for the Advance of Science, Washington DC, USA*: 549-581.
- Tyndall, J.** (1859). Note on the Transmission of Radiant Heat through Gaseous Bodies. *Proceedings of the Royal Society of London (1854-1905)* 10(-1): 37-39.
- Urey, H.C.** (1952). The planets: Their origin and development. *Mrs. Hepsa Ely Silliman Memorial Lectures, Yale University, London: Cumberlege, 1952.*
- Walker, J.C.G., Hays, P.B. and Kasting, J.F.** (1981). A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *Journal of Geophysical Research* 86: 9776-9782.
- Zachos, J.C., Rohl, U., Schellenberg, S.A., Sluijs, A., Hodell, D.A., Kelly, D.C., Thomas, E., Nicolo, M., Raffi, I. and Lourens, L.** (2005). Rapid Acidification of the Ocean During the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Science, American Association for the Advancement of Science.* 308: 1611-1615.
- Zeebe, R.E. and Wolf-Gladrow, D.A.** (2001). *CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes.* Amsterdam, Elsevier science B.V.

Première partie

Succession de perturbations
majeures du cycle du
carbone :

Etude de la limite Trias
Jurassique

Introduction à la première partie

Nous avons défini un cycle du carbone à l'état stationnaire pour la Terre actuelle. Afin d'étudier les réponses du système Terre lors d'une perturbation de ce cycle, nous allons nous pencher sur l'étude de la crise de la limite Trias-Jurassique (TJ). Il s'agit d'un évènement géologique majeur correspondant à une phase transitoire du cycle du carbone. La fin du Trias est caractérisée par l'une des cinq plus grosses périodes d'extinctions en masse que la Terre ait connu au cours du Phanérozoïque, repérées dès les années 80 (Sepkoski 1981) et regroupées depuis les années 1990 sous le terme de « big five » (Fig. II-1).

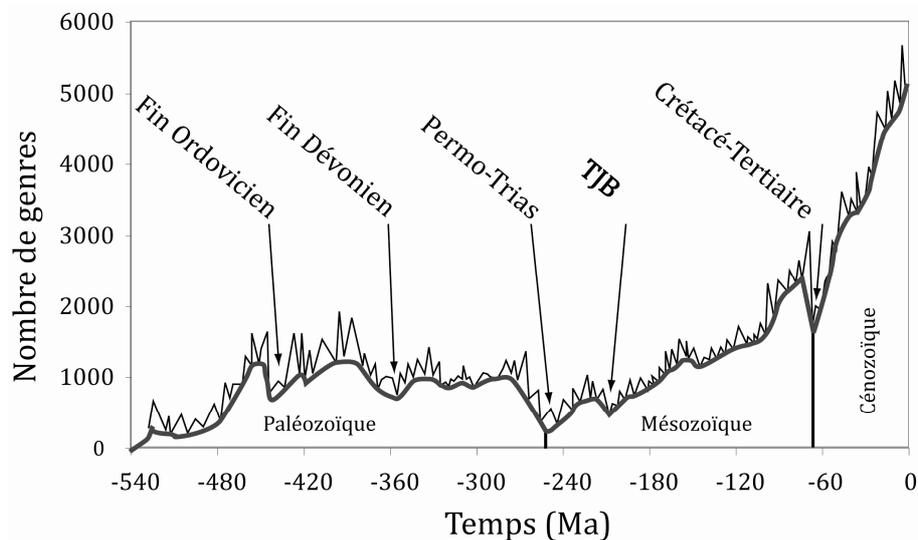


Fig. 1. Les *Big Five* d'après Bambach et collaborateurs (2004).

Le principe sous-jacent de cette étude est le principe d'actualisme selon lequel au cours de l'histoire géologique du Phanérozoïque, les mêmes conséquences enregistrées dans les sédiments ont les mêmes causes qu'actuellement. Nous allons examiner comment les différents évènements géologiques enregistrés à la limite TJ ont pu générer les perturbations du cycle du carbone observées. Après examen des signaux géochimiques existants et une présentation des causes possibles de la crise de la fin du Trias, deux angles d'attaques différents seront utilisés. Nous verrons dans un premier temps quel peut être l'apport du modèle GEOCLIM, notamment dans la compréhension des conséquences du dégazage lié à la mise en place de la CAMP à la fin du Trias. Nous aborderons alors l'étude des conséquences de cette phase transitoire du cycle du carbone à l'échelle locale, au niveau de deux bassins sédimentaires ayant enregistré le passage du Trias au Jurassique : le bassin du Wessex (Angleterre) et le bassin de Eiberg (Autriche). Cette étude s'appuie sur un ensemble de signaux géochimiques parmi lesquels les isotopes du carbone occupent une place particulière.

Chapitre II - Mise en évidence de deux
perturbations majeures du cycle du carbone à la
limite Trias-Jurassique : l'apport des isotopes du
carbone

Introduction

Les périodes définissant les limites des étages géologiques correspondent à des contrastes sédimentaires et lithologiques associés à des épisodes de changements environnementaux majeurs et globaux. La notion de discontinuité dans les temps géologiques a été introduite par Cuvier au 19^{ème} siècle avec les « révolutions du globe ». L'évolution y est considérée comme un processus constitué de crises successives et cataclysmiques (Cuvier 1825). D'Orbigny reprend cette idée mais y introduit la notion de crise géologique d'origine alors inexplicée (Orbigny 1842).

La tentation est grande de chercher une cause unitaire à l'ensemble de ces crises, notamment aux *big five*. Depuis les années 1990 et à la suite de l'intuition de Vogt (1972), des coïncidences temporelles entre une grande partie des extinctions de masse et la mise en place d'énormes provinces basaltiques, les traps ou LIP (Large Igneous Province) ont été mises en évidence (Courtillet 1994). Dans le contexte de la limite Crétacé-Tertiaire (KT), le premier facteur déclencheur proposé a été l'impact d'un météorite à la surface du globe (Alvarez et al. 1980). Un tel évènement a été proposé pour la limite TJ (Olsen et al. 2002) avec une plausibilité néanmoins peu élevée. La limite TJ a également été identifiée comme associée à des variations du niveau marin (Newell 1963). Un autre point commun aux différentes crises est en effet la concomitance avec des variations du niveau marin (Hallam and Wignall 1999).

La limite TJ ne fait pas exception puisque cette crise est simultanée à la mise en place d'une province magmatique majeure, la « Central Atlantic Magmatic Province » (CAMP), et à un couplet régression-transgression. S'il est acquis qu'une perturbation majeure du cycle du carbone s'observe à la limite TJ (Trias-Jurassique), de nombreuses questions restent en suspens sur la nature du mécanisme déclencheur (Hesselbo et al. 2007). Dans ce chapitre, nous allons exposer les évènements affectant la Terre lors de la transition du Trias vers le Jurassique et exposer les mécanismes déclencheurs proposés pour ces perturbations environnementales. L'ensemble de ces perturbations est souvent regroupées sous le terme de crise de la limite Trias-Jurassique. Nous allons montrer que cet épisode correspond en réalité à deux perturbations successives et à courtes échelles de temps du cycle du carbone.

II-1. Contrôle de la composition isotopiques des réservoirs carbonatés à l'équilibre et mise en évidence de perturbations majeures à la limite Trias-Jurassique

Dans cette étude, les isotopes stables occupent une place fondamentale car ils permettent à la fois de mettre en évidence les perturbations du cycle du carbone lors de la période de transition du Trias vers le Jurassique et de proposer des scénarios explicatifs.

II-1.1. Apport des isotopes stables du carbone

De manière générale, les isotopes stables constituent un outil de choix dans l'étude des cycles biogéochimiques, permettant le traçage des échanges naturels et l'établissement de bilans de masse. Pour tracer les perturbations du cycle du carbone, il est nécessaire de se pencher sur l'enregistrement des isotopes du carbone dans les sédiments. Les principaux réservoirs impliqués sont l'atmosphère, l'océan, la matière organique sédimentaire et les carbonates. Les signaux géochimiques étudiés sont donc la composition isotopique du carbone de la matière organique sédimentaire ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) et la composition isotopique du carbone des carbonates ($\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$). Ceux-ci enregistrent à la fois les perturbations de la composition isotopique du système océan-atmosphère et les variations des flux de production de matière organique et de carbonates. Nous allons donc présenter les principaux fractionnements associés aux flux océaniques du cycle du carbone : production carbonatée et photosynthèse. Nous pourrions alors définir les mécanismes régulant la composition isotopique des réservoirs océaniques à l'état stationnaire. Ceci nous permettra de mettre en évidence que la limite Trias-Jurassique correspond à une rupture de cet équilibre.

II-1.2. Présentations des principaux fractionnements et notations

Le carbone possède deux isotopes stables, ^{12}C (98,89 %) et ^{13}C (1,11%). Ces deux isotopes réagissent différemment aux transferts entre réservoirs de carbone. De manière générale, trois types de fractionnement existent pour les isotopes stables : le fractionnement de changement d'état, le fractionnement cinétique et le fractionnement à l'équilibre. Seuls les deux premiers types nous intéressent ici. Le premier est le fractionnement de changement d'état associé à des processus physiques tels que liquéfaction/vaporisation ou fusion/solidification. Le second est lié à des processus d'ordre cinétique telle la diffusion ou encore lors de la synthèse de molécules. Parmi ces processus de synthèse et dans le cadre du cycle du carbone, on peut citer la photosynthèse au cours de laquelle le ^{12}C est préférentiellement intégré à la matière organique sous l'action de la RuBisCO (enzyme impliquée dans la photosynthèse) il en résulte une signature isotopique de la matière organique océanique aux alentours de - 25 ‰.

Le rapport isotopique du carbone s'exprime sous la forme δ (II-1), soit le rapport isotopique de l'échantillon ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{éch.}}$) comparé au rapport isotopique d'un standard de référence. Ce standard est historiquement le rostre de bélemnite de la Pee-Dee formation (PDB).

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{échantillon}} = \left(\frac{\left[\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right]_{\text{éch.}}}{\left[\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right]_{\text{PDB}}} - 1 \right) * 1000 \quad (\text{II-1})$$

Les différences de composition isotopique entre deux espèces contenant du carbone se traduisent par un fractionnement isotopique, ϵ (entre deux espèces) se calcule selon l'équation (II-2). Le fractionnement global d'une série de réactions est traditionnellement noté Δ .

$$\epsilon_{\text{espèce x-espèce y}} = \left(\frac{\left[\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right]_{\text{espèce X}}}{\left[\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right]_{\text{espèce y}}} - 1 \right) * 1000 \approx \delta^{13}\text{C}_{\text{espèce x}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{espèce y}} \quad (\text{II-2})$$

II-1.3. Phénomènes induisant un fractionnement du carbone océanique : la précipitation des carbonates et la photosynthèse.

Au premier ordre, la composition isotopique du carbone océanique est en équilibre avec celle de l'atmosphère. Toute altération du $\delta^{13}\text{C}$ atmosphérique entraînera donc une modification de celle de l'océan. De plus, les ions bicarbonates représentent la grande majorité du carbone inorganique dissous ΣCO_2 . C'est donc la composition isotopique du carbone des ions bicarbonates que nous considérerons par la suite comme étant le $\delta^{13}\text{C}$ de l'océan.

II-1.3.1. La photosynthèse

La photosynthèse entraîne l'intégration préférentielle de l'isotope léger à la matière organique. Le fractionnement induit par la photosynthèse entraîne que l'océan de surface est plus lourd (enrichi en ^{13}C) que l'océan profond. L'effet photosynthétique (noté ϵ_p) correspond à la relation entre $p\text{CO}_2$ atmosphérique et le fractionnement isotopique lié à la photosynthèse (II-3).

$$25 - \epsilon_p = \frac{(159.5[\text{PO}_4]) + 38.39}{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}} \quad (\text{II-3})$$

Un tel effet photosynthétique n'a pas pu être mis en évidence pour les végétaux supérieurs (Lockheart et al. 1997).

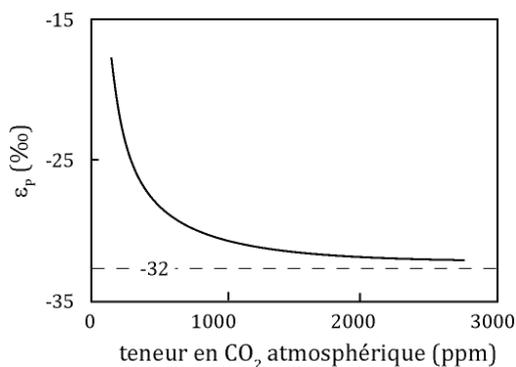


Fig. II-1. Réponse générique de l’effet photosynthétique à la pCO₂ atmosphérique en supposant l’équilibre atmosphère-océan, une concentration constante en phosphate et en négligeant le taux de croissance et l’influence de la géométrie cellulaire (Kump and Arthur 1999).

L’intensité de ce fractionnement photosynthétique dépend notamment de la disponibilité du CO₂ (Fig. II-1). S’il est illimité, le fractionnement maximum s’exprime, sinon le fractionnement diminue. La teneur océanique en phosphate [PO₄] influence également l’intensité de ce fractionnement (Pagani et al. 1999) ainsi que le taux de croissance cellulaire, la géométrie cellulaire (le rapport Volume/Surface) ou encore la température (Maslin et al. 1996; Bidigare et al. 1997; Popp et al. 1998; Kump and Arthur 1999).

II-1.3.2. Les carbonates et les espèces dissoutes du carbone.

De manière générale, les carbonates marins ont une signature isotopique légèrement inférieure à celle du HCO₃⁻, par sélection préférentielle de l’isotope léger (Fig. II-3).

Il existe un faible fractionnement isotopique dépendant de la température entre les différents membres du ΣCO₂. Les fractionnements entre les composantes du ΣCO₂ varient avec la température (Fig. II-2). Par conséquent, la température va jouer sur la composition isotopique du carbonate synthétisé à partir du HCO₃⁻ océanique. D’autres facteurs influent également la composition isotopique des carbonates : le taux de précipitation (Romanek et al. 1992) ainsi que la valeur du pH et du ΣCO₂ (Spero et al. 1997).

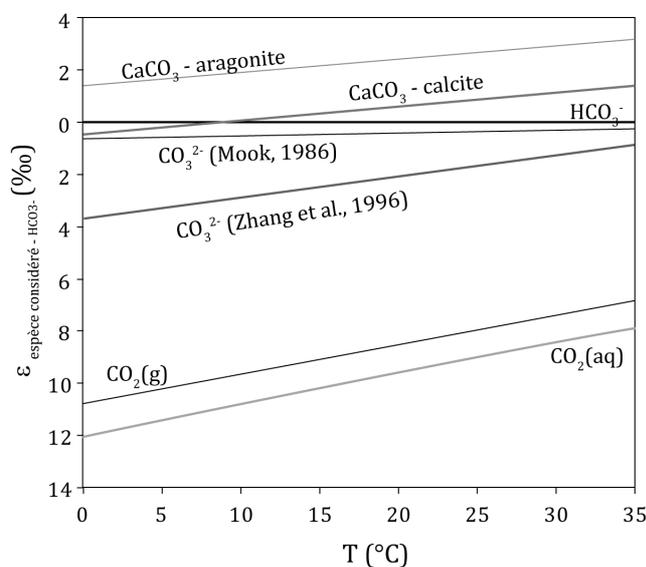


Fig. II-2. Fractionnement entre les différentes espèces du carbone dans l’océan, en fonction de la température : comparaison entre la synthèse de (Mook 1986) et les résultats expérimentaux de (Zhang et al. 1995). La seule différence notable concerne les ions carbonates.

II-1.4. Composition isotopique du carbone dissous à l'état stationnaire

A l'état d'équilibre, la valeur du $\delta^{13}\text{C}$ du ΣCO_2 (dominé par HCO_3^-) est contrôlée à la fois par l'apport des rivières, les échanges avec l'atmosphère, l'intensité de la photosynthèse et le taux d'enfouissement de la fraction organique du carbone total. Les fractionnements induits par les phénomènes de précipitation des carbonates et de photosynthèse entraînent des signatures distinctes pour les différents réservoirs de carbone (Fig. II-3).

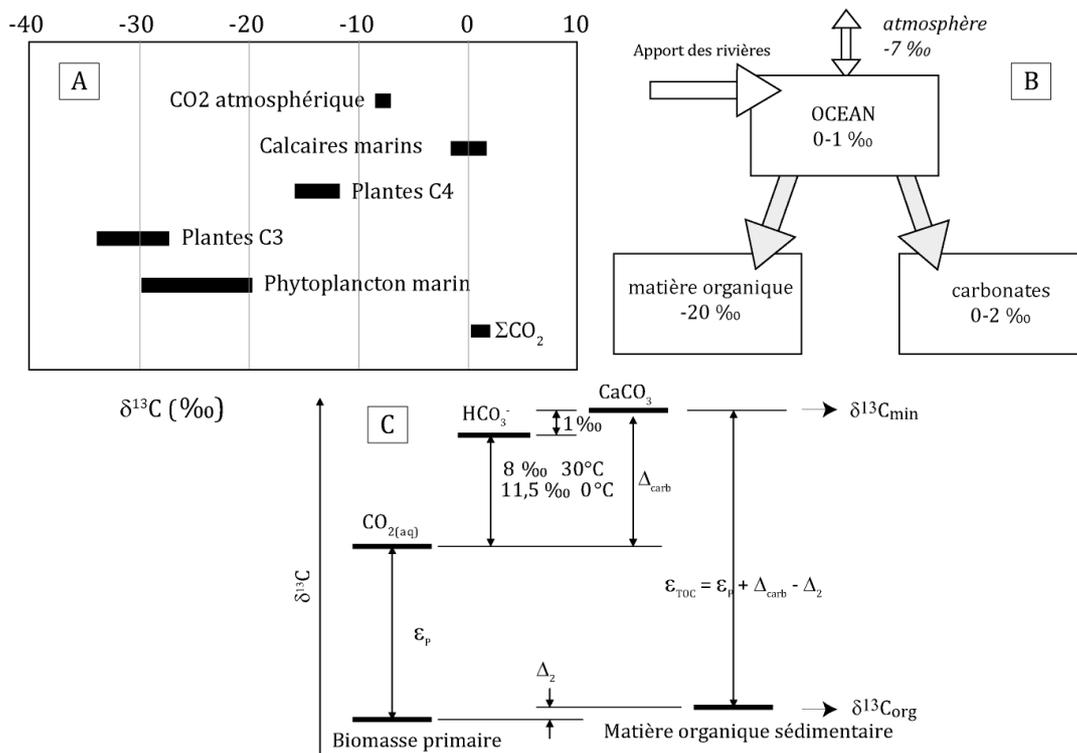


Fig. II-3. (A) Composition isotopique des réservoirs externes de carbone. (B) Schématisation des fractionnements entre océan, carbonates et matière organique. (C) Fractionnement entre carbone dissous, carbonates, biomasse primaire et matière organique sédimentaire (modifié à partir de Hayes et al., 1999). Δ_2 représente les processus d'altération ou de mélange entre matière organique océanique et continentale, ϵ_p le fractionnement photosynthétique et Δ_{carb} le fractionnement entre le CO_2 dissous et le calcaire.

Pour ce qui est de la matière organique continentale, deux grands groupes de plantes existent, définis selon le type de molécule organique synthétisée lors du cycle photosynthétique : les plantes en C₃ (majorité des espèces actuelles dont les arbres) et les plantes en C₄. Chaque groupe est associé à une signature isotopique légèrement différente. Le plancton marin, lui, présente une signature comprise entre -20 et -30‰.

II-1.5. Flux océaniques de carbone au cours des temps géologiques

La préservation des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ dans les sédiments (Fig. II-4) permet d’établir les variations des enfouissements relatifs de carbone organique et minéral. La composition isotopique du ΣCO_2 , et par conséquent celle de la matière organique et des carbonates, est modifiée en cas de variations des flux de prélèvement du carbone dissous ou des valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ de l’atmosphère ou de l’apport des rivières. En faisant l’hypothèse d’un cycle externe du carbone à l’état stationnaire, un bilan de masse où δ_t représente la composition isotopique du carbone « entrant » (atmosphère et rivières, éq II-4) permet de calculer l’enfouissement de carbone organique dans les sédiments (Hayes et al., 1999).

$$f_o = \frac{(\delta_t - \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}})}{(\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}})} \quad (\text{II-4})$$

Dans cette équation, l’hypothèse sous-jacente est que le destin du carbone émis par le manteau est d’être piégé sous forme organique ou minéral dans les sédiments.

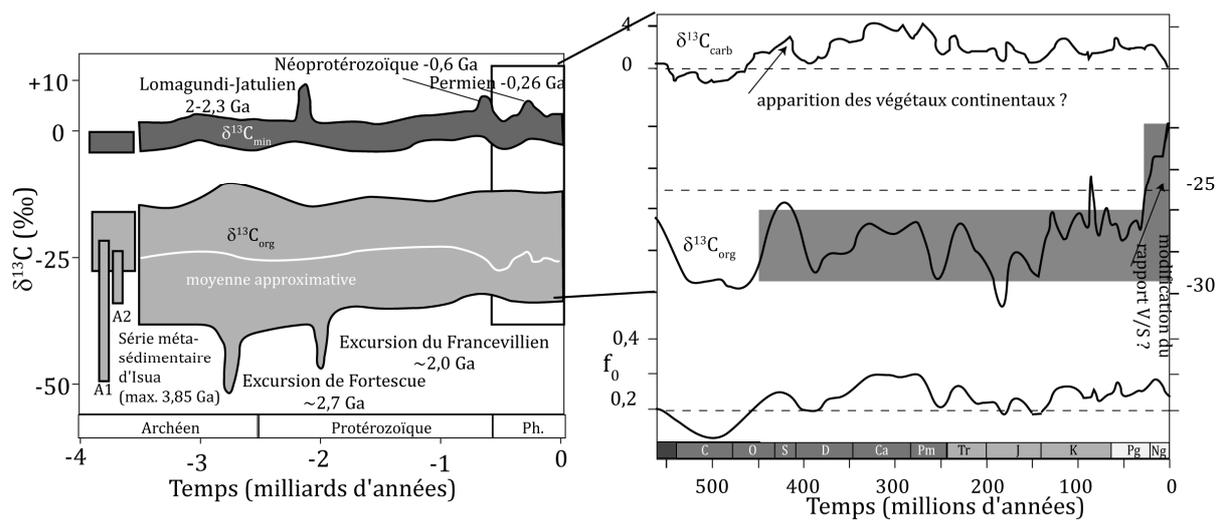


Fig. II-4. Evolution des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ du des sédiments au cours des derniers 4 Ga (Schidlowski 2001) et du Phanérozoïque avec calcul des variations du taux d’enfouissement de carbone organique f_0 au cours du Phanérozoïque (Hayes et al. 1999).

L’état stationnaire est donc lisible dans les sédiments. Cependant, à courte échelle de temps, les variations de la composition isotopique du carbone sédimentaire (minéral et/ou organique) permettent de mettre en évidence des perturbations de cet état stationnaire, comme à la limite Trias-Jurassique ou limite Rhétien (fin du Trias)-Hettangien (début du Jurassique).

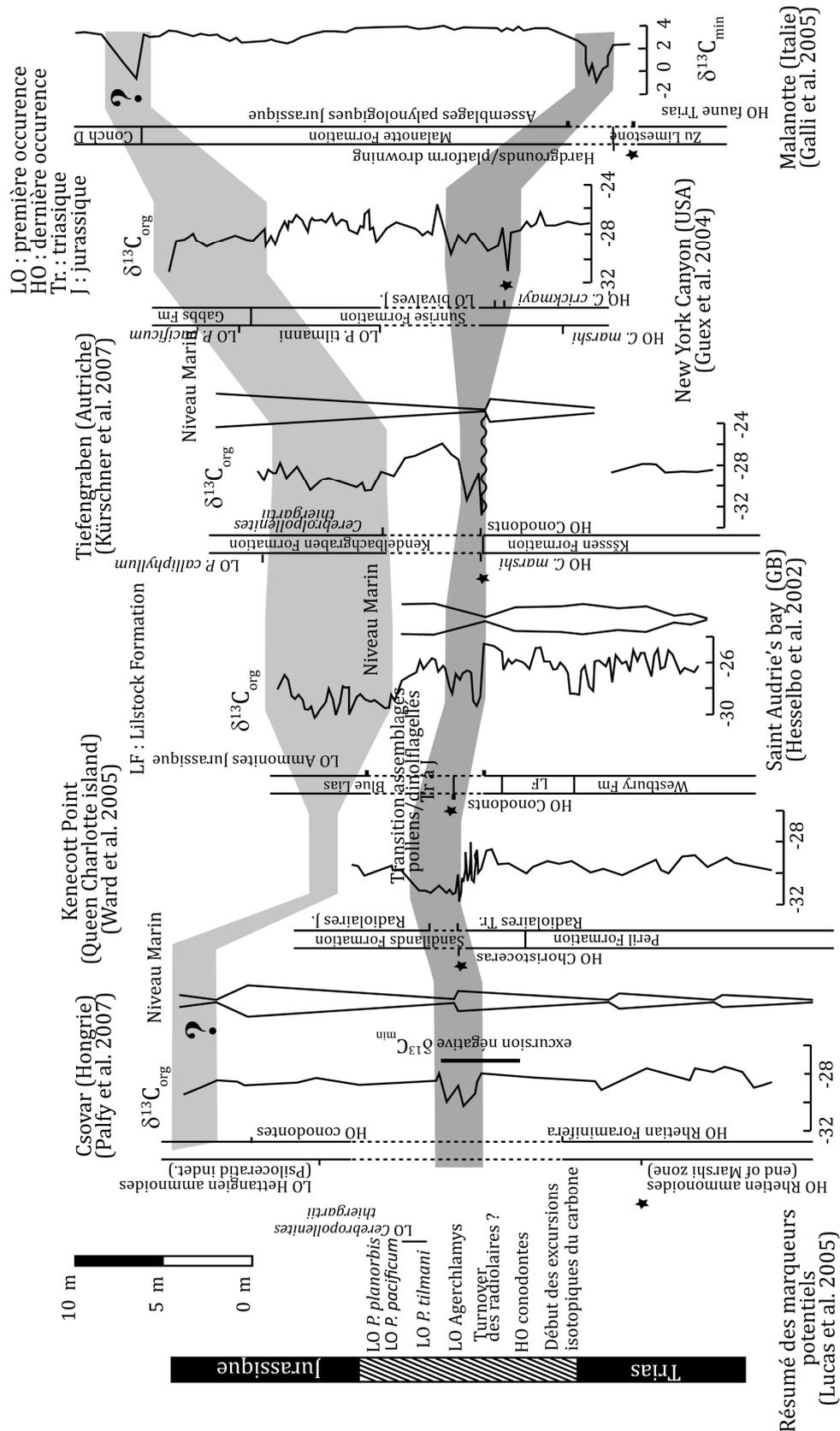


Fig. II-5. Succession des marqueurs potentiels pour la définition de la limite Trias-Jurassique (Lucas et al., 2005) et présentation de l'enregistrement de la valeur de la composition isotopique du carbone sédimentaire. Les corrélations entre les différentes coupes sont tirées des travaux de Guex et collaborateurs (2004). Les différentes coupes utilisées sont tirées des travaux cités dans le texte (section II-2.1).

II-1.6. La limite Trias-Jurassique, une succession de deux excursions isotopiques aux significations différentes

A la suite de l'étude chemostratigraphique de la coupe de Kendelbach en Autriche (Morante and Hallam 1996), de nombreuses études de la composition isotopique du carbone minéral et organique des coupes marines de la limite TJ ont été entreprises (Fig. II-5). La composition isotopique du carbone des sédiments enregistrant le passage TJ a été mesurée en Angleterre (St Audrie's bay, Hesselbo et al., 2002) ; au Canada (Queen Charlotte Island ;Ward et al., 2001) ; en Autriche, (Tiefengraben, Kürschner et al., 2007 ; Kuhjoch et Ochsentaljoch, Ruhl et al., 2009 ; Lorüns ; McRoberts et al., 1997) ; en Italie (Galli et al. 2005; Galli et al. 2007) ; en Hongrie (Pálffy et al., 2001) et aux USA (Muller Canyon et New York Canyon ; Guex et al., 2004).

Au-delà de l'intérêt chemostratigraphique, ces signaux isotopiques permettent d'étudier les perturbations du cycle du carbone lors de la limite TJ ; deux excursions négatives successives de la composition isotopique du carbone organique ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) ont été clairement identifiées durant la période de transition Trias-Jurassique. A l'exception de Guex et collaborateurs (2004), les auteurs cités décrivent ces deux excursions comme excursion initiale et principale. Nous employons le terme de première et deuxième excursion car celles-ci sont clairement distinctes. Les données biostratigraphiques permettent de caler la première excursion à la crise de la fin du Rhétien (eg. Kürschner et al., 2007). La seconde excursion négative des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, est localisée temporellement à l'Hettangien inférieur (McElwain et al. 1999; Pálffy et al. 2001; Ward et al. 2001; Beerling and Berner 2002; Cohen and Coe 2002; Hesselbo et al. 2002; Guex et al. 2004; Galli et al. 2005).

Ces deux évènements indiquent de fortes perturbations du cycle du carbone bien qu'ayant des implications paléo-environnementales différentes. L'anomalie négative du Trias terminal est associée à une régression, une crise de la production carbonatée et à la crise biologique majeure décrite précédemment. Elle est visible dans les carbonates, au niveau des coupes de Csövar (Hongrie, Pálffy et al., 2001) et de Malanotte (Italie, Galli et al., 2005). Une seule étude laisse supposer que cette seconde excursion négative est observée dans la composition isotopique du carbone des carbonates (van de Schootbrugge et al. 2007). Cette hypothèse paraît peu probable au vu des données présentées par van de Schootbrugge et collaborateurs (2007). De plus, les données des coupes italienne (Galli et al. 2005) et hongroise (Pálffy et al. 2001) laissent supposer une telle excursion négative des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$. L'excursion négative de l'Hettangien inférieur est, quant à elle, associée à une transgression, au dépôt de black shales en Angleterre (Hesselbo et al., 2004) et au début de la radiation des ammonites et radiolaires (Guex et al., 2004). Ces excursions sont bel et bien distinctes.

II-2. La limite Trias-Jurassique : une succession de perturbations du cycle du carbone ?

La lecture d'une crise dans les enregistrements sédimentaires est toujours délicate et ce d'autant plus que les sédiments sont anciens. Nous allons dans un premier temps essayer de définir les grandes lignes des événements de la fin du Trias et présenter les événements géologiques et biologiques marquant le passage du Trias au Jurassique.

II-2.1. Les sites d'étude

L'enregistrement sédimentaire du passage du Trias au Jurassique a été étudié en de nombreux points du globe, représentés dans la figure II-6. Ces coupes permettent d'étudier la fin du Rhétien et le début de l'Hettangien.

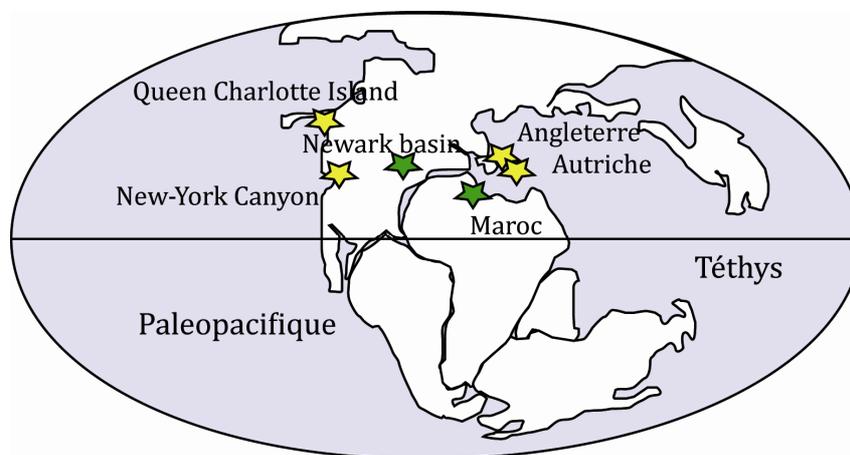


Fig. II-6. Configuration continentale et localisation des principaux sites d'étude

II-2.2. Âge de la limite

Au début des années 1990, l'âge de la limite TJ a été déterminé en appliquant la méthode U/Pb à des zircons provenant de la formation volcanique de North Mountain Basalts du bassin nord-américain de Newark (Dunning and Hodych 1990; Hodych and Dunning 1992). Les âges publiés sont estimés à 201,5 Ma (200,9±1 Ma, Dunning and Hodych, 1990 ; 201,7 +1,4/-1,1 Ma, Hodych and Dunning, 1992).

Par la suite, un âge U/Pb estimé à 199,6±0,3 Ma à partir d'une population de zircon prélevés dans une couche de tuf des Queen Charlotte Island (Pálffy et al. 2000) semble placer la limite TJ 2 Ma après les estimations existantes. Il s'avère cependant que cet âge est erroné (Schaltegger et al. 2007). Les dernières estimations publiées sont tout à fait cohérentes avec les âges plus anciennement publiés : 201,27±0,06 Ma pour des datations des formations basaltiques (Schoene

et al. 2006) et $201,58 \pm 0,28$ Ma sur des zircons provenant de tufs interstratifiés avec des sédiments océaniques pélagiques du Pérou (Schaltegger et al. 2007).

II-2.3. Les évènements biologiques de la fin du Trias : une période d’extinction en masse ou bien un problème de lecture ?

Au Trias terminal, un bouleversement majeur de la biosphère impliquant des changements paléontologiques fondamentaux à l’échelle du globe est mis en évidence au début des années 1960 (Newell 1963). En milieu marin, 24 familles d’ammonoïdes sur 25 ont disparu. En domaine continental la disparition du groupe des amphibiens et des reptiles au profit de l’avènement des dinosaures marque le passage du Trias au Jurassique. Nous n’allons pas ici détailler les extinctions de la fin du Rhétien. Il s’agit de donner un aperçu à la fois de l’intensité de la crise et de son déroulement.

II-2.3.1. L’approche paléontologique traditionnelle

Selon Pitrat (1970), 103 espèces d’invertébrés marins ont disparu alors que 175 autres ont survécu à la limite TJ avec une disparition de 20% des 300 familles existantes à l’époque. Il décrit la disparition de : (1) 31 familles de céphalopodes, (2) 7 familles de reptiles, (3) 6 familles de gastéropodes, (4) 6 familles de bivalves et (5) 5 familles de brachiopodes articulés (Pitrat 1970). Hallam (1981) soutient que si un taux de disparition élevé affecte les populations des bivalves, céphalopodes ou brachiopodes, les milieux continentaux n’ont été marqués que par un remplacement graduel des vertébrés et que la flore n’a pas subi d’évolution particulière. Il soutient également que la faune marine a été plutôt victime d’un taux d’extinction élevé couvrant la fin du Trias que d’évènements brutaux survenant à la limite TJ (Hallam, 2002). Cette vision est en opposition avec l’idée selon laquelle la limite TJ a été associée à un turnover rapide des tétrapodes et de la flore continentale (Olsen et al. 1987 ; McElwain et al. 1999 ; Kürschner et al. 2007). En effet, des modifications notables des assemblages palynologiques et une forte occurrence de fougères sont observés en parallèle avec l’excursion négative de la fin du Rhétien (van de Schootbrugge et al. 2009).

II-2.3.2. Un problème de lecture ?

Ces visions différentes du déroulement de la crise peuvent s’expliquer par le fait que deux approches différentes existent pour analyser les données concernant les extinctions au moment de la limite TJ (Lucas 1994). La plus répandue concerne la compilation globale de la diversité biologique publiée dans la littérature. La seconde consiste en une étude des changements de cette diversité en se basant sur la distribution stratigraphique effective des fossiles dans une section spécifique. Ces deux méthodes ne sont pas totalement indépendantes mais la première

prend le risque de voir ses résultats souffrir d'un « effet de corrélations compilées » lié à une imprécision stratigraphique.

La résolution des données bibliographiques est parfois limitée au niveau de l'étage géologique. La résolution obtenue en se basant sur celles-ci est insuffisante pour établir des corrélations d'une coupe à l'autre et donc pour définir le déroulement précis d'une crise globale et intense. Une telle approche tend en effet à concentrer les événements au niveau des limites d'étages ou d'époques. Enfin, il n'est pas nécessaire qu'une extinction brutale affecte identiquement l'ensemble des espèces vivant à la surface du globe. Cependant, les progrès fournis ces cinq dernières années dans la description des extinctions marquant la limite TJ ne laisse plus de place au doute sur l'intensité de la crise qui frappe la Terre.

II-2.4. Une nouvelle approche : l'étude synécologique

L'approche synécologique consiste à étudier des populations occupant des niches écologiques différentes, ici les producteurs primaires et des producteurs secondaires. Il s'agit donc d'étudier conjointement les organismes planctoniques et benthiques. Une telle étude permet de mettre en évidence les dysfonctionnements de la pompe biologique. En effet, si les événements apparaissent parfois asynchrones, cela peut également être dû au fait que les différents taxons étudiés occupent des niches écologiques différentes. Il est tout à fait envisageable que dans l'océan, les organismes benthiques et pélagiques soient affectés différemment au cours d'un événement global. C'est l'objectif de l'approche synécologique appliquée à la limite TJ par Clémence (2009). Cette approche a été pour l'instant appliquée aux sites anglais et autrichiens (Clémence 2009; Clémence et al. subm.; Clémence et al. subm.) pour l'ensemble de la période de transition Trias-Jurassique.

Nous avons ainsi pu montrer que, tant pendant la crise de la fin du Rhétien, les altérations de la pompe biologique se font en premier lieu par une extinction des producteurs primaires calcaires entraînant une diminution de l'export de matière organique. Les organismes opportunistes se développent alors, indiquant l'apparition de conditions de stress au pied de la colonne d'eau. Lors de l'excursion négative des compositions isotopiques du carbone organique à l'Hettangien, le retour à des conditions de fonctionnement normales de la pompe biologique est alors progressif, indiquant un équilibre écologique encore fragile au cours de l'Hettangien inférieur.

II-3. Les causes potentielles

L’ensemble des observations caractérisant la limite TJ suggère une forte perturbation du cycle du carbone dont le facteur déclencheur n’est pas identifié. Cinq principaux facteurs peuvent ainsi être relevés dans la littérature, : (1) hausse du CO₂ atmosphérique, (2) dissociation de clathrates sous-marin et libération de méthane, (3) chute du niveau marin, (4) mise en place de la CAMP et (5) impact du Manicouagan. Ces facteurs sont souvent présentés de manière indépendante alors qu’il est possible d’établir des relations de cause à effet entre certains d’entre eux comme nous le verrons.

II-3.1. L’impact extraterrestre, une piste délaissée

Il existe au niveau du bassin de Newark un pic d’iridium (modeste, 285 ppt pour le maximum et 141 ppt en moyenne, peu net, avec une lente montée de la teneur en Iridium, ce qui pourrait s’expliquer par une contamination des roches sous jacentes par remaniement) associé à un pic de fougères (Olsen et al. 2002). Par analogie avec la crise KT, Olsen et collaborateurs suggèrent l’existence d’un impact majeur d’origine extraterrestre et propose un site : le cratère du Manicouagan, en Amérique du Nord, malheureusement daté à 214±1 Ma (Hodych and Dunning 1992) par âge U/Pb de zircon provenant de roches fondues ramassées dans le cratère. Quant à la présence de fougères, elle est compatible avec une perturbation de l’environnement associé à la mise en place de la CAMP (Cirilli et al. 2009; van de Schootbrugge et al. 2009).

II-3.2. Les perturbations de la chimie atmosphérique, CO₂ et CH₄

II-3.2.1. Variations de la pCO₂ atmosphérique

L’une des premières études tentant de mettre en évidence une hausse du CO₂ atmosphérique est celle de McElwain (1999). L’étude se base sur les analyses des études écophysologiques de fossiles de Megafloras préservés dans les coupes composites continentales de Jameson Land (Groenland) et de Scania (Suède) et en une étude de la densité de stomates sur des épidermes foliaires fossiles (Chapitre IX). Ce paramètre indique une hausse de la pCO₂ atmosphérique dans un monde où la teneur en CO₂ de l’atmosphère est à la base plus élevée qu’actuellement. La pCO₂ atmosphérique serait passée de 600-800 ppm à 2100-2400 ppm, en parallèle à l’excursion négative des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. McElwain et collaborateurs (1999) soulignent également une réduction de la taille des feuilles le long de la limite TJ, évolution potentiellement liée à l’augmentation de la pCO₂ atmosphérique. Beerling (2002) note la présence de feuilles avec une densité stomatale (SI) très faible (3-4), valeur qui n’est observée par ailleurs qu’au Dévonien, époque à laquelle règnent de très fortes teneurs en CO₂.

Néanmoins, l'étude de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique à la limite TJ à partir des valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ des pédocarbonates suggèrent une teneur atmosphérique en CO_2 constante (Tanner et al. 2001). Pour cela, les auteurs font l'hypothèse d'une valeur du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ constant le long de la limite TJ. Si cela n'est clairement pas le cas pour la matière organique océanique, cela n'est pas contraint pour la matière organique continentale. La faible résolution temporelle de leur étude et les nombreuses difficultés de calculs liées à ce paramètre (Chapitre IX) compromettent la solidité de ses conclusions. En recalculant les taux de CO_2 avec les données réelles de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, Beerling et Berner (2002) suggèrent que paléosols et stomates donnent les mêmes résultats. Seule une modification climatique semble pouvoir expliquer l'ensemble des événements, marins et continentaux (Hallam and Wignall 1997).

II-3.2.2. Eléments en faveur de la dissociation de clathrates

Les excursions négatives de la limite TJ ont été interprétées comme le reflet de la dissociation de clathrates (Hesselbo et al., 2002 ; Pálffy et al., 2007). En effet, la transition Paléocène-Eocène, plus connue sous le nom de PETM (Paleocene-Eocene Thermal Maximum), est marquée par un signal transitoire très négatif de la composition isotopique du carbone organique (Dickens et al. 1995). Dickens a alors proposé que la dissociation de clathrates des plateformes continentales, dont la signature isotopique est très négative (autour de -60‰), a entraîné une diminution du signal isotopique de l'ensemble des réservoirs de carbone de la surface du globe. Un autre mécanisme est proposé, celui de la dissociation des hydrates de gaz reposant au fond des océans. Selon Beerling et Berner (2002), en supposant que 8000 GtC sont relâchées par le volcanisme sous forme de CO_2 , il faudrait dissocier 5000GtC de méthane pour obtenir la baisse de -3‰ observée dans les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$.

Cependant, un contre-argument à cette hypothèse est que la durée de l'excursion négative est estimée entre 200 ka (Guex et al. 2004) et 500 ka (Ward et al. 2001). Ces estimations sont grossières mais une étude en cours basée sur une biostratigraphie ammonitique précise et des datations U/Pb à haute résolution temporelle permet de proposer une durée de 380 ka (Schoene et al. *subm.*). Or, les dissociations de clathrates sont généralement proposées comme générateur d'excursions négatives très rapides (Dickens et al. 1995).

II-3.2.3. Déclencheur des perturbations chimiques

Les deux principaux mécanismes retenus dans cette étude sont les variations du niveau marin et la mise en place de la CAMP dont les influences respectives sur le cycle du carbone et la chimie atmosphérique sont schématiquement introduites dans la figure II-7.

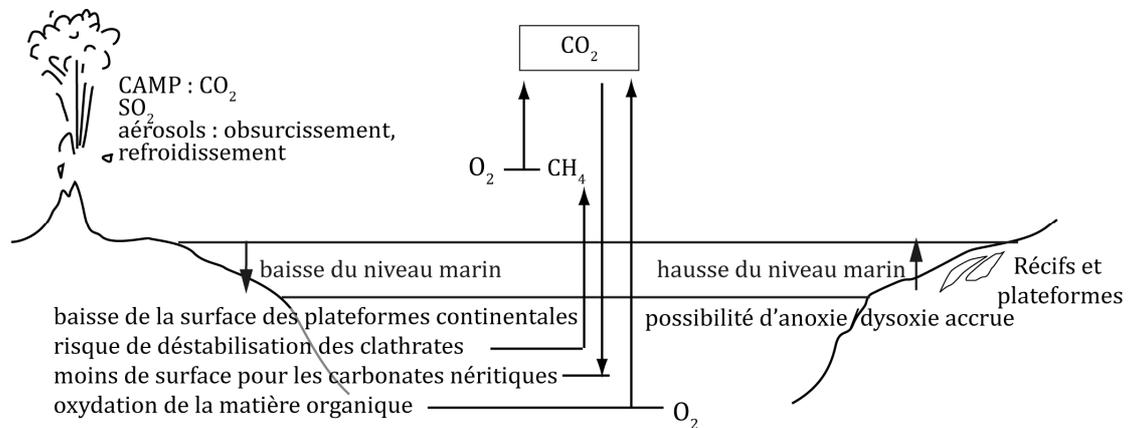


Fig. II-7. Relations schématiques entre la mise en place de la CAMP, la baisse du niveau marin et la chimie atmosphérique.

II-3.3. Variations du niveau marin

Nous l'avons vu dans le chapitre I, le niveau marin a une influence sur le cycle du carbone. A la limite TJ, un couplet régression-transgression est observé. Nous allons essayer de détailler les conséquences possibles d'une telle évolution en termes de cycle du carbone.

II-3.3.1. Mise en évidence

La chute du niveau marin à la limite TJ, est observée plus ou moins directement sur les coupes parcourant la limite TJ en milieu marin (Hallam and Wignall 1999). En effet, au niveau de la partie ouest des Alpes du Sud, en Italie, beaucoup de coupes marines sont marquées par la présence de niveaux indurés (Galli et al., 2007). Un hiatus est également observé en Angleterre et en Autriche où les structures sédimentaires laissent deviner une forte chute du niveau marin (Chapitre IV).

II-3.3.2. Moteurs des variations du niveau marin

Aucune structure de gonflement n'est observée en association à l'ouverture de l'Océan Atlantique Central (McHone 2000) qui ne peut donc pas être mis en avant comme moteur des variations du niveau marin. L'origine de ce trap est en effet toujours sujette à controverse entre les tenants d'un volcanisme de panache (Courtilot et al. 1999) et les défenseurs d'un rifting passif induit par le déchirage continental (Verati et al. 2005). Les autres moteurs traditionnellement décrits pour les variations du niveau marin ne sont pas nécessairement

applicables à la limite TJ. En effet, il n'existe aucune preuve de glaciation consécutive et aucune contrainte sur l'éventuelle augmentation de l'activité des dorsales océaniques.

II-3.3.3. Conséquences des variations du niveau marin sur le cycle du carbone

Outre les conséquences évoquées au chapitre I sur les variations de surface des plateformes continentales (modification de la surface potentielle d'accumulation de la matière organique et des carbonates néritiques, risque de déstabilisation des clathrates), la baisse du niveau marin peut également avoir des conséquences sur les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des dépôts sédimentaires. Les plateformes continentales étant lieu d'une intense production organique, la baisse du niveau marin peut également entraîner une oxydation de la matière organique qui y était présente, libérant du carbone dans l'atmosphère (Beck et al. 1995). Par ailleurs, la remontée du niveau marin peut par la suite former des eaux stratifiées en fond de colonne d'eau susceptibles d'être en état d'anoxie/dysoxie, permettant l'accumulation de matière organique.

Les variations du niveau marin ont donc des conséquences non négligeables sur le cycle du carbone, mais les modéliser implique une connaissance très fine de la paléogéographie de la Terre à l'époque considérée. Avant l'apparition du phytoplancton calcaire, la totalité de dépôt des carbonates s'effectue sur les plateformes continentales. Le cycle du carbone était donc plus sensible aux variations de la surface de ces plateformes et la diminution de la surface d'accumulation des carbonates néritiques a été proposée comme mécanisme déclencheur des glaciations du Néoprotérozoïque (Ridgwell et al. 2003). La chute du niveau marin entraînerait la baisse drastique de production de carbonates et l'altération des carbonates qui étaient déposés sur les plateformes. Cela entraîne l'accumulation d'alcalinité dans l'océan, tamponnée par le déplacement des équilibres océan-atmosphère. Le CO_2 se retrouve alors pompé hors de l'atmosphère.

Pour la limite TJ, un tel scénario peut sembler peu pertinent. En effet, les premiers nanoplanctons calcaires existent déjà et peuvent servir de compensateurs à la réduction de surface des plateformes carbonatées. Cependant, dans le cas d'une crise biologique induite par un événement extérieur, si cette production pélagique calcaire est elle-même altérée, le contexte est similaire à celui du Néoprotérozoïque. Néanmoins, en l'absence de reconstruction précise de la paléogéographie et des surfaces des plateformes néritiques, il est difficile de contraindre les flux impliqués et donc de vérifier une telle hypothèse. Il ne nous est donc pas apparu pertinent de tester ce facteur dans le cadre de la limite TJ, mais les variations du niveau marin sont essentielles dans l'interprétation des données sédimentaires d'Angleterre et d'Autriche.

II-3.4. La CAMP

II-3.4.1. Conséquences de la mise en place de la CAMP

La CAMP (Central Atlantic Magmatic Province) est une structure volcanique majeure (Fig. II-9). Cette province affleure actuellement en Amérique du Nord, au sud de l’Europe, en Afrique de l’Ouest et en Amérique du Sud (Marzoli et al. 2004). Bien que la surface, de l’ordre 10^7km^2 , soit importante même comparée aux autres provinces magmatiques, le volume préservé est assez faible ($<10^6\text{ km}^3$) et constitué essentiellement d’intrusions, en filon ou en dike. Afin de pouvoir déterminer si la CAMP est à l’origine des événements de la limite TJ, il est important de savoir si celui-ci est antérieur, contemporain ou postérieur à ces événements. Deux théories s’affrontent : celui de la simultanéité (Marzoli et al., 1999 ; 2004 ; Nomade et al., 2007 ; Knight et al., 2007) et celle d’une mise en place postérieure aux extinctions de la limite TJ (Olsen 1999; Whiteside et al. 2007).

La mise en place de celle-ci est supposée avoir fortement perturbé l’environnement à la fin du Trias par le dégazage de grandes quantités de CO_2 (effet de serre et acidification), de SO_2 (acidification et production d’aérosols, obscurcissement de l’atmosphère et refroidissement) et également de poussières (obscurcissement de l’atmosphère et refroidissement). Lors de son étude des émissions liées à la mise en place du CAMP, McHone (2000) met en avant la possibilité d’émission de SO_2 par le volcanisme. Guex et collaborateurs (2004) y voient un éventuel mécanisme pour le refroidissement observé à partir des assemblages palynologiques du Groenland (Hubbard and Boulter 2000). Dans la biomasse terrestre, des structures organiques sont observées traduisant une combustion de la matière organique que les auteurs interprètent comme le résultat de la combustion incomplète de la biomasse terrestre par les coulées de laves liées à la mise en place de la CAMP (van de Schootbrugge et al. 2009). Cependant, ces mêmes auteurs mettent en avant que les modifications d’assemblage observées ne peuvent être le reflet d’un seul effet de serre accru, notamment car l’observation d’un pic de fougère suppose une humidité importante (van de Schootbrugge et al. 2009). Il suppose un empoisonnement de la végétation lié à l’émission de SO_2 lors de la mise en place de la CAMP mais infirme l’idée d’un refroidissement.

Cependant, les études les plus récentes du volcanisme de la CAMP montrent une mise en place sous forme de pulses intenses et rapides. Dans un tel contexte, les conséquences du dégazage de CO_2 sont certainement plus catastrophiques pour l’environnement.

II-3.4.2. Chronologie du volcanisme et des évènements de la limite TJ.

L'analyse des signaux géochimiques océaniques liés à la mise en place de la CAMP indiquent une corrélation temporelle avec le limite TJ (Cohen and Coe 2002; Cohen and Coe 2007). Par ailleurs, la datation de filons sud-américains de la CAMP donne un âge $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de 199.0 ± 2.4 Ma (Marzoli et al. 1999). Au niveau de la coupe de Tiourdral (Haut Atlas central ; Maroc), les basaltes reposent de manière concordante sur les siltstones sous-jacents contenant des assemblages palynologiques triasiques (Marzoli et al., 2004). Dans les bancs sédimentaires intercalés avec les basaltes, seul un banc contient des pollens triasiques en faible quantité (*P. densus*), potentiellement remaniés (Whiteside et al., 2007). Cependant, des associations palynologiques clairement triasiques sont observées au-dessus des premiers épanchements basaltiques au niveau du bassin de Nova Scotia (Cirilli et al. 2009). Il semblerait donc que les épanchements basaltiques ne soient pas datés du Jurassique mais bel et bien du Rhétien.

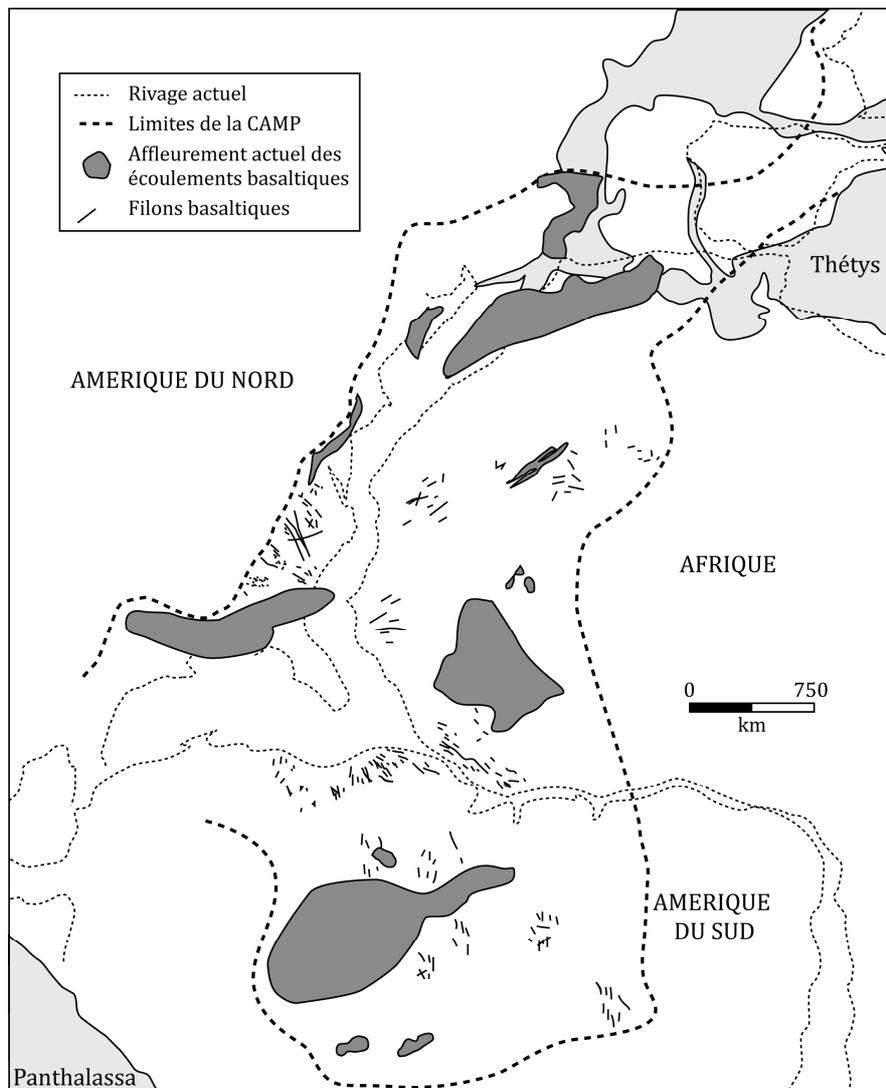


Fig. II-8. Affleurements actuels de la CAMP et contours initiaux (McHone 2002).

II-3.4.3. Apports de la magnétostratigraphie

Deux corrélations différentes entre les unités nord-américaines et nord-africaines sont proposées à partir de la magnétostratigraphie et de la composition chimique des basaltes (Fig. II-10).

Whiteside et collaborateurs (2007) proposent de corréler l’Unité Inférieure marocaine (Lower Unit) et les basaltes d’Orange Mountain (Etats-Unis). L’ensemble du volcanisme se situerait au dessus de la première excursion négative des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. Cette corrélation est basée sur la dernière occurrence de *P. densus* (Whiteside et al. 2007). La limite TJ serait donc localisée 20 ka après le chron inverse E23r et 20 ka avant la mise en place de la CAMP. Ces résultats sont contredits par Cirilli et collaborateurs (2009) pour qui la dernière occurrence de *P. densus* ne définit pas le passage au Jurassique. Le chron E23r est donc bien Rhétien.

Au Maroc, la mise en place de la CAMP se fait au delà du chron E23r (Knight et al., 2007). 70% du volume basaltique serait mis en place avant celui-ci. Les roches mises en place vers la fin de l’épisode magmatique, chimiquement proches des formations basaltiques observées en Amérique du Nord, indiquent que la fin de l’épisode marocain et l’intégralité de l’épisode nord américain sont contemporains (Marzoli et al. 2004).

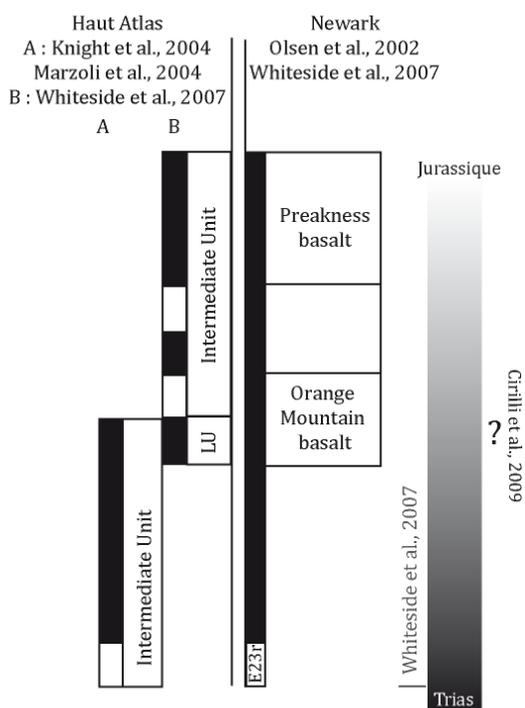


Fig. II-9. Corrélations proposées par différents auteurs entre les unités basaltiques de la CAMP en Amérique du Nord (Newark basin) et Afrique du Nord (Haut Atlas) basées sur la magnétostratigraphie et la composition chimique des basaltes, (Olsen et al., 2002 ; Knight et al., 2004 ; Marzoli et al., 2004 ; Olsen et al., 2007) et corrélation avec la limite TJ (Whiteside et al., 2007 ; Cirilli et al., 2009). Whiteside et collaborateurs suggèrent que la CAMP est Jurassique tandis que Cirilli et collaborateurs situent l'essentiel du volcanisme dans le Rhétien. Les rectangles noirs sont les chrons normaux et les rectangles blancs les chrons inverses.

II-3.4.4. Age et datations

Il n'est pas possible de comparer les âges U/Pb et les âges $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ pour la CAMP car il existe un décalage systématique de 0,3 à 0,8 % entre les âges obtenus par les datations U/Pb et les âges $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (Min et al. 2000).

Une compilation des seules données $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ produites à partir de cristaux isolés permet de comparer les données entre elles malgré les biais existants entre laboratoires (Nomade et al. 2007). Cette compilation permet d'établir une chronologie du volcanisme de la CAMP. La durée totale de mise en place est de 15 Ma avec un pic d'activité paroxysmique autour de 199-200 Ma. Etant donné les décalages existant, cela n'est pas incompatible avec l'âge de la limite TJ.

II-3.4.5. Une succession d'épanchements ponctuels

L'étude de Knight et collaborateurs (2004) suggère, via l'étude de l'évolution de la paléo-inclinaison magnétique que de grandes séquences isolées se sont déposées plus rapidement que le taux de dérive séculaire du champ magnétique. Cela implique la mise en place d'énormes volumes de lave sous forme de pics d'émission successifs inférieurs à 400 ans. Ce point est détaillé au chapitre III, où l'influence de l'émission de tels pulses et les conséquences sur la chimie atmosphérique de la mise en place de la CAMP sont étudiées via la modélisation.

Conclusion

A la limite Trias-Jurassique, l'environnement terrestre est affecté par deux évènements successifs et clairement distincts dont le point commun est d'entraîner l'existence d'une excursion négative dans la composition isotopique du carbone de la matière organique. La première excursion, datée de la fin du Rhétien, est associée à une crise de la production carbonatée, des modifications rapides et brutales des assemblages de végétaux terrestres, et des extinctions massives dans la biosphère océanique. Parmi les évènements susceptibles d'affecter le cycle du carbone à la fin du Rhétien, les conséquences de la mise en place de la CAMP sur la chimie atmosphérique apparaissent comme le meilleur déclencheur possible.

Pour étudier les liens possibles entre la mise en place de la CAMP et la crise de la fin du Rhétien, une étude de modélisation a été réalisée. L'objectif est de prendre en compte les dernières descriptions de la mise en place de la CAMP pour quantifier les perturbations du cycle du carbone à la fin du Rhétien.

De plus, la succession de ces deux crises a été l'objet d'un travail de terrain et d'une étude multi-traceurs de deux coupes composites, en Autriche et en Angleterre. Cette étude a pour but de replacer les effets globaux dans deux contextes spécifiques.

L'étude de modélisation et l'étude de la coupe anglaise seront présentées sous forme de deux chapitres en anglais.

Chapitre III - Étude du rôle de la CAMP dans les perturbations du cycle du carbone de la fin du Rhétien par la modélisation : sous-saturation océanique vis-à-vis des carbonates et origine des excursions négatives

Introduction

La fin du Rhétien est marquée par une crise biologique majeure et la mise en place de l'une des plus grandes provinces basaltiques du Phanérozoïque : la CAMP. Une augmentation de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique est observée à la fin du Rhétien (McElwain et al. 1999), symétriquement à la première excursion négative des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. Différentes perturbations de l'environnement sont supposées être associées à la mise en place de la CAMP. Les mécanismes impliqués sont (1) émissions de CO_2 effet de serre accru, acidification de l'océan et baisse drastique du degré de saturation de l'océan vis-à-vis des carbonates (McElwain et al. 1999; Beerling and Berner 2002; Hautmann 2004) et (2) émissions de SO_2 et d'aérosols ainsi que de divers polluants par la CAMP (McHone 2002; Guex et al. 2004; van de Schootbrugge et al. 2009).

Pour tester les conséquences du dégazage de CO_2 sur l'environnement lors de la mise en place de la CAMP, nous avons utilisé le modèle GEOCLIM dans le cadre de la limite TJ. Nous avons établi un scénario de dégazage prenant en compte la réalité de cette mise en place. Ce type de dégazage est modélisés sous la forme d'une gaussienne sur l'ensemble de la durée du volcanisme. Il semble au contraire que cette mise en place se fasse sous forme de pulses successifs. Dans le cas de la CAMP, des unités majeures mises en place en moins de 400 ans ont été identifiées (Knight et al. 2004). De plus, la fin du Rhétien est caractérisée par une hausse de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique contemporaine de l'excursion négative des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ de la fin du Rhétien (McElwain et al. 1999), elle-même contemporaine de l'extinction de masse (Guex et al. 2004).

Nous avons modélisé les conséquences de tels pulses, que nous estimons chacun identiques et relâchant 2000 GtC dans l'atmosphère sous forme de CO_2 , sur l'environnement. Nous avons également reproduit l'excursion négative des composition isotopiques du carbone organique sédimentaire, des carbonates (Pálffy et al. 2001; Galli et al. 2005) et de l'atmosphère (Ruhl et al. 2009). Pour cela, il nous est nécessaire d'ajouter du carbone léger dans l'atmosphère, ainsi que l'avaient déjà constaté Beerling et Berner (2002). Cependant, nous interprétons cet ajout de carbone léger comme le résultats de dégazage de la CAMP : ce carbone (autour de -20 ‰) proviendrait de la zone de transition (Cartigny subm.). Bien que les conséquences d'émission de SO_2 et de sulfate dans l'atmosphère sur l'environnement soient importantes, il n'existe pas de quantification des conséquences d'émissions de soufre lors du volcanisme et celles-ci n'ont pas été incluses dans cette modélisation. Nous avons néanmoins modélisé les conséquences d'une rupture de la production primaire océanique, conséquence probable de l'obscurcissement atmosphérique et des pluies acides liées à l'émission de SO_2 et de sulfates.

III-1. Description détaillée du modèle

III-1.1. Description générale du modèle

Le modèle COMBINE consiste en un couplage partiel entre le Modèle de Circulation Générale, FOAM 1.5, et un modèle de cycles géochimiques dont celui du carbone, GEOCLIM. FOAM permet de calculer des variables climatiques en fonction de paramètres tels que la configuration des continents, la teneur en CO₂ atmosphérique et la luminosité solaire. FOAM comprend 18 niveaux atmosphériques d'une résolution de (4.5° par 7.5°) et 24 couches verticales pour l'océan avec une résolution de 1.4° par 2.8°.

Un couplage total entre le modèle GEOCLIM et FOAM nécessiterait un temps de calcul trop long. Des calculs d'équilibre sont réalisés pour obtenir les conditions climatiques dans chaque cellule i (température $T(i)$ et débit spécifique $R(i)$) à différentes teneurs en CO₂ atmosphérique couvrant la gamme potentielle du Mésozoïque (200 à 4200 ppm). L'équilibre est atteint en 30 ans environ. Ces calculs d'équilibre sont réalisés pour la configuration paléogéographique du Rhétien terminal utilisée par Donnadiou et collaborateurs (2006). Ces données sont ensuite utilisées comme entrée dans le modèle GEOCLIM.

Dans ce modèle, l'océan est divisé longitudinalement en trois parties : deux océans polaires de 90° à 60° nord et sud, et un océan regroupant les moyennes latitudes de 60°N à 60°S (Donnadiou et al. 2006). Ces océans contiennent deux couches verticales séparées par la thermocline, située à 1000 m de profondeur. A cette division se rajoute la présence d'une zone photique profonde de 100 m pour l'océan de moyenne latitude. Une mer épicontinentale schématique d'une profondeur totale de 200 m est également incluse, divisée en deux couches verticales, la zone de surface correspondant à la zone photique (0-100 m) et une zone profonde (100-200 m). Une dixième boîte représente l'atmosphère.

III-1.2. Les flux de CO₂

Le modèle inclus de manière explicite les cycles géochimiques du carbone, du phosphore, de l'alcalinité et de l'oxygène. Les flux de carbone pris en compte sont le dégazage de CO₂ au niveau des dorsales et volcans, les échanges de CO₂ entre l'atmosphère et l'océan et l'altération des roches de surface (granites, basaltes, phosphorites et carbonates).

III-1.2.1. Flux de CO₂ d'origine profonde

Ce flux est basé sur les reconstructions de l'activité des dorsales au cours des temps géologiques. La première de ces reconstructions recouvre l'ensemble du Phanérozoïque et présente des variations importantes de la vitesse d'accrétion des fonds océaniques avec des taux plus bas

généralisant des émissions de CO₂ moins importantes de la fin du Paléozoïque au début du Mésozoïque (Gaffin 1987). Des travaux plus récents suggèrent un taux d'accrétion au contraire relativement constant pour les derniers 180 Ma. (Rowley 2002; Cogné and Humler 2004). Le flux utilisé est donc, en se basant sur les études les plus récentes, supposé égal au flux actuel (6,8.10¹² molC.a⁻¹). Il regroupe volcanisme et métamorphisme.

III-1.2.2. Equilibre océan-atmosphère

L'estimation de ce flux est basée sur l'utilisation de loi de Henry.

$$F_{\text{atm}} = \sum_{j=1}^{n_{\text{reservoir}}} K_0 \cdot (p\text{CO}_2^{\text{atm}} - p\text{CO}_2^j) \cdot \text{surf}(j) \quad (\text{III-1})$$

avec K₀ constant (Sarmiento et al. 1992), pCO₂^{atm} est la pression partielle atmosphérique de CO₂, pCO₂^j la pression partielle de CO₂ dissout dans le réservoir océanique de surface j, surf(j) la superficie du réservoir j et n_{reservoir} le nombre total de réservoirs océanique de surface.

III-1.2.3. Altération des silicates

Comme nous l'avons vu, la lithologie des roches altérées doit être prise en compte. Basaltes et granites sont donc considérés séparément. L'altération des lithologies granitiques génère un flux total de consommation de CO₂ atmosphérique F_{silw} défini par l'équation suivante (Oliva et al. 2003) :

$$F_{\text{silw}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{pixel}}} k_{\text{silw}} \cdot \text{run}(i) \cdot \text{area}(i) \cdot \exp \left[\frac{E_a^{\text{silw}}}{R} \left(\frac{1}{T(i)} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (\text{III-2})$$

R est la constante des gaz parfait, E_a^{silw} l'énergie d'activation apparente de la réaction d'altération (48200 J/mol), area(i) représente la surface de la cellule continentale I et n_{pixel} le nombre total de cellules de la grille continentale.

Le flux de CO₂ consommé par l'altération des basaltes F_{basw} est calculé selon l'équation suivante (Dessert et al. 2001) :

$$F_{\text{basw}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{pixel}}} k_{\text{basw}} \cdot \text{run}(i) \cdot \text{area}(i) \cdot \exp \left[\frac{E_a^{\text{basw}}}{R} \left(\frac{1}{T(i)} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (\text{III-3})$$

E_a^{basw} représente l'énergie d'activation apparente de la réaction d'altération (42300 J/mol).

Les constantes k_{silw} et k_{basw} ont été calibrées à partir d’un calcul dans les conditions actuelles supposant que 30 % du flux de consommation total de CO_2 par l’altération des silicates est due à l’altération des basaltes (Dessert et al. 2001) pour un flux total de $13,6 \cdot 10^{12} \text{ molC.a}^{-1}$ pour la Terre actuelle (Gaillardet et al., 1999, Dessert et al., 2003).

III-1.2.4. Altération des carbonates

Le troisième grand type de lithologies prises en compte est constitué des carbonates. Leur altération a lieu dans les sols et le flux de consommation de CO_2 est donné par l’équation (III-4).

$$F_{cw} = \sum_{i=1}^{npixel} k_{cw} \cdot \text{run}(i) \cdot \text{area}(i) \cdot [Ca^{2+}]_{eq} \quad (\text{III-4})$$

Dans cette équation, $[Ca^{2+}]_{eq}$ représente la concentration en calcium de la solution du sol, calculée pour chaque pas de temps et pour chaque cellule i . Cette concentration est calculée en supposant que entre la pCO_2 de la solution du sol est à l’équilibre avec les carbonates, la constante d’équilibre dépendant de la T_{air} moyenne annuelle (Uzdowski 1980).

La constante k_{cw} est calibrée de telle sorte que F_{cw} soit un flux de $23 \cdot 10^{12} \text{ mol.a}^{-1}$. Cela suppose un apport total d’alcalinité à l’océan (résultat de l’altération à la fois des carbonates et des silicates) $60 \cdot 10^{12} \text{ eq.a}^{-1}$, permettant un flux de dépôt de carbonate de $30 \cdot 10^{12} \text{ eq.a}^{-1}$ en état stationnaire (Milliman 1993).

Il faut enfin noter que la calibration précédemment exposée des constantes k_{basw} , k_{silw} et k_{cw} supposent que les répartitions lithologiques (granites, basaltes, carbonates) est la même, non seulement dans chaque cellule continentale mais aussi au cours des temps géologiques.

III-1.3. La production biologique et la production carbonatée dans l’océan

III-1.3.1. Altération des apatites

Il est nécessaire de connaître le flux de phosphore potentiellement délivré dans les océans pour calculer la production biologique océanique. En effet, il s’agit dans le modèle du paramètre contrôlant la productivité primaire dans l’océan. Le flux de phosphate F_{pw} (III-5) est évalué selon un formalisme existant (Guidry and MacKenzie 2000).

$$F_{pw} = \sum_{i=1}^{npixel} k_{pw} \cdot \text{run}(i) \cdot \text{area}(i) \cdot \exp\left[\frac{E_a^{pw}}{R \cdot T(i)}\right] \cdot H_{sol,i}^{0.27} \quad (\text{III-5})$$

L'énergie d'activation E_a^{pw} vaut 34777 J/mol, k_{silw} est une constante calibre de telle sorte que le flux de phosphore délivré soit de 45.10^9 mol.a⁻¹ dans les conditions climatiques actuelles (Petsch and Berner 1998). $H_{sol,i}$ représente la concentration en protons (cellule i) à l'équilibre avec la pCO₂ de la solution du sol. Cette pCO₂ dépend de la production primaire nette de végétation, du contenu en carbone organique du sol, de l'humidité, de la température et des caractéristiques du sol. Ces facteurs étant difficilement évaluables au cours des temps géologiques, une paramétrisation simple est utilisée, reliant la pCO₂ maximale dans le sol au débit spécifique. Cela implique que la productivité primaire nette dépend de la T_{air} annuelle moyenne dans les écosystèmes anciens, sur le même modèle que les écosystèmes actuels (Lieth 1984).

$$pCO_2^{sol}(max) = 1 + 0.30.run(i)^{0.8} \quad (III-6)$$

pCO₂^{sol} est calculée en PAL (Present Atmospheric Level, niveau atmosphérique actuel, ou plus précisément pré-industriel, soit 280 ppm) et les écoulements run(i) en cm.a⁻¹. Un facteur de pondération dépendant de la température est ensuite appliqué cette pCO₂^{sol} (max), traduisant une plus grande dégradation du carbone organique du sol sous un climat plus chaud (Gwiazda and Broecker 1994).

$$pCO_2^{soil} = pCO_2^{atm} + \frac{pCO_2^{sol}(max)}{1 + \exp(1.315 - 0.119.T(i))} \quad (III-7)$$

La température T(i) est exprimée en degré Celsius et pCO₂^{atm} en PAL. Cette double dépendance aux paramètres climatiques (T_{air} et runoff) permet d'éviter le calcul de productivités, donc de pCO₂^{sol}, anormalement élevées dans des zones froides ou trop arides.

III-1.3.2. Formation et dépôt des carbonates.

Le modèle calcule les deux flux différents de carbonates que nous avons évoqués au chapitre I. Le premier consiste en l'accumulation de carbonates néritiques (au niveau des plateformes) et le second en l'accumulation de carbonates pélagiques. Le flux néritique $F_{neritic}$ obéit à l'équation suivante (Opdyke and Wilkinson 1993 ; Goddérès and Joachimski 2004)

$$F_{neritic} = k_{cr} \cdot A_{platform} \cdot (\Omega_{ara} - 1)^{1.7} \quad (III-8)$$

Dans cette équation, $A_{platform}$ représente la surface du plateau continental occupée par les plateformes carbonatées, Ω_{ara} le degré de saturation de l'aragonite calculé à chaque pas de temps par le modèle et k_{cr} une constante de calibration telle le flux d'accumulation actuel des carbonates en océan ouvert soit de $8,7.10^{12}$ molC.a⁻¹ (Catubig et al. 1998) contre 22.10^{12} molC.a⁻¹

sur les plateaux. Ces estimations diffèrent de celles présentées au chapitre I. Néanmoins, comme discuté par Calmels (2008), la gamme d'estimation est large pour ces flux d'accumulations de carbonates. Aucune contrainte n'est fixée sur le flux de dépôt mais le degré de saturation évoluera de telle sorte que le puits d'alcalinité constitué par le dépôt des carbonates sera égal au flux d'alcalinité provenant de l'altération des roches continentales de surface. Le flux total de dépôt de carbonates sera donc indépendant des cinétiques de chaque flux mais dépendra par contre de la répartition entre production néritique et pélagique.

Avant le Crétacé, les océans sont caractérisés par des organismes carbonatés vivant en énorme majorité au niveau des plateformes. Dans le modèle, la précipitation de carbonates en milieu ouvert n'est donc pas permise. Lorsque le degré de saturation est supérieur à 1,7 dans les mers épicontinentales, la production de plancton calcaire est fixée à 30 % de la production primaire (soit l'hypothèse d'un rain-ratio constant). Ce flux se tarit si Ω_{ara} est inférieur à 1,5 et il décroît linéairement entre ces deux valeurs (François et al. 1993).

III-2. Consequences of CAMP pulse-like degassing on TJB environment

Guillaume PARIS, Yannick DONNADIEU, Annachiara BARTOLINI and Valérie BEAUMONT

Abstract

The Triassic-Jurassic boundary (TJB) is associated with one the five biggest mass extinctions of the Phanerozoic. A deep carbon cycle perturbation and a carbonate production crisis are observed during the late Triassic. The Central Atlantic Magmatic Province (CAMP), one of the most important large igneous provinces of the Phanerozoic, emplaced during the late Rhaetian, concomitantly to the mass extinction. To investigate the potential connection between CAMP emplacement and TJB events, the consequence of CO₂ input within the atmosphere as a consequence of volcanism has been modeled with the combined GEOCLIM box model and FOAM GCM. The constraints of the model are a Rhaetian paleogeography and the latest progress in CAMP emplacement timing investigations. We show that a degassing following a Gaussian law does not alter carbonate production. In contrast, carbonate production decrease can be reached by modeling very intense short lived pulses (10*2100 GtC within 100 y) during a total period of 500 ky. By assuming that isotopically light mantellic carbon (-20‰) is emitted within the atmosphere, the first carbon isotopic excursion observed in the TJB sections is reproduced.

III-2.1. Introduction

The late Rhaetian is marked by one of the most important mass extinction of the Phanerozoic in both marine and terrestrial realms (Sepkoski 1996; Pálffy et al. 2000; Hesselbo et al. 2007). It is characterized by a major carbon cycle perturbation reflected by a major negative isotopic excursions recorded in both organic and mineral carbon from worldwide sections spanning the late Rhaetian (Pálffy et al. 2001; Ward et al. 2001; Hesselbo et al. 2002; Guex et al. 2004; Galli et al. 2005; Kürschner et al. 2007; Ruhl et al. 2009). The first negative excursion duration lays most probably between 200 ky (Guex et al., 2004) and 500 ky (Ward et al., 2001). The TJB is also associated to an increase of atmospheric pCO₂ inferred from stomata ratio (SR) by McElwain (1999). Connection between carbon cycle perturbation and negative CIE has been suggested to be due to clathrate dissociation (Pálffy et al. 2001) itself, together with the TJB crisis being interpreted as the consequence of the CAMP emplacement (Courtilot 1994; Courtilot et al. 1999; Pálffy et al. 2001; McHone 2002; Guex et al. 2004).

Previous modeling studies suggest clear climatic modification occurred across the TJ transition due to atmospheric pCO₂ increase (Huynh and Poulsen 2005). A carbon cycle modeling

concluded that the negative excursion can be explained only by clathrate dissociation (Beerling and Berner 2002) and that the late Rhaetian carbonate production crisis is due to undersaturation following CO₂ and SO₂ emission from the CAMP (Berner and Beerling 2007). Nevertheless, such a long-lasting negative excursion is unlikely to be explained by clathrate dissociation.

In this paper, we aim at testing the consequences of CO₂ degassing by the CAMP on Late Triassic carbon cycle, organic and inorganic and carbon isotopic composition of external carbon reservoirs. We take into account recent progress concerning the CAMP timing suggesting that this Large Igneous Province emplaced as a succession of intense and short pulses (Knight et al. 2004) and try to reproduce the negative isotopic excursions that are likely associated to different mechanisms.

III-2.2. CAMP degassing: constraints and scenarios

Causes and timing of the TJB events are still discussed but a strong temporal coincidence exists between TJB and the Central Atlantic Magmatic Province (CAMP) emplacement (Marzoli et al. 1999; Schaltegger et al. 2007; Cirilli et al. 2009). The CAMP is one of the largest Phanerozoic LIPs (Large Igneous Provinces). Causality between LIPs and mass extinction has first been suggested by Vogt (1972). LIPs have been rapidly suggested to be short and intense volcanic events (Courtilot et al. 1986). Regarding the CAMP emplacement, a paleomagnetic study revealed the magnetic field secular variations recorded in the basalts, suggesting that three temporally distinct volcanic floods from Newark, Hartford and Deerfield basins are coeval from one basin to another (Prévot and McWilliams 1989).

The magmatic province is now identified on four continents and consists in floods, sills and dykes outcropping in Africa, South and North America and Meridional Europe (Marzoli et al. 1999). It covers 2-6.10⁶ km² with a flood mean thickness of 150-300 m. Figure 1 shows the two distinct correlations suggested between North America and Africa. In Africa and in Northern America, CAMP emplacement and TJB events are coeval (Marzoli et al. 1999; Cirilli et al. 2009). Precise paleomagnetic studies revealed that flooding rate was higher than the geomagnetic field secular variation rate. The CAMP emplacement has not been continuous but consisted in short live pulses each of them lasting less than 400 y (Knight et al. 2004). According to ⁴⁰Ar/³⁹Ar ages compiled by (Nomade et al. 2007) and palynological data, the total flooding duration of the paroxystic activity phase was less than 600 ky (Courtilot and Renne 2003) and is assumed here to be 500 ky. The CAMP emplacement occurred as at least 7 short-lived pulses at least (Knight et al. 2004).

III-2.3. Model considerations

III-2.3.1. General description

We used the previously developed GEOCLIM model, an association between the geochemical box-model COMBINE (Donnadieu et al. 2004; Goddéris and Joachimski 2004) and the general circulation model FOAM 1.5. We used a catalogue of FOAM experiments as a function of atmospheric $p\text{CO}_2$ (Donnadieu et al. 2006). This catalogue contains climatic variables (air temperature T_{air} and continental runoff) associated to a late Triassic paleogeography. The $p\text{CO}_2$ values range between 200 and 4200 ppm (every each 200 ppm) spanning the plausible Mesozoic range and for each $p\text{CO}_2$ level. The climatic variables are then obtained by linear extrapolation between each GCM simulation. n_{pixel} is the number of continental grid cells, $\text{area}(i)$ is the surface of the continental grid cell i , $T(i)$ and $\text{run}(i)$ are respectively the mean annual ground air temperature and the mean annual runoff for grid cell i . The ocean, presented in figure III-1, is longitudinally divided in three parts, two polar oceans and a low- to mid-latitude ocean. The two polar oceans are located between -90° and -60° for the southern hemisphere and $+60^\circ$ and $+90^\circ$ for the northern hemisphere. Each of them includes a photic zone and a deep ocean reservoir. The low to mid latitude ocean is divided in three parts, a photic zone, a thermocline and a deep ocean reservoir. Two identical epicontinental seas are also included, with a photic zone and a deep epicontinental reservoir. The number of superficial oceanic reservoir is $n_{\text{reservoir}}$ and $\text{surf}(j)$ represents the oceanic reservoir surface of the grid j . A twelfth box represents the atmosphere.

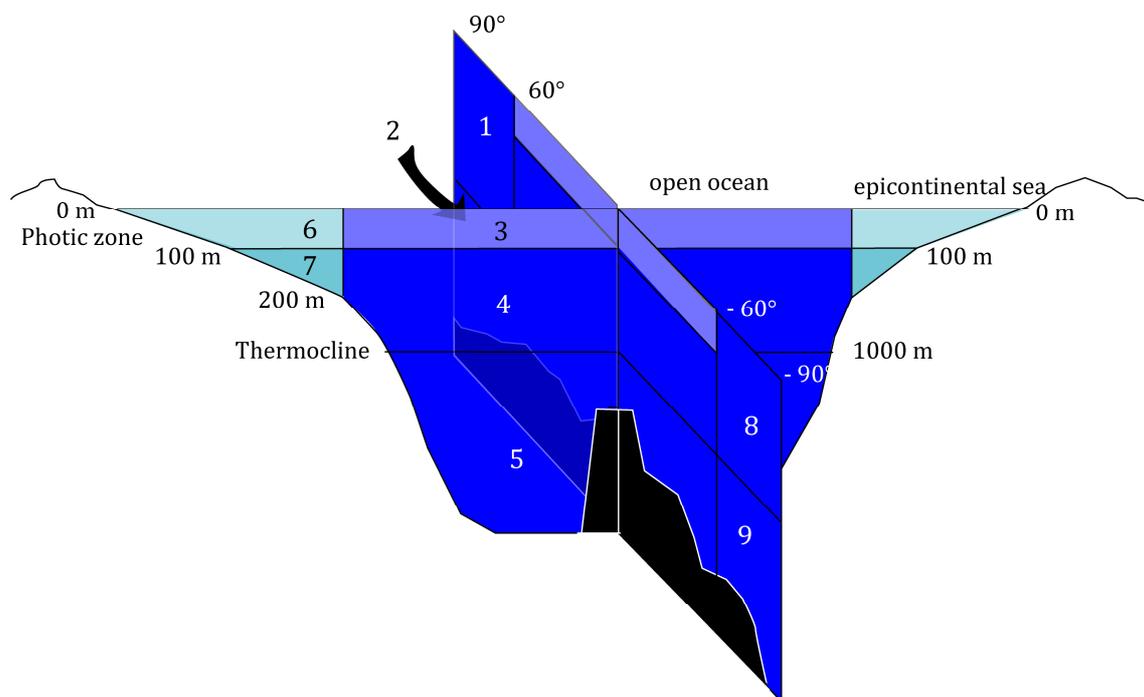


Fig. III-1. Geometry of oceanic boxes used in the GEOCLIM model.

III-2.3.2. Weathering fluxes and CO₂ consumption

The model includes geochemical cycles for carbon, phosphorus, alkalinity and oxygen and a biological carbon cycle. We focus on the marine productivity, which is chiefly led by the phosphorus content of seawater, delivered to the ocean by the phosphorite weathering (flux F_{pw}). Equations describing fluxes are summed up in table III-1. A lack of constraints exists to quantify the importance of sulfuric acid as a weathering agent (Calmels et al. 2007) that is neglected. The total silicate weathering flux is $13.6 \cdot 10^{12} \text{ molC.y}^{-1}$ for present day (Gaillardet et al. 1999) and k_{silw} and k_{basw} constants are calibrated using a present day control FOAM simulation, assuming 30% of the total atmospheric CO₂ consumption is due to basalt weathering (Dessert et al. 2003). This flux includes Na+K+Mg+Ca silicates, although only Ca+Mg silicate weathering leads to carbonate precipitation. We assume ion exchange is occurring in estuaries and that, in fine, Na+K weathering also leads to carbonate precipitation. The calibration constant k_{pw} is set in such a way that F_{pw} equals $45 \cdot 10^9 \text{ mol.y}^{-1}$ under present-day climatic conditions. Setting these constants to the previously exposed values assumes a constant repartition between carbonate and silicate outcrops in each continental grid cell and the same as nowadays. The steady state pCO₂ is defined by the volcanic degassing and the total continental silicate weathering (that is the sum of the weathering in each cell) at the used continental configuration. Based on recent works suggesting a constant oceanic production crust rate for the last 180 Ma (Rowley 2002; Cogné and Humler 2004), the CO₂ degassing background value is set to the modern one; ie. $6.8 \cdot 10^{12} \text{ molC.y}^{-1}$, balancing the global CO₂ consumption by silicate weathering.

Air-sea CO ₂ flux	$F_{atm} = \sum_{j=1}^{n_{reservoir}} K_0 \cdot (pCO_2^{atm} - pCO_2^j) \cdot surf(j).$	(Sarmiento et al. 1992)
CO ₂ consumption - granite weathering	$F_{silw} = \sum_{i=1}^{n_{pixel}} k_{silw} \cdot run(i) \cdot area(i) \cdot \exp \left[\frac{E_a^{silw}}{R} \left(\frac{1}{T(i)} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$	(Oliva et al. 2003)
CO ₂ consumption - basalt weathering	$F_{basw} = \sum_{i=1}^{n_{pixel}} k_{basw} \cdot run(i) \cdot area(i) \cdot \exp \left[\frac{E_a^{basw}}{R} \left(\frac{1}{T(i)} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$	(Dessert et al. 2001)
Phosphate weathering	$F_{pw} = \sum_{i=1}^{n_{pixel}} k_{pw} \cdot run(i) \cdot area(i) \cdot \exp \left[\frac{E_a^{pw}}{R \cdot T(i)} \right] \cdot H_{soil,i}^{0.27}$	
Carbonate weathering	$F_{cw} = \sum_{i=1}^{n_{pixel}} k_{cw} \cdot run(i) \cdot area(i) \cdot [Ca^{2+}]_{eq}$	
Neritic carbonate flux	$F_{neritic} = k_{cr} \cdot A_{platform} \cdot (\Omega_{ara} - 1)^{1.7}$	(Opdyke and Wilkinson 1993):

Table III-1. Equations describing the carbon cycle used in the model with K_0 constant, pCO_2^{atm} the atmospheric pCO₂ (partial pressure of CO₂), pCO_2^j the dissolved pCO₂ in reservoir j , R the perfect gas constant, E_a^{silw} , E_a^{basw} and E_a^{pw} the apparent activation energy of granite (48200 J/mol), basalt (42300 J/mol) and phosphorite (34777 J/mol) weathering, respectively. $H_{soil,i}$ is the proton concentration in soil solution for pixel i , $[Ca^{2+}]_{eq}$: the calcium concentration within a solution soil calculated for each time step and for each pixel i . For neritic carbonate production, $A_{platform}$ is the shelf platform area occupied by platform carbonate, Ω_{ara} the aragonite solubility ratio and k_{cr} a calibration constant.

III-2.3.3. Carbonate formation and deposition

Accumulation of neritic carbonates on shelves and accumulation of pelagic carbonates are modeled. No constraint is set on the total deposition flux, the oceanic saturation state adapts until the alkalinity removed through deposition equals the alkalinity input from continental weathering. The total carbonate deposition flux is thus dependent only on the partition between neritic and pelagic production. The shelf platform area (A_{platform} , tab. III-1) was larger in the past and is set to be 18 times larger in our study (Walker et al. 2002). The constant k_{cr} is calibrated so that the present day deep sea carbonate accumulation is of $8.7 \cdot 10^{12} \text{molC.y}^{-1}$ (Catubig et al. 1998) and $22 \cdot 10^{12} \text{molC.y}^{-1}$ are shelfal (Donnadieu et al. 2006). In this model, calcareous nannoplankton production is assumed to equal 30% of the calculated primary productivity in the considered oceanic box as soon as $\Omega_{\text{ara}} > 1.7$ (François et al. 1993). If $\Omega_{\text{ara}} < 1.5$, carbonate production is void and it evolves linearly between this two values. Regarding that calcareous nannoplankton expansion in the open ocean occurred later than the TJB, pelagic carbonate production is allowed only in surface epicontinental sea in the model.

III-2.3.4. Connection between organic and mineral isotopes.

Primary productivity is modeled as a phosphate concentration function and occurs only in photic zone. To describe the COMBINE ^{13}C cycle, we use the notations of (Hayes et al. 1999). The fractionation between organic matter carbon isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) and carbonates carbon isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$) is defined as ε_p . (Eq. III-8). It represents the isotopic difference between dissolved CO_2 in seawater ($[\text{CO}_2]_{\text{eq}}$) and organic matter, also influenced by the phosphate concentration $[\text{PO}_4]$ in seawater (Pagani et al. 1999).

$$25 - \varepsilon_p = (159.5[\text{PO}_4] + 38.39) / [\text{CO}_2]_{\text{eq}} \quad (\text{III-8})$$

III-2.4. Scenarios, carbonate system and saturation state

III-2.4.1. CO_2 flux calibration

Two different CO_2 fluxes, the “low” and “high” hypotheses (Tab. III-2) are modeled (Fig. 3). The “low hypothesis” corresponds to a total volume of 1400 GtC (McHone 2002). The high hypothesis (34900 GtC), corresponds to the CO_2 degassed by the highest basalt volume possibly attributed to the CAMP. Outcrops, seaward dipping reflectors from eastern USA and also a volume of intrusive CAMP rocks doubling roughly this total amount are included (Beerling and Berner 2002). The calculated steady state atmospheric $p\text{CO}_2$ is 893 ppm and SR calculations indicate a base level of 878 ± 187 ppm (Norway) and 775 ± 114 ppm (Sweden) respectively. Low and high hypotheses bracket the atmospheric maximum $p\text{CO}_2$ level inferred by McElwain (1999). To reach such maximum value assuming a 500 ky degassing duration, the total amounts of emitted CO_2 21200 GtC.

	Basalt volume (km ³)	CO ₂ content %wt	% degassed CO ₂	GtCO ₂	GtC
McHone (2002) <i>low hypothesis</i>	2.385.10 ⁶	0.117	70 %	5200	1420
Olsen (1999) <i>high hypothesis</i>	8.10 ⁶	0.6	100 % ¹	128000	34910

Table III-2. Estimations of the CO₂ volume emitted by the CAMP ¹ estimation of Beerling and Berner (2002)

Degassing is usually modeled as a global Gaussian spanning the trap emplacement (Dessert et al., 2001; Beerling and Berner, 2002; Grard et al. 2005). To test the potential role played by the CAMP in the TJB mass extinction, three different degassing scenarios have been modeled. The first one (A) is represented by a Gaussian degassing over 500 kyr. The second one (B) consists in a continuous flow of $3.5 \cdot 10^{12} \text{ molC.y}^{-1}$ lasting 500 kyr. The third one (C) is a succession of ten identical pulses lasting 100 years each and uniformly distributed over 500 kyr. Only scenarios A and C delivers CO₂ to the atmosphere in such a way that our results reach the level measured by McElwain during the $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ negative excursion (1999 ;Fig. III-2). Scenario B will not be further discussed for it does not reach high enough atmospheric CO₂ level.

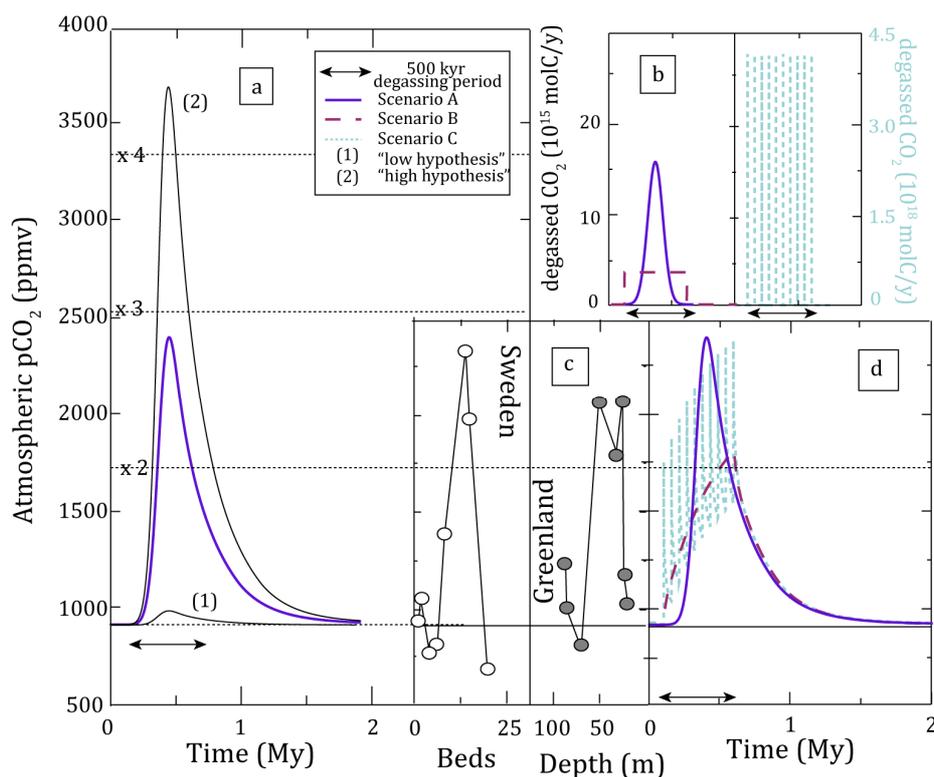


Fig. III-2. (a) Calculated atmospheric pCO₂. The first peak (1) corresponds to the lowest volume of table 1 (1440 GtC) and (2) corresponds to the highest volume possible (34290GtC). An intermediate volume 21220 GtC (scenario A) emitted fits the maximum CO₂ level calculated by McElwain (1999) and is the total flux used for scenarios A, B and C (Fig. 3b). (b) Scenario A is a Gaussian flux, scenario B a uniform flux and scenario C consists in ten identical pulses. (c) Atmospheric pCO₂ levels calculated from stomatal ratios (McElwain et al. 1999). (d) Atmospheric pCO₂ evolution according to the scenarios A, B and C. Dotted lines indicate atmospheric pCO₂ proportional increase.

III-2.4.2. DIC, alkalinity and atmospheric pCO₂ variation and consequence on reef carbonate production

The most striking difference between the two scenarios (A and C) concerns the ocean-atmosphere exchange fluxes. In case A, CO₂ emissions from the CAMP are absorbed by the ocean, limiting atmospheric increase and in case B, the flux is reversed from $-12.7 \cdot 10^{12}$ molC.y⁻¹ to $150 \cdot 10^{12}$ molC.y⁻¹. A global pH diminution of 0.2 units is associated to increase of both alkalinity (2.6 to 4 mmol.kg⁻¹) and DIC (Dissolved Inorganic Carbon, 2.65 to 3.85 mmol.kg⁻¹) in epicontinental seas mirror the atmospheric CO₂ increase. This leads to favorable conditions for reef carbonate production, which increases from $22 \cdot 10^{12}$ to $31 \cdot 10^{12}$ molC.y⁻¹. This clearly shows that reef carbonate production is the main carbon flux in the ocean for organic matter and pelagic carbonate deposition are one order of magnitude smaller. Organic matter sedimentation increase from $3.5 \cdot 10^{12}$ to $4.7 \cdot 10^{12}$ molC.y⁻¹ and pelagic carbonate deposition from $3.4 \cdot 10^{12}$ to $4.4 \cdot 10^{12}$ molC.y⁻¹. Saturation state and pH decrease in the world ocean, from 2.15 to 1.65 and by 0.25 pH unit respectively. A 5°C increase in temperature and a maximum pH diminution of 0.25 pH units are observed. Scenario A is predicted by the model to enhance carbon fluxes but does not induce any noticeable perturbation such as a crisis.

In case C, the CO₂ emission rate is too fast for CO₂ to be absorbed by the ocean. This leads to short term intense atmospheric pCO₂ increase. Short term peaks of 500 ppm increase (stacked on a long-term trend similar to B scenario) are associated to DIC and alkalinity increase short term increase and succession of peak of +3°C in global temperature. Each CO₂ pulse is associated to such a 0.15 pH units in decrease in world ocean (and in epicontinental seas) and “crisis” in reef production (decrease of $7.5 \cdot 10^{12}$ molC.y⁻¹, ie. 30 %) yet superimposed on a long term increase from $22 \cdot 10^{12}$ to $26 \cdot 10^{12}$ molC.y⁻¹ (similar here also to scenario B). Scenario C is therefore more likely to explain TJB carbonate production crisis. On the opposite, primary production is favored. Each CO₂ pulse is associated to an increase of $0.55 \cdot 10^{12}$ molC.y⁻¹ with a long term increase from $3.5 \cdot 10^{12}$ to $4.6 \cdot 10^{12}$ molC.y⁻¹. The calcareous pelagic production being calculated to be proportional to global primary production, the pelagic carbonate production follows short term increases of $0.5 \cdot 10^{12}$ molC.y⁻¹ and long term increase of $3.4 \cdot 10^{12}$ to $4.2 \cdot 10^{12}$ molC.y⁻¹.

III-2.4.3. Oceanic circulation

The oceanic configuration is radically different during the Mesozoic compared to the modern ocean (Hay 2008) while the model takes into account oceanic circulation pattern similar to the modern one. Oceanic circulation likely affected the carbon storage capacity of the ocean. A model sensitivity test oceanic mixing efficiency is performed by dividing the oceanic currents intensity by a factor two. This does not bring any noticeable changes to our results, only slightly re-enforcing the trend already observed.

III-2.5. Saturation state and reef production

Our results bring new light on TJB events. A Gaussian carbon emission is not likely to create environmental perturbations that could significantly alter carbon cycle at the TJB. The ocean has the time to equilibrate with atmospheric CO₂ and weathering fluxes counteract for atmospheric pCO₂. The consequent alkalinity delivering to epicontinental seas leads to reef production increase. Due to mixing time, alkalinity cumulates in the epicontinental sea and counteracts for the pH diminution mirroring the atmospheric pCO₂ increase. The pulse-like degassing underlined recently for the CAMP creates 15 ky lasting diminution of reef production with maximum diminution of 30%. Nevertheless, the underlying mechanism is not undersaturation, only a diminution in oceanic saturation state. Brutal atmospheric pCO₂ increase saturates seawater in dissolved inorganic carbon and is buffered by the formation of bicarbonate in seawater. The weathering flux response takes more time and reef production recovers within 1000 yr.

In case of Gaussian-like degassing, even though the saturation state decreases for the whole ocean, it actually increases in epicontinental photic zones. The main part of the carbonate production occurring in this epicontinental photic zone, neritic production increases as well (Fig. III-3.a). Epicontinental bottom waters (Fig. III-3.b) and open ocean epicontinental zone (Fig. III-3.c) are not the main place for carbonate factory in the late Triassic oceans. The only way to decrease the saturation state in the epicontinental photic zone is scenario C (Fig. III-3.a).

Previous modeling results had contrasted conclusions on this point, suggesting that undersaturation could be reached at the TJB (Bernier and Beerling 2007). This difference can be explained by looking in details at the differences in the models themselves. First difference, their necessary conditions for generating an undersaturation are 21,000 GtC degassed by the CAMP, emitted onto the atmosphere in 100 ky, while CAMP volcanism lasted for minimum 500 ky. Our scenario is clearly different. Second difference, it is associated to huge amount of methane and SO₂ delivered to the atmosphere with no consideration of the resulting atmospheric pCO₂ level likeliness. The considered values are lying in the upper range of independent estimates as stated

by the authors. Third difference, the pre-perturbation saturation state is fixed by the authors at a value of 1.1. Constraining climate by GCM calculations and evaluating seawater saturation state with our geochemical box model shows a saturation state of 2.1. This reinforces our main conclusion that Gaussian-like degassing will not alter carbonate production and underlines the influence of pulse-like degassing.

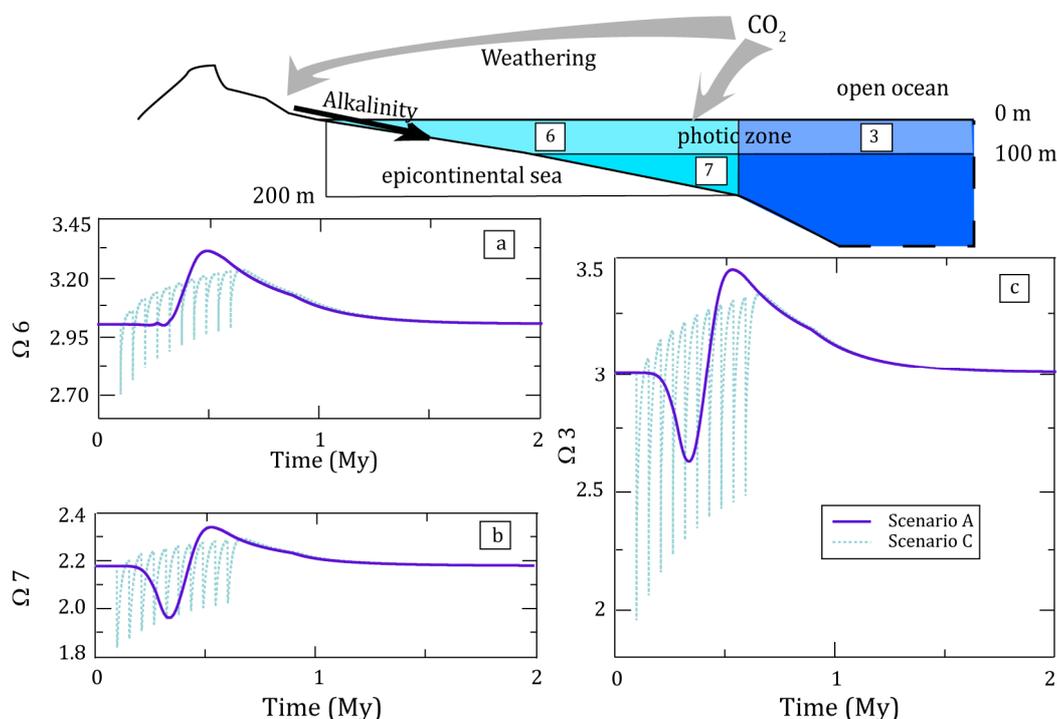


Fig. III-3. Saturation state evolution of the epicontinental sea photic zone (oceanic box 6, Fig. 4.a) and bottom waters (oceanic box 7, Fig. 4.b) and of the open ocean photic zone (oceanic box 3, Fig. 4.c). The CO₂ increase affects the continental weathering and the subsequent alkalinity delivering fluxes to the surface epicontinental waters.

III-2.6. Degassing scenarios influence on $\delta^{13}\text{C}$ signals

III-2.6.1. Results

The CO₂ degassing impact on $\delta^{13}\text{C}$ is presented for scenarios A and C in atmosphere, organic matter (OM) and carbonates produced in the photic zone of the epicontinental sea (Fig. III-4). Global trends are similar for both scenarios. Atmosphere and OM are affected by a decrease of the $\delta^{13}\text{C}$ values, more intense with the “Gaussian” scenario (-3 ‰ in OM and -2 ‰ for atmospheric carbon) than the “peak” scenario. The global duration of the negative excursion is longer for the C scenario. The 3 ‰ negative excursion observed in case A where ϵ_P is pCO₂ dependant (Eq. III-8) is smaller than the 3-4 ‰ excursion observed in late Rhaetian. Our data represent the primary biomass and not the sedimentary organic carbon signal that might be shifted (Hayes et al. 1999). However, though modeled pCO₂ level is faithful to stomata data, we fail in reproducing the negative excursion observed in TJB sediments.

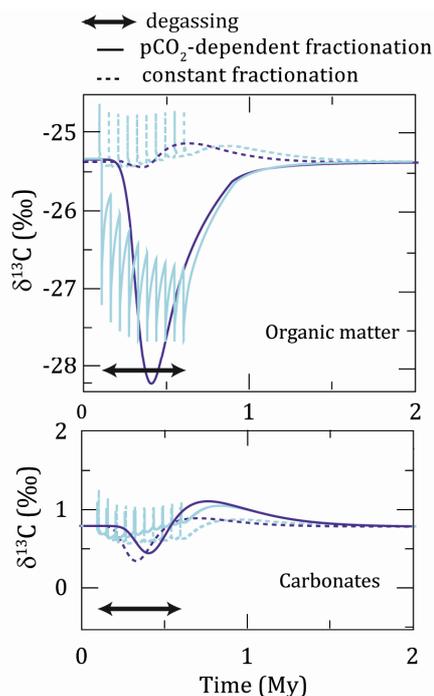


Fig. III-4. Influence of the isotopic composition of the CO₂ emitted by the CAMP for both scenarios A (dark curves) and C (light curves) in organic matter, atmosphere or carbonates. The pCO₂ dependent fractionation is calculated according to equation 1 (solid line) or is constant.

III-2.6.2. Forcing the primary production crisis.

In the model, primary production is not affected by pH variations or by saturation state decrease. A total biological productivity shutdown is unlikely during the late Rhaetian events yet a decrease in primary production is stated and estimated from 50 to 500 ky (Ward et al. 2001). To test the influence on the $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ signal, we forced the production to drop down by 99.99 % for 50 to 500 ky (Fig. III-5). The recovery is exponentially defined so that the primary production level reaches 2/3 of its pre-crisis intensity within 100 ky. In the 50 ky case, the atmospheric pCO₂ increases by 200 ppm only and in the 500 ky, the atmospheric pCO₂ increases from its background level to 2200 ppm.

The biological productivity shutdown itself is reflected by a +5 ‰ positive excursion in $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ signal and a -1 ‰ in both atmosphere and carbonates $\delta^{13}\text{C}$ signals. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ excursion is explained by the accumulation of phosphate in seawater that decreases the fractionation factor between seawater DIC and organic matter. In the scenario 50 ky, the situation is reestablished as soon as the recovery starts. In case 500 ky, negative excursion in atmosphere and carbonates last as long as the productivity is stopped. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values tend to return to their background level due to CO₂ increase that increases the fractionation factor and counteracts for the phosphate accumulation. The bioproductivity recovery in the ocean is associated to a negative excursion in organic matter in both cases, but in the case 50 ky the intensity is quite small (0.5 ‰) while a -2 ‰ negative excursion is observed in the 500 ky. In our calculations, the primary production shutdown does not appear as the main driver of the negative excursion.

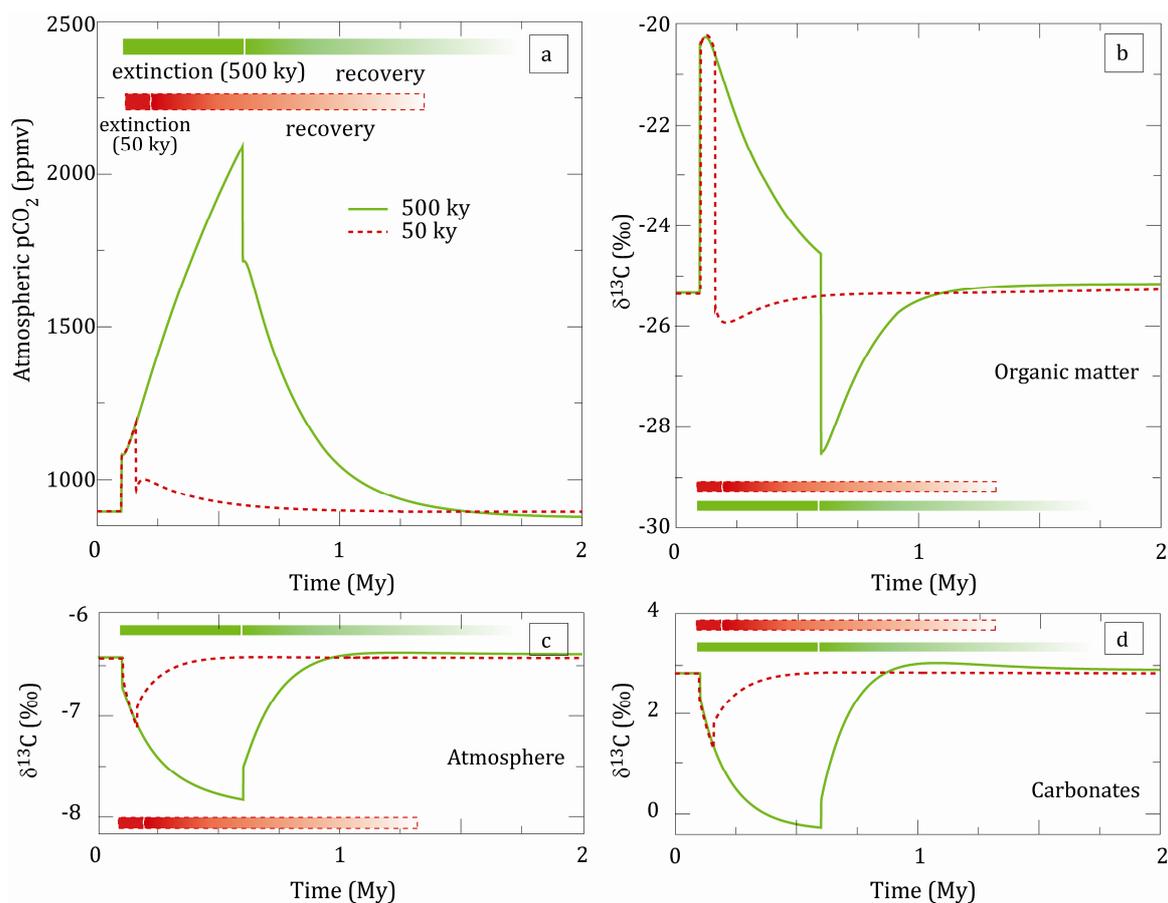


Fig. III-5. Influence of biological productivity shutdown and following recovery on atmospheric pCO₂ (a) and δ¹³C values of organic matter (b), atmosphere (c) and carbonates (d). Solid lines for the 500 ky shutdown and dot lines for the 50 ky shutdown. Duration of biological productivity shutdown and following recovery for 50 ky (red) and 500 ky (green) are reminded in each sketch.

III-2.6.3. CAMP isotopic signature influence

The isotopic composition of carbon emitted by the CAMP used in this model is the commonly admitted value of -6 ‰. Factually, the isotopic composition of the carbon contained in the mantle is a conundrum. Surveys show that isotopically light carbon is sometimes emitted by modern volcanism and presence of isotopically light carbon has been observed in the mantle (Deines 2002; Cartigny 2005). It has been assumed that pools of light carbon could exist in the transition zone (Cartigny submitted). As a conclusion, we assume that CO₂ emitted by the CAMP was isotopically lighter than -6‰ and modeled the evolution of OM, atmosphere and carbonate δ¹³C values (Fig. III-6) as a consequence of δ¹³C_{CO2} values of -20 ‰. If the δ¹³C_{CO2} value is set to -20 ‰ indeed, we are closer to the sedimentary geochemical signals. The isotopic composition of OM is the more affected with a -6 ‰ negative excursion respectively, while the isotopic composition of the atmosphere is lowered by -2.5 ‰ and that of the carbonates by -3 ‰. Global intensity of the negative CIEs are quite similar for the scenario C. The results fit well to the data, the ¹²C enrichment being more pronounced in OM than in carbonates.

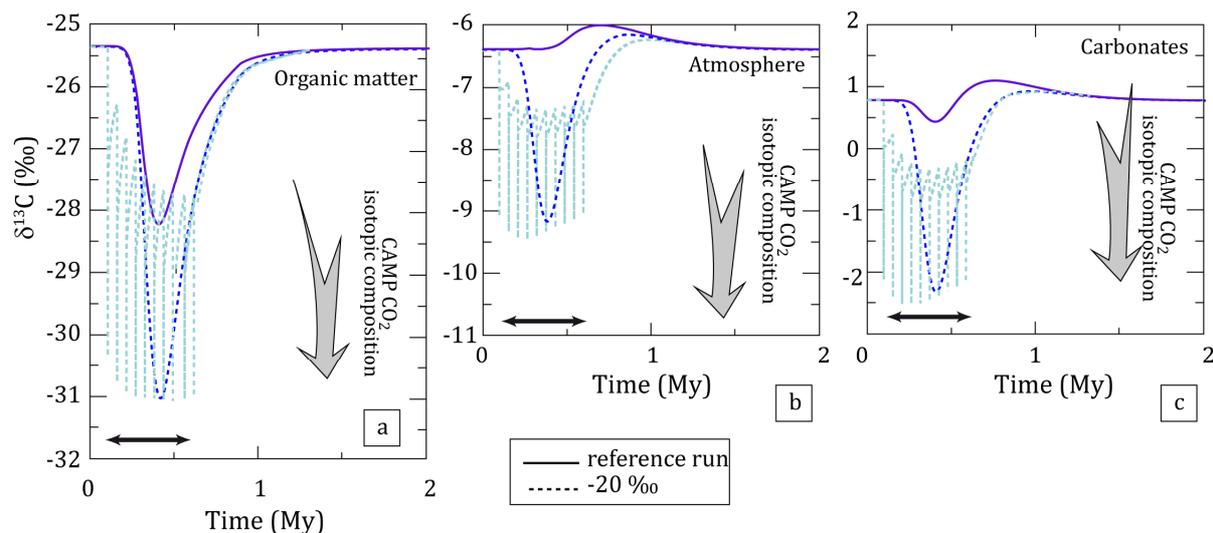


Fig. III-6. Influence of the isotopic composition of the CO₂ emitted by the CAMP for both scenarios A (dark curve) and C (light curve) for both organic matter (a), atmosphere (b) and carbonates (c).

However, the existence of such isotopically light carbon pools in the mantle remains speculative. Alternatively, terrestrial biomass combustion could provide lower isotopic carbon. Such combustion is observed (van de Schootbrugge et al. 2009), due to CAMP emplacement. According to McHone estimation, 1420 GtC are emitted by the CAMP, implying that ~20,000 GtC are from another origination. It would imply that at each pulse, 2000 GtC are emitted onto the atmosphere from biomass combustion, i.e. the equivalent of modern terrestrial biomass.

III-2.7. Discussion

Considering continental response to environmental perturbation due to CAMP emplacement, we show that atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ values can be lightened by isotopically light carbon emissions. We can not predict continental biosphere response to our scenario, such as direct biomass poisoning or burning by basalt flooding as suggested previously (van de Schootbrugge et al. 2009). Flood basalts also affect the continental mean lithology. Basaltic lithologies are characterized by higher weatherability than granites (Louvat and Allègre 1997; Dessert et al. 2001). This would not affect any of our conclusions. In case A, alkalinity fluxes would be reinforced by prominent basaltic lithologies and counteract even more efficiently CO₂ emissions and in case B, emission rate remains too high for weathering response.

Furthermore, CAMP emissions are suspected to have contained SO₂ and dusts, generating aerosols, enhancing seawater acidification and atmosphere darkening (McHone, 2003, Guex et al., 2005). There is also an impact on the continental weathering flux due to dissolved sulfuric acid in rainwater (Calmels et al. 2007), in such a case, carbonate dissolution acts as a positive feedback on atmospheric pCO₂. These parameters are not taken into account in the model.

The biological response is one of the most difficult parameter to compute. In a biological crisis situation, species have different responses and in the case of the TJB crisis, calcareous organisms are affected but are supplanted by picoplankton or organic-walled organism (Clémence et al. *subm.*; Clémence et al. *subm.*). As a consequence, calcareous hemipelagic organisms might be influenced by saturation state variations in the same way as reef building organisms, reinforcing the carbonate production crisis observed in the late Rhaetian. Consequences of pH variations on calcareous phytoplankton is not constrained by our results support that 0.15 pH decrease occurring in less than 200 years are likely to strongly perturb calcareous primary producers. On an evolutionary point of view, short term evolution of seawater chemistry are much more likely to affect biology than trends on a scale of hundred thousand years. Succession of pulses could also affect successively different species, potentially explaining the dispersion of extinctions observed in available sections.

III-2.8. Conclusion

A carbonate production decrease is observed in the late Rhaetian, concomitant to a negative excursion in both $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ values and an increase in atmospheric CO_2 . The negative excursion is estimated to last for 200-500 ky, consistent with estimation of the paroxystic phase of CAMP emplacement duration. The CAMP emplacement has been shown to occur as intense and short-lived pulses. By modeling such a degassing scenario, we observe a succession of 30 % carbonate production decreases in contrast with the traditionally used Gaussian-like degassing. Nevertheless, the CAMP degassing scenario fails in the negative excursion observed at the late Rhaetian. We reproduced the intensity of the first negative excursion in $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values by assuming isotopic compositions of the CO_2 emitted by the CAMP of -20 ‰. As a consequence, the CAMP degassing is likely to explain both negative excursion and carbonate production crisis observed worldwide during the late Rhaetian.

III-2.9. Acknowledgment

We thank Sébastien Nomade and Pierre Cartigny for stimulating discussions. This work was funded by IFP-IPGP convention n°31-231.

Conclusion

Le simple dégazage de CO₂ ne semble pas expliquer les perturbations intenses de l’environnement à la fin du Rhétien et beaucoup d’auteurs mettent en avant le rôle joué par une éventuelle émission de SO₂, sans pour autant être en accord sur les conséquences. Or, il semble que la mise en place de la CAMP se soit faite sous forme de pics intenses et de très courte durée. Nous avons pu mettre en évidence l’existence de perturbations de la production carbonatée associée à des tels pulses qui représente alors l’essentiel de la production carbonatée. En associant une composition isotopique négative au CO₂ mantellique émis par la CAMP, il est également possible de reproduire l’intensité de la première excursion.

Les conséquences de l’émission de sulfates dans l’atmosphère dépendent de nombreux paramètres météorologiques et dynamiques (Chenet et al. 2005) et sont délicates à prendre en compte lors de la modélisation en termes d’obscurcissement de l’atmosphère et d’effet sur la température, sans compter leur rôle dans l’altération des carbonates continentaux (Calmels et al. 2007). Les conséquences d’émissions de SO₂ et d’aérosols par le volcanisme ne sont pas modélisées dans cette étude. Cependant, les vitesses de dégazages étant particulièrement élevées, la boucle de l’altération n’a pas le temps de prendre le relai avant que l’acidification n’entraîne la crise de la production carbonatée. Il est possible que les émissions de SO₂ renforcent ce résultat.

Un point important de cette étude est de souligner que, au moins dans le contexte de la fin du Trias, modéliser la production de carbonate pélagique comme une simple fonction de la production primaire est sans doute une simplification excessive. Elle ne permet pas de tenir compte de variations relatives du degré de saturation océanique (si celui-ci reste supérieur à 1,7) dans la synthèse de ces carbonates. Néanmoins, la réponse des carbonates pélagiques aux variations de pH de l’eau de mer est un débat d’actualité. Nos résultats nous permettent de proposer dans un tel cas que l’acidification modélisée de l’eau de mer de 0.2 unités de pH en une centaine d’année peut expliquer la crise observée de la productivité carbonatée de surface.

La modélisation nous a permis d’obtenir une vision globale et synthétique des évènements sur l’ensemble de la crise de la fin du Rhétien. La compréhension et la modélisation des conséquences des émissions de SO₂ et de sulfates permettrait d’affiner les conclusions tirées de cette étude (Fluteau 2003; Chenet et al. 2005). Afin d’obtenir une vision locale des conséquences de cet évènement global qu’est la mise en place de la CAMP, nous proposons l’étude multi-traceurs de deux sites du bassin Téthysien, actuellement localisés en Angleterre et en Autriche.

**Chapitre IV - Conséquences locales des
évènements globaux de la transition Trias-
Jurassique : étude coupes autrichiennes et
anglaises**

Introduction

Nous avons mis en place un cadre interprétatif global pour l'enregistrement de l'excursion négative des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ de la fin du Trias.

Afin d'explorer les conséquences locales d'évènements globaux (mise en place de la CAMP et variations du niveau marin) et d'améliorer la compréhension des perturbations du cycle du carbone de l'Hettangien, nous avons réalisé une étude multi-traceurs (sédimentologique et géochimique), de deux coupes provenant de deux bassins distincts du domaine Téthysien : les bassins de Eiberg (Autriche) et du Wessex (Angleterre). Nous commencerons par présenter les outils utilisés. Les résultats concernant la coupe de Doniford (Bassin du Wessex) seront présentés sous forme d'un article en anglais à soumettre et compléter par les données de la coupe de Saint Audrie's bay. Nous présenterons alors les résultats obtenus pour l'Autriche.

La présentation de ces deux études locales nous permettra d'avoir une vision plus précise des perturbations du cycle du carbone à l'origine des deux excursions négatives de la composition isotopique du carbone organique.

IV-1. Outils analytiques

Avant de présenter les coupes étudiées, nous allons présenter les outils utilisés dans le contexte de cette étude, à savoir le Rock-Eval et l'interprétation des données Rock-Eval à l'aide du diagramme de van Krevelen.

IV-1.1. L'analyse Rock-Eval

L'analyse consiste en une pyrolyse puis une oxydation d'une quantité comprise entre 40 et 60 mg de roche broyée au préalable.

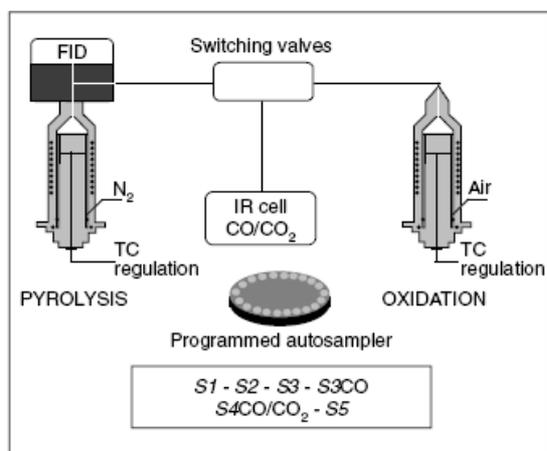


Fig. IV-1. Schéma de principe du fonctionnement et de l'organisation du Rock-Eval 6 (Behar et al. 2001)

Les gaz émis par pics successifs lors de la pyrolyse et de l'oxydation (CO et CO_2) sont analysés au moyen d'une cellule infrarouge (Fig. IV-1). Les échantillons subissent une pyrolyse suivie d'une oxydation, chacune en différentes étapes : un palier à température constante (300°C), une augmentation jusqu'à 650°C puis un abaissement jusqu'à 300°C pour la pyrolyse contre un palier à 300°C suivie d'une augmentation jusqu'à un palier de 850°C et une diminution pour l'oxydation. Au fil du temps (20 min pour la pyrolyse et 40 pour l'oxydation), différents pics sont émis (hydrocarbures gazeux, CO et CO_2) et captés. L'intégration de ces différents pics permet de définir deux paramètres essentiels : le TOC (Total Organic Carbon ; Carbone Organique Total) et le MinC (Mineral Carbon ou Carbone Minéral, soit les phases carbonatées de la roche, calcite, dolomite, aragonite, sidérite ou ankérite pour les plus fréquents). Les deux sont exprimés en pourcentage de la masse totale (%wt).

Lors de la pyrolyse, la combustion de la matière organique libère du CO et du CO_2 aux basses températures (généralement inférieures à 400°C), correspondant au carbone pyrolysable (PC). Le CO et le CO_2 relâché aux températures supérieures à 400°C correspondent à la pyrolyse du carbone minéral (Carbone minéral pyrolysable). Lors de l'oxydation, le carbone organique restant (RC, Residual Carbon) est dégradé aux plus basses températures (généralement inférieure à 650°C) en CO et CO_2 . Le TOC est alors calculé en sommant PC et RC. Le carbone

minéral restant après pyrolyse est oxydé en CO₂ uniquement. Le contenu en carbone minéral MinC est alors la somme du carbone minéral pyrolysable et du carbone minéral oxydable. Celui-ci provient de la dégradation des carbonate de calcium et nous pouvons alors calculer le taux de CaCO₃ proportionnellement au MinC (IV-1).

$$\text{CaCO}_3 = \text{MinC} * 100 / 44 \quad (\text{IV-1})$$

Les hydrocarbures produits lors de la pyrolyse sont détectés par un détecteur de flamme ionique (FID). Celui-ci permet de repérer les hydrocarbures brûlés lors des premiers paliers de température de la pyrolyse : S1, pic d'hydrocarbures libres lors du palier de température et S2, lors de la phase d'augmentation de température. S2 est le pic de potentiel pétrolier dont la température au maximum de production est notée T_{max}. Celle-ci constitue un indice de maturité thermique de la matière organique. Le CO₂ produit durant le palier de température au début de la pyrolyse provient uniquement de la matière organique sédimentaire et permet de définir le pic S3, qui fait état du degré d'oxydation du kérogène.

L'utilisation du Rock-Eval permet également de définir d'autres indices utiles pour la classification de la matière organique en différents types : les indices d'oxygène et d'hydrogène (respectivement OI - mg CO₂ / g TOC, IV-2 - et HI - mg HC/g TOC, IV-3).

$$\text{OI} = 100 \frac{\text{S3}}{\text{TOC}} \quad (\text{IV-2})$$

$$\text{HI} = 100 \frac{\text{S2}}{\text{TOC}} \quad (\text{IV-3})$$

IV-1.2. Géochimie organique et types de kérogènes

Les kérogènes sont définis comme étant la fraction organique non soluble dans les solvants traditionnels. Cette définition a été mise au point par les pétroliers. Les types de kérogènes sont des définitions structurales de la matière organiques basées sur des analogues (Durand and Monin 1980). Ces types de kérogènes servent avant tout de référence et ne sont pas les seuls existants. Les types III seront plutôt associés aux charbons de type humique. Néanmoins, leur classification en fonction de critères atomiques (rapport H/C et O/C, indice d'hydrogène et indice d'oxygène - diagramme de van Krevelen, (1960) permet de leur attribuer des domaines structurels qui permettent par la suite de catégoriser de comparer les kérogènes.

Type I: La structure globale est fortement aliphatique, supposées dériver des cires végétales et bactériennes ou de molécules provenant du métabolisme bactérien. Il s'agit d'un type défini à partir de kérogènes provenant d'une matière organique déposée dans de grands lacs.

Type II: Il s’agit de matériel amorphe dérivant probablement de la biomasse planctonique (algaire). Les organismes identifiables et les débris ligneux indiquent une influence terrigène décelable. Ces kérogènes contiennent des molécules de structure polycyclique saturée et proviennent de marnes déposées en mer épicontinentales peu profondes.

Type III: Il s’agit d’une matière organique contenant des débris de parois lignocellulosiques des cellules des végétaux supérieurs. Les sédiments d’origine sont des argiles silteuses provenant de dépôts de delta.

Type IV: Il s’agit de kérogènes oxydés en surface lors du dépôt dont l’origine ne peut être définie.

La position des échantillons dans un diagramme de van Krevelen (HI vs. OI Fig. IV-2) indique à la fois la typologie et aussi les lignées évolutives suivies par la MO lors de sa maturation thermique (Van Krevelen 1961). L’indice de maturité T_{max} est donc important pour distinguer les variations primaires de la typologie des kérogènes des évolutions liées à l’enfouissement thermique de la roche. Il est possible d’utiliser le diagramme modifié de van Krevelen, HI vs. T_{max} .

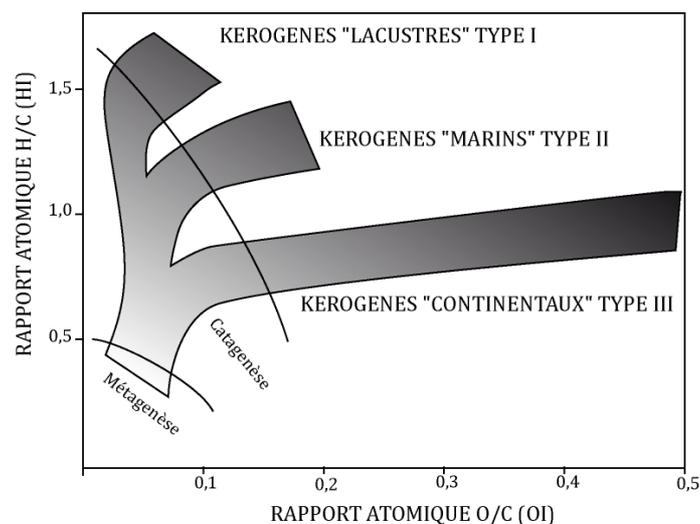


Fig. IV-2. Diagramme de van Krevelen et lignées évolutives des kérogènes en fonction de leur origine.

IV-2. L'enregistrement sédimentaire de la limite TJ en Angleterre

L'objectif du présent chapitre est de présenter le contexte sédimentaire local au niveau du bassin du Wessex. Une première mission de terrain au niveau de la baie de Doniford avait permis de prélever des échantillons avec une haute résolution spatiale (pas d'échantillonnage moyen de 5 cm). Ces échantillons sont étudiés en détail sous forme d'un article présenté section II-6. Ils ont également servi à l'établissement d'une étude synécologique des foraminifères benthiques et nanofossiles calcaires. Durant cette thèse, une mission de terrain a permis de compléter ces données en se focalisant sur la période précédant la limite TJ au niveau de la baie de Saint Audrie (Saint Audrie's bay).

IV-2.1. Contexte géographique et géologique

IV-2.1.1. Situation géographique

Les coupes jumelles de Doniford et St Audrie's bay sont situées à 1 km du village de Watchet, et plus particulièrement dans la partie ouest de la baie de Doniford, coordonnées géographiques 3° 20'W/51° 10'N. Une très bonne exposition de la transition Rhétien-Hettangien affleure sur la plage, en marée basse, au nord de la faille de Watchet passant par Saint Audrie's bay (Fig. IV-3).

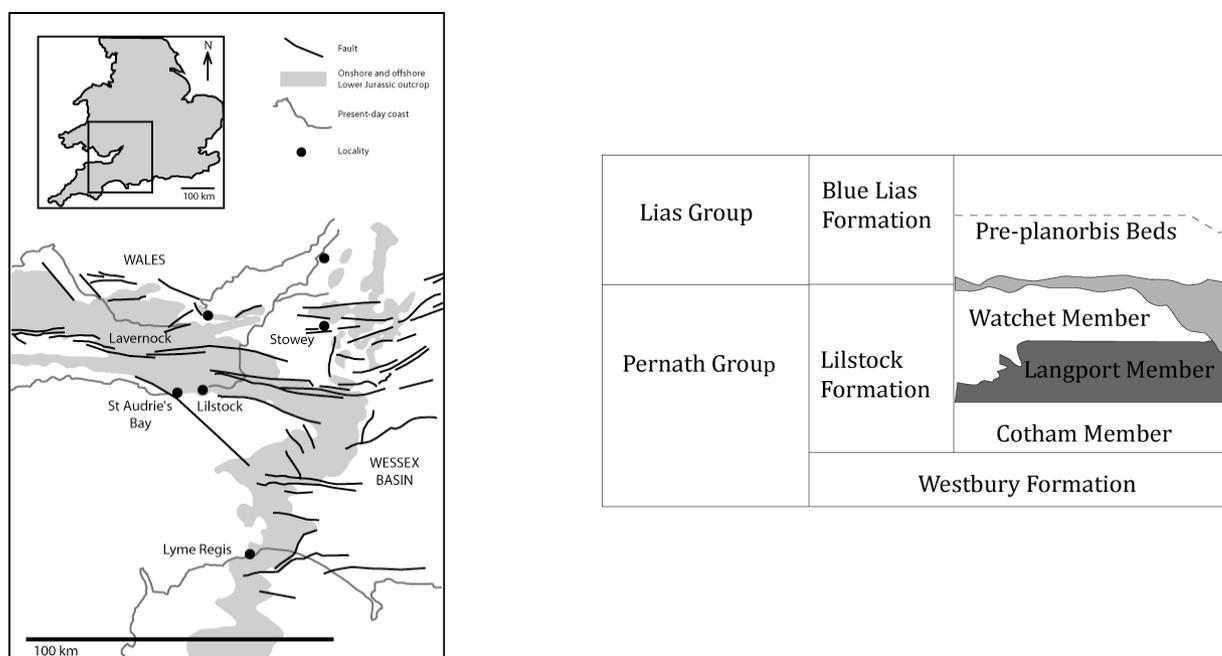


Fig. IV-3. Carte géologique et structurale au passage Trias-Jurassique du SW de l'Angleterre. (d'après Hesselbo et al., 2004) et cadre lithostratigraphique des séries sédimentaires du SW de l'Angleterre (Somerset).

IV-2.1.2. Contexte paléogéographique et géologique

La succession sédimentaire TJ du sud-ouest de l'Angleterre (Somerset) s'est mise en place dans une série de petits bassins sédimentaires, et ce lors d'une période tectonique extensive E-W entraînant la subsidence de petits grabens sous-marins bordés par des failles orientées vers le Sud au cours du Trias. Dans ce contexte, on assiste durant le Norien au développement d'environnements de dépôts de type lacustres et évaporitiques. Au Rhétien, des changements interviennent dans la sédimentation avec la mise en place d'une sédimentation à dominance marine, environnement de dépôt conservé jusqu'au Jurassique inférieur. L'ensemble des dépôts pour le sud-ouest de l'Angleterre à cette époque constitue donc un ensemble peu profond à subaérien, certaines coupes présentant des lacunes.

IV-2.2. Description stratigraphique

Deux unités stratigraphiques majeures ont été échantillonnées à Doniford et à St Audrie's bay : la partie sommitale du *Penarth Group* et la base du *Lias Group* (Fig. IV-4). Le passage Trias-Jurassique se situe entre le *Penarth Group* (*Lilstock Formation*) et le *Lias Group*. Plus précisément, il a été situé selon les études du siècle dernier entre la base du *Langport Member* et le sommet du *pre-planorbis bed* (Wignall 2001). L'échantillonnage de Doniford, réalisé avant cette étude, débute au niveau du *Langport Member* (le membre le plus récent de la *Lilstock Formation*, divisée en *Cotham Member* et *Langport Member*) et se poursuit dans la *Blue Lias Formation* (jusqu'au banc 24, Hesselbo et al., 2002) tandis que pour St Audrie's bay, l'échantillonnage réalisé pendant cette étude débute dans la *Westbury Fm* et s'arrête au sommet du banc 1 de la *Blue Lias Fm*.

Traditionnellement l'emplacement de la limite TJ, sur les coupes du sud ouest de l'Angleterre, est défini biostratigraphiquement, à partir de la première apparition de *Psiloceras planorbis* (niveau 12). Néanmoins, il a été mis en évidence dans d'autres régions du globe que d'autres espèces de *Psiloceras* (*P. spelae*) apparaissent bien avant *P. planorbis* (Guex et al. 2004 ; Schaltegger et al. 2008 ; Hillebrandt et al. 2009). *Psiloceras spelae* a été choisi par le groupe de travail de la Commission Internationale de Stratigraphie sur la limite TJ comme marqueur principal de la limite. La première apparition de *P. spelae* a été corrélée dans la coupe de New York Canyon en Nevada avec l'excursion positive mineure du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ entre les deux excursions négatives (Guex et al. 2004). Une calibration radiométrique (U/Pb) des premières apparitions de *P. spelae* dans les coupes de Nevada et Pérou, a prouvé que cet événement est quasiment synchrone dans le Pacifique (Schoene et al. subm.). En Autriche, le seul endroit en Europe où la présence de *P. spelae* a été documentée, sa première apparition est toujours corrélée aux valeurs plus positives de la courbe du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ qui suivent la première excursion négative de la fin du Trias (Kürschner

et al. 2007). En Angleterre, aucune occurrence de *P. spelae* n'a été observée. Cependant, grâce une approche de stratigraphie intégrée combinant chemostratigraphie et biostratigraphie (à partir des fossiles d'ammonites), la position de la limite TJ à Doniford et Saint Audrie's bay peut être positionnée au niveau de l'excursion positive mineure (niveau 1 de la *Blue Lias Fm*) (Clémence et al. subm.).

IV-2.2.1. Westbury Formation

Cette formation marine, daté du Rhétien et d'une dizaine de mètres d'épaisseur, est caractérisée par la dominance de marnes intercalée par des grès et concrétions carbonatées. Il s'agit d'une formation de couleur sombre mais néanmoins pauvre en matière organique déposée dans un milieu calme et peu profond mais cependant plus éloigné de la ligne de rivage que l'unité sous-jacente *Williton Member*, mais une baisse du niveau marin est observée au sommet de la *Westbury Fm*. Une surface d'inondation maximum s'y trouve donc, mais sa position n'est pas clairement déterminée (Hesselbo et al. 2004).

IV-2.2.2. Lilstock Formation – Cotham Member

Ce premier membre de la *Lilstock Formation* contient des marnes, des grès à grains fins et des calcaires. Il est d'âge Rhétien également mais sa base contient de nombreuses figures de liquéfactions. Ces déformations sont si présentes qu'elles ont conduit à la suggestion de l'implication d'un potentiel bolide extra-terrestre (Simms 2003; Simms 2007).

IV-2.2.3. Lilstock Formation – Langport Member

Ce second membre de la *Lilstock Formation* (Rhétien supérieur) et d'une épaisseur d'environ 1,50 m, est composé de 15 bancs nommés L1 à L15 (Whittaker and Green 1983). Le contact (sans discontinuité apparente) avec le *Cotham Member* sous-jacent est brutal mais stratigraphiquement continu. Entièrement marine, cette unité est constituée essentiellement d'une alternance de bancs (centimétriques) vert pâle, lenticulaires à nodulaires de calcaires micritiques et de calcaires silteux (Hallam 1960). C'est la dernière unité du Penarth Group.

IV-2.2.4. Blue Lias Formation

Première formation du *Lias Group*, d'âge Hettangien et d'une épaisseur d'environ 10 m elle se caractérise une succession de 27 bancs (Whittaker and Green 1983). Cet intervalle stratigraphique reflète une alternance rythmée de marnes sombres, laminées, riches en matière organique (décimétriques) et de calcaires (centimétriques). La présence de ces fines laminations (millimétriques) couplées à la présence notable de framboïdes de pyrite, à la base de la *Blue Lias Formation*, ont été décrites et interprétées par comme la preuve de la mise en place de plusieurs épisodes d'anoxie au sein de la colonne d'eau (Hallam and Wignall 1997 ; Wignall 2001).

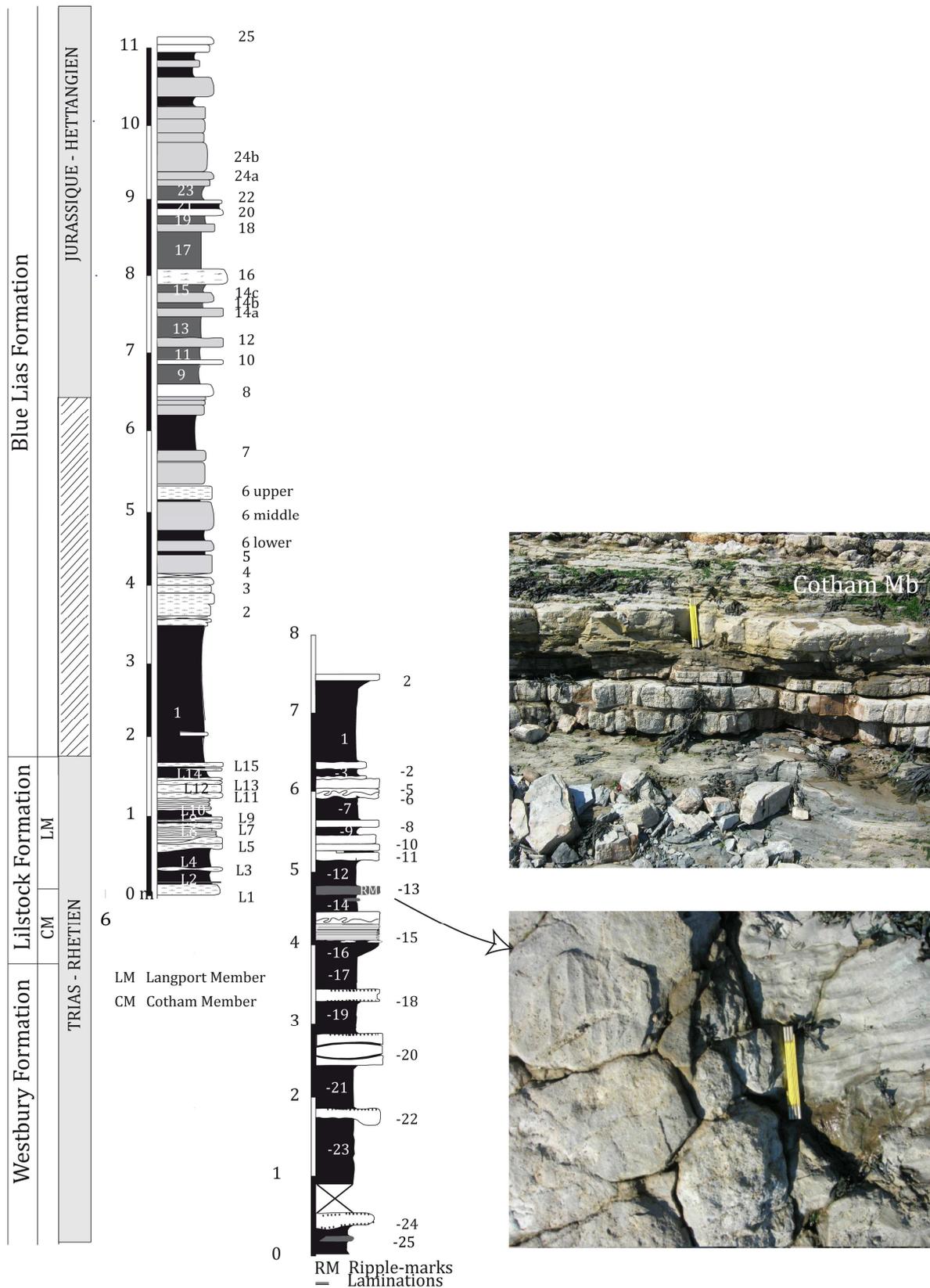


Fig. IV-4. Log stratigraphique des deux sections étudiées au niveau du Somerset (UK) établi lors des missions de terrain. Les photographies ont été prises à Saint Audrie's bay.

IV-3. Geochemical record at the Doniford section, Somerset, UK : multi-proxy investigation of carbon cycle disruption: perturbed ecosystems in the aftermath of the late Rhaetian crisis.

Guillaume PARIS, Valérie BEAUMONT, Annachiara BARTOLINI, Marie-Emilie CLEMENCE, Silvia GARDIN and Kevin PAGE

Abstract

The Doniford section (Wessex basin, UK) is a sedimentary record of the Triassic-Jurassic boundary (TJB) events associated to Late Triassic mass extinction and aftermath. We investigate this section for carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) and nitrogen isotopes of sedimentary organic matter, carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$) and oxygen isotopes of bulk rock carbonates as well as for kerogen typology. This multiproxy approach highlights the local environmental variations in sedimentation and the global TJB carbon cycle perturbations as evidenced from the $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ signal. The Late Triassic $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ negative excursion, concomitant to the mass extinction itself (Guex et al. 2004) is associated to sea level lowstand, very low TOC (Total Organic Carbon, wt%) and is likely recorded by the $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ values. The transition from Late Triassic to Jurassic is characterized by a sea level rise. The post-TJB crisis aftermath at Doniford takes place in a still perturbed environment. A succession of anaerobic events is observed, defined through Rock-Eval analysis and in agreement with micropaleontological data (van de Schootbrugge et al. 2007; Clémence et al. *subm.*). The nitrogen isotopes signal supports the interpretation of primary production driven by organic-walled prokaryotic organisms during these anaerobic events in alternation with calcareous nannoplankton blooms during times of better seawater column ventilation.

IV-3.1. Introduction

Phanerozoic environmental and/or biological crisis provide opportunities to investigate geological short-term carbon cycle disruption. The carbon isotope record at the Triassic-Jurassic transition suggests high instability and successive perturbations of the carbon cycle during a time of biotic disruption. Indeed, the late Rhaetian is recognized as one of the "big five" extinction events (Raup and Sepkoski 1982) and the early Jurassic is associated to a time of recovery in an environment that remains perturbed (Clémence et al. *subm.*). Even though the Triassic-Jurassic (TJ) transition could be interpreted rather as a low origination period than a massive extinction period (Bambach et al. 2004), diversity of key species in marine ecosystems, notably reef communities, calcareous nannofossils, ammonites and radiolarians was significantly affected (Guex et al. 2004; Tanner et al. 2004; Clémence et al. *subm.*). A pronounced sea-level fall during Late Rhaetian followed by a rapid sea-level rise in the earliest Hettangian

(*Pre-planorbis* subzone; Hesselbo et al. 2004) is recognized across Europe (Hallam and Wignall 1999). Sea-level variations do have an impact on carbon cycle. However, $\delta^{13}\text{C}$ records suggest an intense perturbation of the carbon cycle in both terrestrial and continental realms (Ward et al. 2001; Hesselbo et al. 2002; Guex et al. 2004; Hesselbo et al. 2004; Kürschner et al. 2007; Pálffy et al. 2007; Tomasovych and Siblik 2007; Williford et al. 2007), which cannot be interpreted as the result of a mere sea-level fall as previously suggested (Hallam 1992). The CAMP emplacement paroxystic phase has been shown to occur during the late Rhaetian synchronous to the extinction events (Knight et al. 2004; Cirilli et al. 2009). The consequences of activity of large igneous provinces such as the CAMP are considered to be linked to changes in atmosphere chemical composition, mainly SO_2 and CO_2 increase (McHone 2002; Guex et al. 2004; van de Schootbrugge et al. 2009).

In the Wessex Basin, right after the crisis, according to micropaleontological data the recovery phase seems sobbing and driven by changes in redox conditions (Clémence et al. *subm.*). Here, we explore the nitrogen isotopic composition in sedimentary organic matter, reported at high resolution, from the Rhaetian-Hettangian transition as recorded in the Doniford section (Somerset, England). Nitrogen isotopic values previously explored for the TJ transition period during the late Norian (Sephton et al. 2002) and the TJ boundary itself (Quan et al. 2008), provides information on both seawater redox conditions, nitrogen metabolism in the basin and/or continental vs. marine OM contribution (Peters et al. 1978). They have the potential to record the nutrient utilization and are therefore a key element to explore the ecosystem functioning within the interval of carbon cycle perturbations and biological crisis. In the sedimentary record, $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ signal interpretation is not straightforward, so we combined the $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ signature to a multi-proxy study. Rock-Eval (RE) data (including TOC, CaCO_3 , HI and Tmax), $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ values (for organic and mineral material), also presented as support to a paleontological synecological study of the Doniford section (Clémence et al. *subm.*), are further investigated. Together with sedimentological information, this dataset highlights changes in sea-level variations, redox state modifications and changes in nutrient strategy and primary productivity in the Wessex basin during and after the TJB carbon cycle perturbation.

IV-3.2. Lithological and sedimentological information

Late Triassic and Early Jurassic marine strata are especially well exposed in southern England, within the Bristol Channel Basin, on the west Somerset coastline (Fig. IV-5.a). Between Blue Ben [ST 110440] and Watchet (Helwell Bay) [ST 083433], all cliff and foreshore outcrops exhibit a continuous sedimentary record across TJ boundary (Fig. 1b). Doniford Bay is located about 1 km eastern of Watchet harbour and 2 km western of St Audrie's Bay (Fig. IV-5.b). The section is

located on the foreshore of the Watchet fault, in the western part of the Doniford Bay, at [ST 0765 4362].

Late Triassic and early Jurassic sediments (nearly 200 m thick) of SW England are laid down as a succession of east-west extensional basins (Fig. IV-5.b). These structures comprise half-grabens bounded by faults whose dip and downthrow are mostly southward (Hesselbo et al. 2004). During the Rhaetian the conditions are essentially marine. A sea-level rise is observed (Penarth Group), culminating with a likely Maximum Flooding Surface during Westbury Formation deposition (Hesselbo et al. 2004). Dark grey mudstones including limestone horizons are deposited in this offshore setting. The Lilstock Formation (hereafter Fm) is marked by a sea-level fall during the time of deposition of the Cotham Member, corresponding to an inner-shelf tidal environment. A rapid sea-level rise occurs during the early Hettangian and an outer-shelf marine environments are maintained in the area through the early Jurassic (Lias Group) marked by the presence of alternating laminated shales, marls and limestones (Wilson 1990; Hesselbo et al. 2004). Lithologies are reported in figure 3 together with stratigraphic levels.

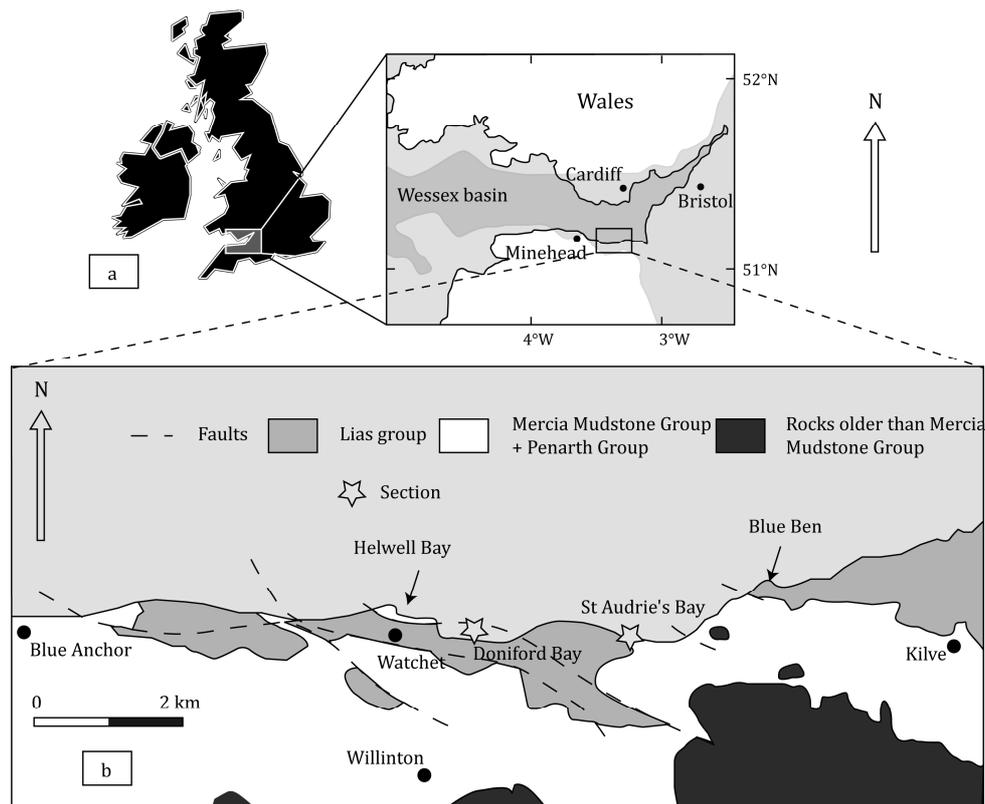


Fig. IV-5. Location of the Doniford section with respect to St Audrie's bay section and Somerset northern coast (Hounslow et al. 2004)

IV-3.3. Material and methods

IV-3.3.1. Sampling

A high resolution sampling was carried out (about 8 samples per meter), starting in the Lilstock formation and ending almost at the top of the *P. planorbis* subzone of the Blue Lias formation. The minimum duration of the *P. planorbis* subzone is estimated to be at least 190 ka (Weedon 1999). The sampling is covering almost 11m across the exposed section. The *P. planorbis* subzone is covering about 5m. Sampling spatial resolution is likely associated to a temporal resolution of 5 ky. The entire dataset is reported in figure IV-6.

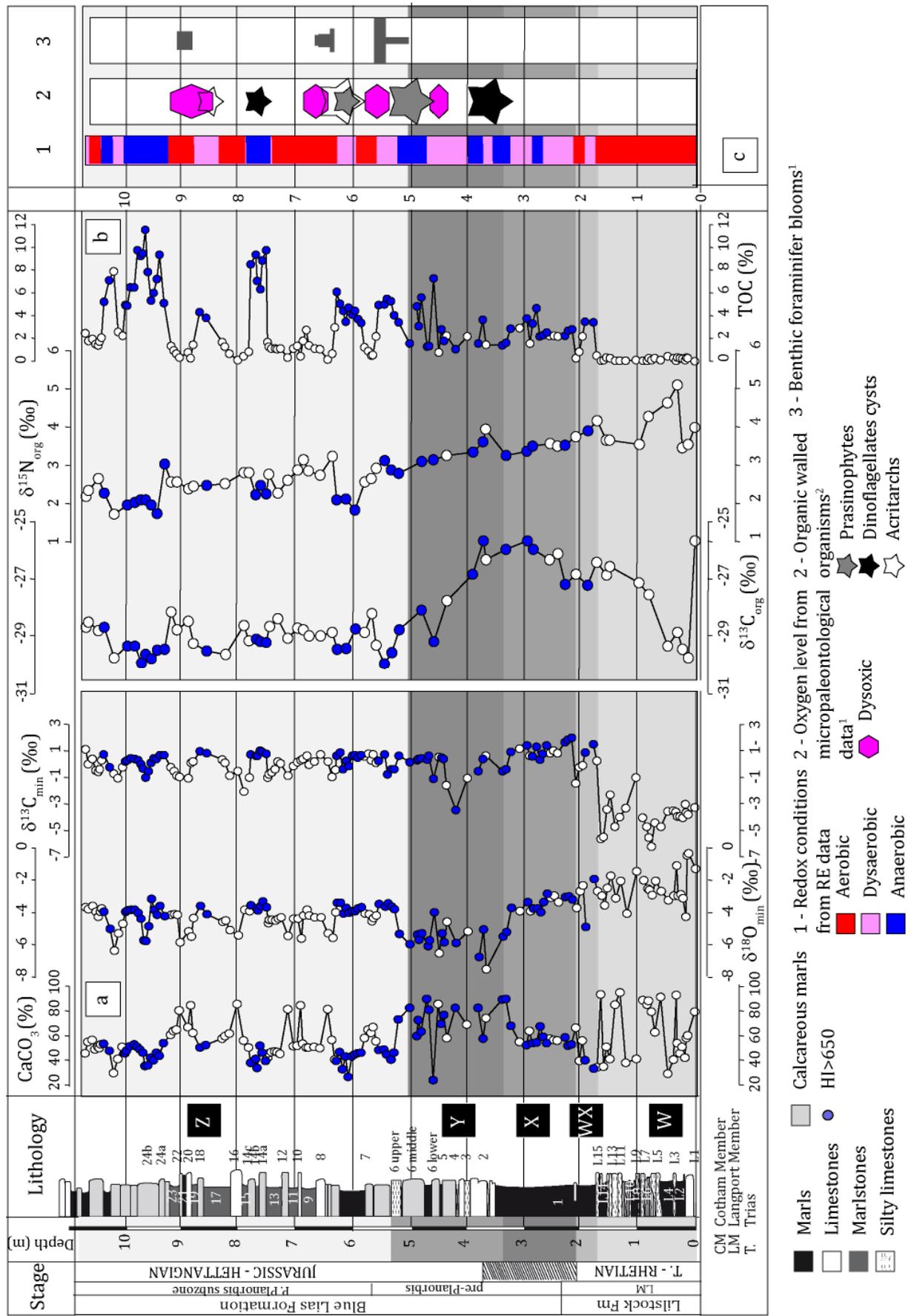
IV-3.3.2. Isotopic analysis of carbonates

Values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ from carbonates were measured in a “Delta V Advantage” (ThermoScientific) isotope ratio gas mass spectrometer directly coupled to a “Kiel IV” automatic carbonate preparation device (reaction at 70 °C under vacuum) at the SSMIM (Muséum National d’Histoire Naturelle of Paris, France). Analyses were calibrated via NIST 19 to the VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) scale. The overall precision of the measurement was better than 0.03 and 0.04‰ for carbon and oxygen, respectively. Reproducibility of replicated standards is typically better than $\pm 0.1\text{‰}$ for $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$.

IV-3.3.1. Isotopic analysis of kerogens

Bulk sediments were rinsed twice with deionized water and dried before being powdered (20 to 40 g). 10 g of powdered rocks samples are processed by successive acid treatments (HCl and HF) under inert atmosphere (N_2) at 80°C followed by water washings (Durand and Nicaise 1980). Recovered kerogens are dried at 100°C under nitrogen flow, ground, weighted, and stored under inert headspace (Ar or N_2) to avoid oxidation. Nitrogen and carbon isotopic compositions on bulk sedimentary organic matter were measured on an Elemental Analyser - Isotope Ratio Mass Spectrometer (EA-IRMS from GV Instruments). Accuracy and reproducibility were checked on laboratory organic standard ($\delta^{15}\text{N}_{\text{org}} = 2.1 \pm 0.2 \text{‰}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} = -29.6 \pm 0.2 \text{‰}$ with $n=87$). This laboratory standard has been calibrated for $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ values with international standards IAEA N1 and IAEA N2 and for $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values with international standard NBS19 (Coplen et al. 2006) and are expressed relative to atmospheric nitrogen (AIR) and PeeDee belemnite (PDB) respectively.

Fig. IV-6. Stratigraphical and lithological logs of the Doniford section; **(a)** mineral carbon content (CaCO_3 weight %); carbon and oxygen isotopic composition (vs PDB ‰); **(b)** organic carbon content (TOC weight %); carbon and nitrogen isotopic composition (vs PDB and AIR, respectively, ‰); **(c)** RE-based redox conditions (1); comparison with micropaleontological data: nannofossils and organic walled organisms (2); benthic foraminifers blooms (3).



IV-3.3.2. Rock-Eval (RE) analysis

Analysis were performed on a Rock-Eval 6 device (IFP, France). The device was calibrated with the IFP standard 160 000, and the methodology described for bulk rocks in (Behar et al. 2001) is applied. Typology of organic matter (OM) was determined using hydrogen and oxygen indexes (HI and OI respectively, reported in figure IV-8, a van Krevelen like diagram). T_{max} values, ie. temperatures at which the maximum release of hydrocarbons from cracking of kerogen occurs during pyrolysis, provide information on the thermal maturation stage of the organic matter. T_{max} values (not shown) range from 412 to 430°C for the overall section attesting an excellent preservation of sedimentary organic matter. Rock-Eval analyses provide both mineral and organic carbon content records (respectively $CaCO_3$ weight% and TOC weight%, total organic carbon, reported in figure IV-7). Relative measurement errors are below 2.5%. TOC vs. $CaCO_3$ are also reported in a "Ricken diagram" (Ricken 1993). This statistically calibrated diagram depicts the sedimentation mode and the oxygenation level of the bottom waters in a three-component system: TOC, $CaCO_3$ and siliciclastic (SC) fluxes. Five different domains, W, WX, X, Y and Z, are defined in this diagram (Fig. IV-7). The Lilstock Fm samples (domain W) can not be interpreted according to the Ricken diagram as they correspond to a tidal environment, although they stand in the aerobic domain. The pre-*planorbis* bed samples correspond to sedimentation conditions where carbonate content fluctuate. Different domains can be defined for this part of the section according to OM fraction deposition (domains WX, X, Y). The *P. planorbis* subzone features variable deposition of OM (domain Z). Specific geochemical and environmental features of these domains will be described hereafter.

A negative correlation of the TOC vs. $CaCO_3$ crossplot indicates a sedimentation dominated by carbonates, ie. a roughly constant input of SC and TOC and variable $CaCO_3$ input (Fig. IV-7). The sedimentation background rate is, in such a case, the SC sedimentation rate and the organic matter content in background component (TOC_{back}) is read as the intercept of the correlation trend with the y-axis (see Ricken, 1993). For the Blue Lias Fm bed 1, TOC_{back} is 7%. The SC background is 20 % of the flux and the SC sedimentation rate is 4 m/My. For bed 2 to 6, TOC_{back} is 10% and the SC sedimentation rate is 2m/My. The rest of the section is dominated by OM deposition. The C I case of Ricken (1993) is a valid hypothesis and we can describe the oxygen level. This C I case is not valid for Lilstock Formation.

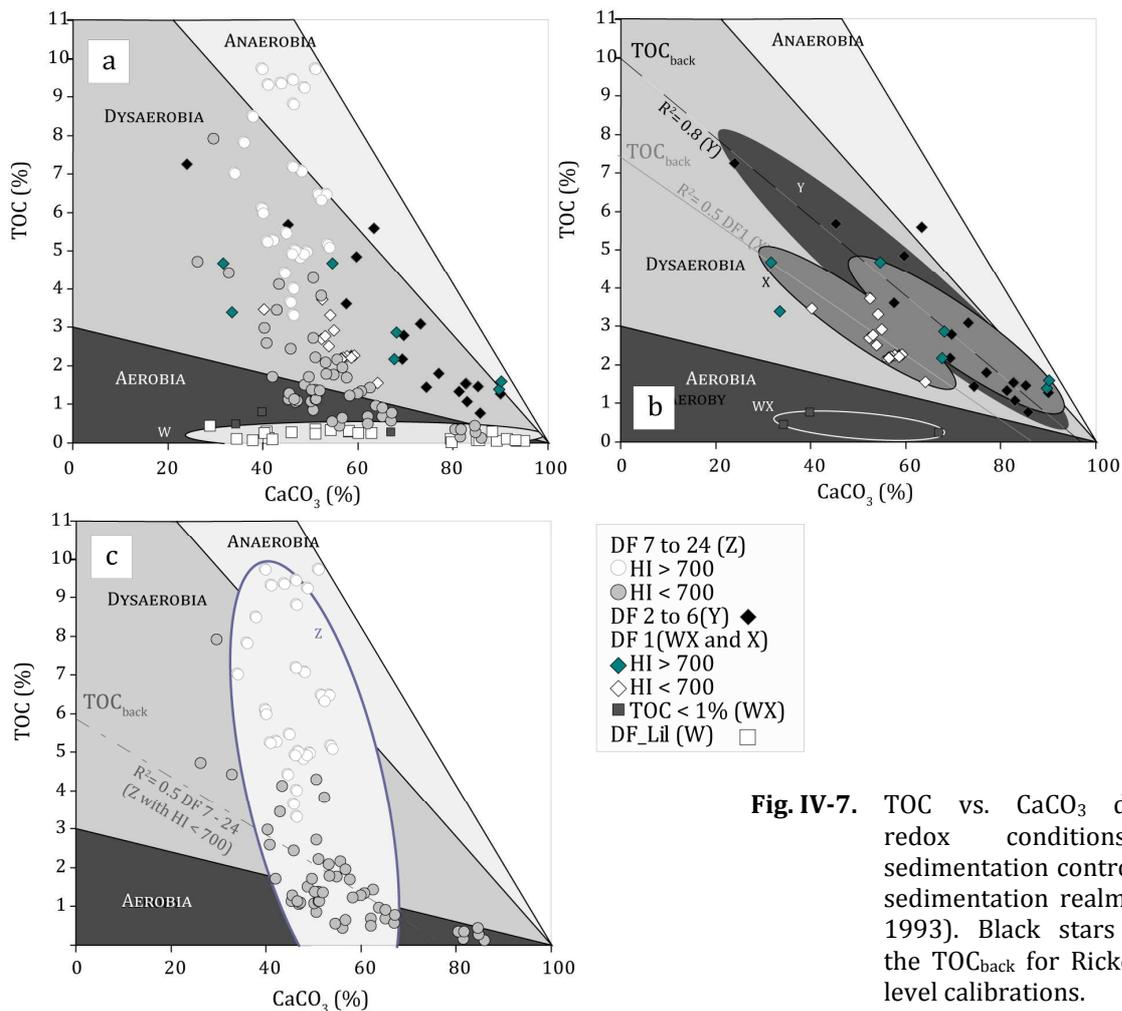


Fig. IV-7. TOC vs. CaCO₃ diagrams, redox conditions and sedimentation controls of the sedimentation realm (Ricken 1993). Black stars indicate the TOC_{back} for Ricken redox level calibrations.

IV-3.1. Results

The $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values measured in Doniford bay kerogens are clearly consistent with the dataset by Hesselbo and coworkers (2004) on the twin section of Saint Audrie's bay, as well with different worldwide sections (Guex et al. 2004). Nitrogen isotope record at Doniford is compared with the unique published curve at the TJB, from Mingolsheim core in Germany (Quan et al. 2008). However Quan et al. measured $\delta^{15}\text{N}$ values on decarbonated rocks and the Mingolsheim section presents a hiatus for the planorbis subzone, corresponding roughly to the interval from bed 2 to bed 29 (horizon at *C. johnstoni*) at Doniford. Absolute $\delta^{15}\text{N}$ values are higher in Doniford (from 1.5 to 5 ‰ compared to -0.5 to 2 ‰ in Mingolsheim). Local environment probably had a strong influence on the $\delta^{15}\text{N}$ signal. Geochemical results combined with lithological and micropaleontological observations allow us to define three distinct intervals in the section corresponding to the Lilstock Fm, the pre-planorbis beds and the *P. planorbis* subzone.

IV-3.1.1. Upper Triassic Lilstock Fm

The Lilstock Fm (W, Fig. IV-7.a) displays environmental features of tidal realm. Mudstone deposits alternate with concretionary limestones deposits and some sandy marls where ripple-marks, bioturbations and mud cracks are observed (beds L1 and L7). The $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values record a first negative excursion (from -25.6 to -29.5 back to -26.6 ‰), almost concomitant with the highest $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ values of the section (values ranking from 3.4 to 5.0 ‰). The organic matter is mainly residual (RC/TOC > 0.74) with TOC content lower than 0.5 %. No thermal maturation is observed. The OM is thus predominantly reworked and oxidized by the time of deposition, with a possible important continental contribution.

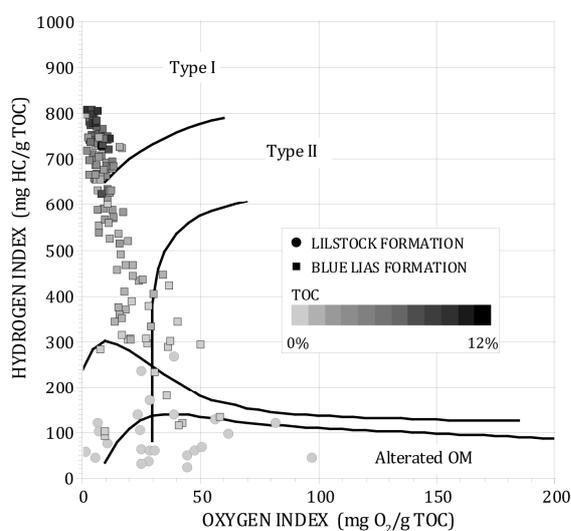


Fig. IV-8. Van Krevelen HI vs. OI diagram drawn after RE data. Lilstock Fm samples display features of continental, altered and/or recycled OM (Type III or IV). By contrast, Blue Lias Fm samples display alternation of type II OM (marine organic matter usually constituted of spores, cuticles and animal remains) and type I OM (essentially constituted of bacteria and algae remains, i.e. picoplankton and organic-walled phytoplankton). Occurrence of type I OM is associated to exceptional sedimentary organic matter enrichment in the *P. planorbis* subzone (bed 7 to 24, hereafter area Z).

IV-3.1.2. TJ boundary interval, preplanorbis beds

Bed 1 first level (WX domain) consists in a large dark grey laminated shale deposit with low carbonate content. This specific level, in bed 1, corresponds to the transition from Penarth Group to Lias Group which is marked by a rapid increase of OM content depicting an evolution from aerobic to dysaerobic environment (according to Ricken model, Fig. IV-7.b). This transition occurs together with the first accumulation of type I OM observed in the section and relatively high $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values. This level starts with the very sharp increase of $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ values corresponding to Lilstock Fm/Blue Lias Fm transition. Right after the first level of bed 1, environmental conditions evolve (X domain). Dysaerobic conditions dominate (Fig. IV-7.b) and type I OM is identified in most samples, especially when reducing conditions are enhanced. In this area, two different sedimentation modes are observed in the “Ricken diagram”: samples with OM characterized by HI < 700 on the one hand and by HI > 700 on the other hand (Fig. IV-7.b). The $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values display typical marine signatures (from -27.22 to -25.66 ‰) and $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ values slightly decrease from 3.5 ‰ to 3 ‰.

From bed 2 to bed 6, (Y domain), lithologies are characterized by higher CaCO₃ content. RE data indicate a dysaerobic environment with some anaerobic incursions (Figs. IV-5 and IV-7.c). As for bed 1 the type I OM is observed independently of TOC contents. Occasional lower values are observed in the $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ signal (minimal in bed 4) and during the deposition time of these beds the $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values decrease from -25.7 to -29.6 ‰. Concomitantly to the $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ negative excursion, $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ values slowly decrease from 4 to 3 ‰.

IV-3.1.3. Lowermost Jurassic Blue Lias Fm *P. planorbis* subzone.

This zone (Z) corresponds to the second carbon isotope negative anomaly (or “main excursion” according Hesselbo et al. 2002) following the TJ boundary and the sedimentation realm is described as outer-shelf marine water (Hesselbo et al. 2004). The alternation of limestone, mudstone, and shale deposition is observed together with a parallel alternation of aerobic, dysaerobic and anaerobic conditions defined after Rock-Eval data in the “Ricken diagram”. A short wave rhythmic pattern is established for all measured geochemical signals (Fig. IV-5). Both $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ values fluctuate in a 2‰ range, respectively from -30 to -28 ‰, and from 1.72 to 3.2 ‰. $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ values are relatively higher as aerobic to dysaerobic conditions occur while TOC content and HI are lower, ie. type II OM is produced when more oxygenated conditions exists in the water-column. Type I OM occurs only when TOC contents are higher than 3.5% and corresponds to lower $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ values when dysaerobic to anaerobic conditions are depicted in the “Ricken diagram”.

IV-3.2. Depositional vs. diagenetical model

In the $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ cross-plot (Fig. IV-9), Lilstock and Blue Lias Fm samples fall into two distinct clusters. A part of this bimodality is due to lighter $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ values of the Lilstock samples with respect to those of Blue Lias Fm. A second part is due to the low $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ values of the Blue Lias Fm (domain Y). This repartition is interpreted to be due to different depositional environments and/or to early diagenesis.

In the Lilstock Fm, low $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ values are likely due to meteoric water contamination (Brand and Veizer 1981). Very low $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ values could be due to OM oxidation releasing isotopically light carbon within the sedimentation realm. However, lower isotopic composition of $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ values is observed concomitantly to the negative $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ excursion. At Doniford, early diagenetical overprinting might have just enlarged the amplitude of carbonate excursion. The lowest $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ values in the Blue Lias Fm are found for stratigraphical beds displaying the highest CaCO₃ content, especially in domain Y. It is likely that, during the successive transitions from anaerobic/dysaerobic to aerobic phases, oxidized OM and sulphides produced carbonic and sulphuric acids causing

carbonate dissolution and recrystallisation, as indicated by low values of $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ (Raiswell 1987; Raiswell 1988; Bottrell and Raiswell 1989). Such OM oxidation could also explain the locally lower $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ values (Fig. 3). This agrees with a depositional-diagenetical mixed model, where lithological alternations are probably driven by primary productivity and redox cycles, and are emphasized by early diagenesis processes (Weedon 1986; Einsele et al. 1991).

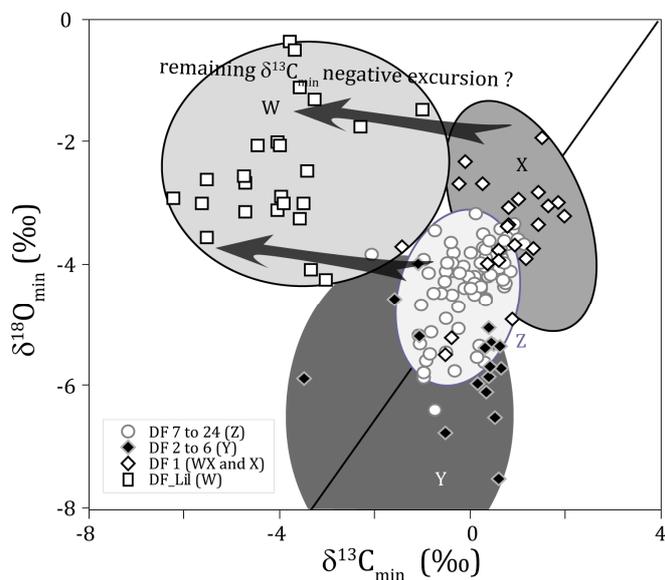


Fig. IV-9. Fig. 6 $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ diagramm. Lilstock Fm and Blue Lias Fm samples depict two very distinct domains, suggesting strong sedimentation realm contrasts. A sharp increase of $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ occurs at the transition from the Lilstock Fm to the Blue Lias Fm. Low $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ values of Lilstock samples traduces early diagenetic effect by meteoric waters. Lower $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ values are observed in the Y domain. From bed 2 to bed 23 a covariation of $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ values and CaCO_3 is observed, which may be interpreted as a preferential recrystallisation of carbonate rich levels. This covariation is also observed for $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ values but less marked.

All organic matter samples display low thermal maturation indices ($T_{\text{max}} < 430^\circ\text{C}$), well below the oil window, therefore excluding a significant alteration due to burial or thermal diagenesis. In Doniford, despite the specific deposition realm the $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ signal is consistent with the one recorded in Saint Audrie's bay or in Austrian and German sections, for Tethyan domain (Hesselbo et al. 2002; Kürschner et al. 2007; van de Schootbrugge et al. 2008; Ruhl et al. 2009), as well as in Canada (Ward et al. 2001) and Nevada (Guex et al. 2004). Despite an isotopic signal influenced by sedimentation realm and early diagenetical conditions, the end Triassic negative $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ excursion is observed in Italian and Hungarian sections (Pálffy et al. 2001; Galli et al. 2005). Although documented until today only in the western Europe, this pleads for an end Triassic global event affecting globally the carbon isotopic record. Conversely, at Doniford the early Hettangian negative excursion observed in the $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ signal is not concomitant to a parallel $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ excursion. $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ record show relatively high values, while obvious evidences of diagenetic alteration are not shown.

IV-3.3. Paleoenvironmental implications

IV-3.3.1. The crisis

According to $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ signal, crisis acme occurs when tidal conditions exist at Doniford location. Range of $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ values observed in the Lilstock Fm, from 3.5 ‰ to 5 ‰, could be consistent with a mixture of continental and marine organic matter grown under aerobic conditions. On the other hand, in such shallow water tidal environment under aerobic conditions (according our RE data), diagenetical degradation of organic matter could have leaved the residual biomass enriched in ^{15}N isotopes. A few laboratory studies have directly addressed the effects of degradation on the isotopic composition of organic matter (Lehmann et al. 2002). Lehmann et al. (2002) showed that degradation of organic matter under aerobic conditions leaves the residual biomass enriched in ^{15}N isotope, whereas anoxic decomposition of organic matter results in depletion of ^{15}N .

The first carbon negative excursion is concomitant with CAMP emplacement (Hesselbo et al. 2002) that is a likely trigger of the carbon isotopic composition anomaly for two reasons, increased atmospheric pCO_2 and fractionation between dissolved inorganic carbon and primary organic matter and/or directly by lower isotopic composition of the emitted carbon (Paris et al. in prep). As previously exposed, $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ data in this study are punctually affected by local processes and secondary crystallization. However, a $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ values negative excursion remains likely. CAMP emplacement can furthermore explain the carbonate producer crisis due to CO_2 emissions as intense pulses, reinforced by SO_2 (Guex et al. 2004; van de Schootbrugge et al. 2009). Although the origin of Late Rhaetian sea-level fall is not understood, a sea-level fall has a clear impact on carbon cycle by restraining continental platform area. This likely generates a carbonate production crisis, for geological times during which calcareous production was essentially restrained to epicontinental seas. Furthermore, sea-level fall leads to exposure of sedimented OM and its oxidation, together with potential clathrate destabilization. Such OM oxidation is consistent with our data and, combined with clathrate destabilization would increase atmospheric pCO_2 , lower atmospheric and oceanic O_2 , and also lower atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ values, with a consequent global effect on organic and mineral carbon isotopic composition. The sea-level fall could explain some of the observations occurring during the Late Rhaetian although a lack of constraints on the involved fluxes do not allow to support further this hypothesis. Moreover the crisis duration is not consistent with the sharp perturbation expected as a clathrate release consequence (Dickens et al. 1995).

IV-3.3.2. Sea level rise and aftermath

The uppermost Late Rhaetian - Early Hettangian recovery is characterized by a sea-level increase together with a positive excursion in $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values and a sharp increase in $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ values. After the end Triassic $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ negative excursion ends, the recovery of carbonate phytoplankton initiates in domain WX and X as shown by the first occurrence of the calcareous nannofossil *Schizospherella* (Clémence et al. subm.). OM accumulates as the RE data indicate anaerobic/dysaerobic conditions during sea level rise. In interval Y, a bloom of dinoflagellate cysts occurs (van de Schootbrugge et al. 2007) in anaerobic conditions.

The onset of the second $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ negative excursion coincides with increasing oxygen content inferred from our TOC-CaCO₃ model and the first bloom of *Schizospherella* (Clémence et al. subm.). The following anaerobic/dysaerobic condition occurrence is concomitant with the first development of benthic foraminifera. Once this reinitiation of both surface and benthic productivity is achieved (domains WX to Y), it appears that RE-based anaerobic/dysaerobic/aerobic alternation characterizes the last part of the sampled section (domain Z) consistent with the microfaunal data from previous studies. Anaerobic and dysaerobic conditions are characterized by higher values of TOC and HI together with blooms of prasinophytes and dinocysts. Dysoxic events defined from micropaleontological data (Clémence et al. subm.) represents transient recovery phases mirrored by calcareous phytoplankton blooms and development of opportunist calcareous benthic foraminifers. They are defined by contrast to anoxic conditions and occur during our RE-defined dysaerobic-aerobic conditions.

Although TOC vs. CaCO₃ depict variations in redox conditions for sedimentation realm during deposition time of the Blue Lias Fm, $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ values do not record high ¹⁵N enrichment expected in modern environments under dysaerobic conditions as denitrification took place. The relatively low $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ values from WX to Z domains may indicate that nitrates do not constitute the primary production nitrogen supply during RE-based dysaerobic events. In a density-stratified basin such as Wessex basin during anoxic phases (highest TOC and HI values, lowest $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ values), prokaryotic organic-walled nitrogen-fixers, among which cyanobacteria, are likely to be a substantial part of the phytoplankton community (Rau et al. 1987). Nitrogen fixation leads to nitrogen isotopic composition in organic matter closer to that of atmospheric nitrogen for which $\delta^{15}\text{N} = 0$ ‰ (Wada et al. 1975; Minagawa and Wada 1986; Beaumont et al. 2000) and is favored under low oxygen levels conditions. Prokaryote-derived OM is characterized by high HI values as observed in this section.

However, eutrophic conditions with high dissolved inorganic nitrogen supply have been shown to lead to lower $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ values together with lower $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ while sedimentary OM accumulations occur (Calvert et al. 1992). Such eutrophic conditions could have been met during the early Hettangian recovery while organic-walled organisms blooms occur. Such blooms are likely to “poison” surface waters and to generate a large export of organic matter. This export leads to anaerobic/dysaerobic conditions in bottom waters and spectacular type I-OM accumulation. Such phases alternates with periods when more ventilated water-column and more efficient recycling of nutrients occur, favoring carbonate phytoplankton productivity in surface (blooms of *Schizosphaerella*) and development of calcareous benthic fauna (Clémence et al. *subm.*). However, this benthic foraminifera are opportunist species, witnessing still stressful bottom waters conditions.

There is therefore a clear alternation of aerobic and dyxoxic/anoxic conditions in the water column reflected by calcareous and organic-walled microorganisms alternation in the Wessex basin at the base of the Early Hettangian. The exact cause of these oscillations is not clear. The marly-limestone alternations of the Blue Lias Fm. have been interpreted as corresponding to environmental changes induced by Milankovitch cycles (Weedon 1999). It is likely that ecosystems that develop during the early Hettangian recovery phase are not robust. Thus, they are expected to be very sensitive to any climatic variations. Further work is needed to validate this hypothesis.

IV-3.4. Conclusions

This study provides new information on the end Triassic crisis aftermath. In the Wessex basin, at Doniford, the Lilstock Formation that records the late Rhaetian crisis is deposited in subaerial tidal conditions during a sea level lowstand and consequently do not record global changes in marine environment. The only clue of the global crisis is the negative isotopic composition of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values and, likely, that of $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ values. The aftermath is characterized by a three-step recovery during sea-level rise. The first step is described as a period of diffuse occurrence of calcareous nannoplankton with no benthic foraminifera (Clémence et al. subm.) together with dysaerobic/anaerobic conditions and less negative $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values. Accumulation of type I OM is observed (3-5%) probably issued from organic-walled phytoplankton. The second step is marked by successive blooms of dinoflagellate cysts, calcareous nannoplankton and benthic foraminifera. First occurrence of high type I OM enrichment (>7%) is observed with the onset of the second $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ depicting a bloom in organic-walled organisms. The third step, covering the remaining part of the studied section, is marked by an alternation of aerobic/dysaerobic/anaerobic conditions. Aerobic/dysaerobic conditions are linked to a better ventilation of water columns while dysaerobic/anaerobic conditions are associated to and stagnant waters, reflecting alternation of relatively elaborated food webs including calcareous phytoplankton with organic-walled organism blooms. This oscillating trend indicates that environmental recovery is not achieved and that ecosystems are not robust and very sensitive to any external perturbation. More oxygenated water conditions correspond to transient recovery phase, when prokaryotic blooms does not inhibit development of more elaborated food-web although they still dominate primary production.

IV-3.5. Acknowledgments

This work was partly funded through IFP-IPGP convention n° 31-231 for Guillaume Paris.

IV-4. Compléments à l'étude de la coupe de Doniford

IV-4.1. Le diagramme de Ricken

Le principe de l'étude de Ricken est de considérer le système sédimentaire comme un système à trois composantes : TOC, CaCO₃ et fraction siliciclastique. Le diagramme TOC vs. CaCO₃ permet ainsi de définir la composante dominant les variations lithologiques (Fig. IV-10). Trois cas sont possibles. La sédimentation peut être dite « dominée par les carbonates », auquel cas flux siliciclastique et organique sont constants. Si la sédimentation est « dominée par le flux siliciclastique », flux de carbonates et organique sont constants. Dans le troisième cas, flux siliclastique et de carbonates sont constants et la sédimentation est « dominée par le flux organique ». La fraction constante définit alors la fraction de base.

Ricken (1993) définit des domaines de contenus en oxygène des sédiments à partir du diagramme TOC vs. CaCO₃, établis statistiquement. Ces domaines sont calibrés en fonction du taux de sédimentation de la fraction de base et du TOC_{base}. Le TOC_{base} est la valeur de TOC associée à la sédimentation de base, soit l'intersection entre l'axe des ordonnées et la tendance définie par les données (Fig. IV-10). Pour calculer le taux de sédimentation de base, il faut partir du taux de sédimentation totale. Dans le cas de la *Blue Lias Fm* de Doniford, le taux de sédimentation totale est de 5 m déposés en 200 000 ans, soit 25 m /Ma pour le pre-planorbis bed. Nous supposons que le reste de la *Blue Lias Fm* est caractérisé par un taux identique. Quant à la sous-zone *P. planorbis*, nous faisons l'hypothèse que les très fortes valeurs de TOC observées associées à une sédimentation dominée par le flux organique nous permettent d'utiliser ce même diagramme. Ces calibrations ne sont utilisées que pour la *Blue Lias Fm*. En effet, les conditions de dépôts subaériennes de la *Lilstock Fm* ne permettent pas l'utilisation des calibrations de Ricken.

Dans le cas de la base du Blue Lias, nous supposant un taux de sédimentation constant (soit 25 m/Ma). La valeur moyenne du contenu en CaCO₃ est de 62 % mais celle-ci est biaisée car l'échantillonnage des carbonates est plus difficile que celui des marnes et la résolution moins élevée dans les bancs carbonatés. Nous appliquons donc un facteur correctif de 1/3 et la valeur moyenne utilisée dans l'équation est de 80%, ce qui nous permet de nous situer dans le domaine « CI » de Ricken (1993, p.147), supposant un taux de sédimentation de basé faible (inférieur à 4 m/Ma) et un TOC_{base} élevé (entre 1 et 20 %). Cependant, si nos approximations étaient erronées, les conclusions demeurent inchangées, car la calibration CII (entre 4 et 9 m/Ma et TOC_{base} compris entre 0,22 et 7,8%) offre les mêmes domaines d'aérobic. Nos approximations sont délicates à établir et les évènements d'anaérobic établis par la calibration CI sont plus en accord avec les données micropaléontologiques.

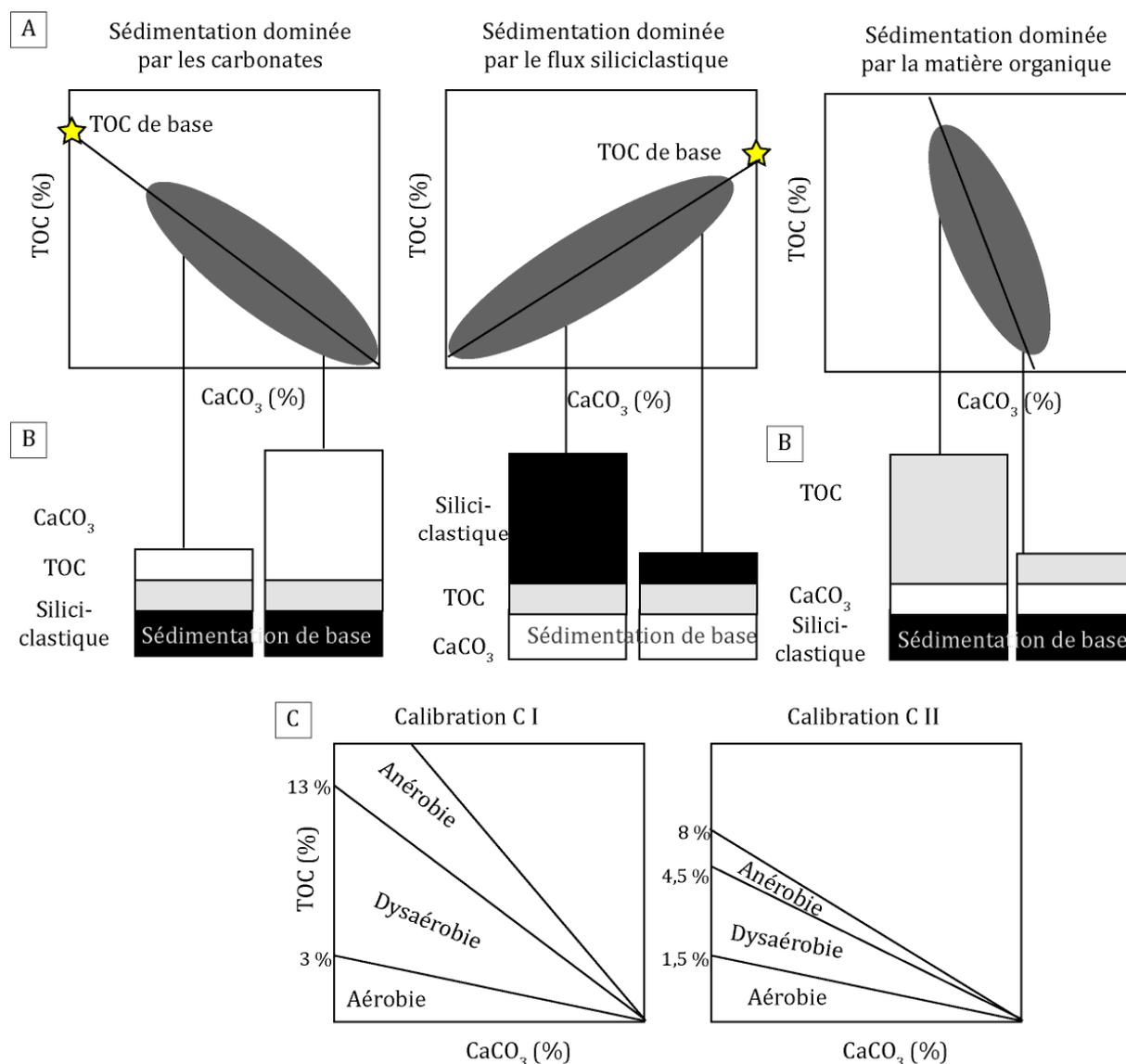


Fig. IV-10. Diagramme de Ricken. (A) détermination de la sédimentation dominante et de la valeur de TOC_{base}. (B) illustration de différents cas de sédimentation dominante. (C) Calibrations C I et C II des domaines de niveau d’oxygène au niveau de la zone de sédimentation (utilisée dans cette étude).

Durant les périodes dites aérobies de la *Blue Lias Fm*, des TOC de l’ordre de 2 % sont observés, ce qui demeure élevé. Le terme d’aérobie est alors excessif : les données micropaléontologiques indiquent en effet une ventilation de la colonne d’eau sans pour autant pouvoir parler d’aérobie. Les critères établis pour la description induisent donc des légères différences mais les contrastes décrits demeurent valables.

IV-4.2. La coupe de Saint Audrie's bay : la pré-crise.

IV-4.2.1. Données

Une campagne d'échantillonnage supplémentaire a permis d'acquérir des échantillons pour la coupe jumelle de Saint Audrie's bay et de compléter nos données pour le *Penarth Group* (Westbury Formation et totalité de la Lilstock formation), soit les dépôts géologiques situés sous la limite Trias-Jurassique. Les analyses réalisées sur ces échantillons sont les analyses Rock-Eval et les analyses de composition isotopique de l'oxygène et du carbone minéral (Fig. IV-11).

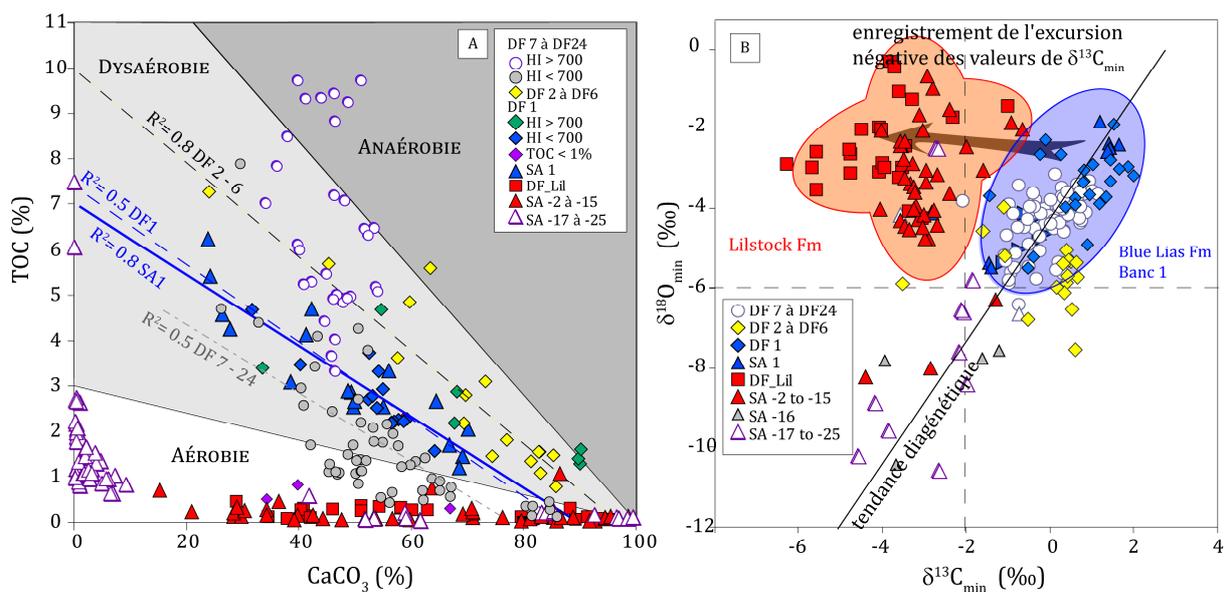


Fig. IV-11. (A) Diagramme TOC vs. CaCO₃ permettant de définir la teneur en oxygène du bassin et les mécanismes dominateurs de la sédimentation. (B) Diagramme δ¹³C_{min} vs. δ¹⁸O_{min} pour les données isotopiques des coupes de Saint Audrie's bay Doniford permettant de reconnaître les formations communes. Les données correspondant au banc 1 de la *Blue Lias Formation* et de la *Lilstock Formation* échantillonnés à Saint Audrie's bay et à Doniford sont totalement corrélables.

Au niveau de la *Westbury Formation*, les schémas sédimentaires sont particuliers, passant en alternance de 0 % à 100 % de CaCO₃, sans transition, contrairement à ce qui est observé pour la *Blue Lias Fm* où des transitions lithologiques existent. Les contenus en TOC sont inférieurs à 3% et la matière organique est caractérisée par un type II sur l'ensemble de la formation, comme l'indique le diagramme de van Krevelen modifié (HI vs. T_{max}, Fig. IV-12).

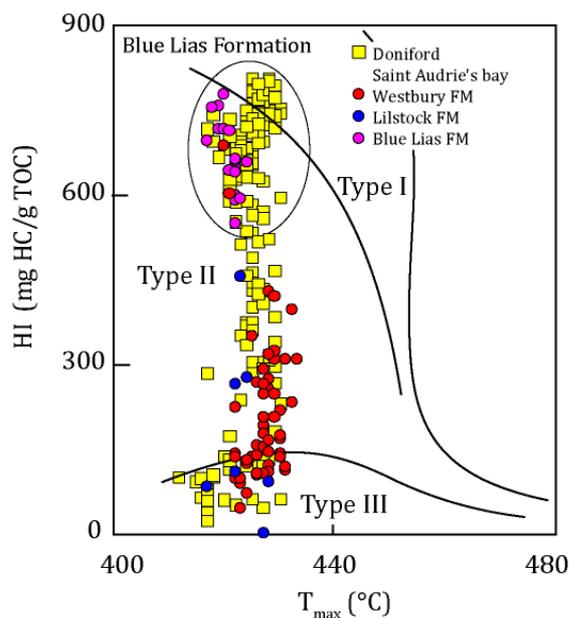


Fig. IV-12. Diagramme de van Krevelen modifié pour les échantillons des coupes de Saint Audrie's bay et de Doniford

IV-4.2.2. Implications pour le contexte de sédimentation

La similarité des corrélations pour DF1 dans le diagramme TOC vs. MINC indique que le contrôle de la sédimentation est identique d'une coupe à l'autre et dominé par le dépôt de carbonates (Ricken 1996). Cependant, contrairement à la majeure partie de la coupe échantillonnée à Doniford, les niveaux d'oxygène ne sont pas interprétables directement dans le diagramme de Ricken pour la *Lilstock Fm* et la *Westbury Fm*. Cependant, l'observation de rides de plages dans la *Lilstock Fm* indique un contexte subaérien. Cependant, cette formation contient une matière organique oxydée qui n'a pas subi de maturation thermique, ce qui indique des conditions aérobies dans le milieu. Par ailleurs, nous ne disposons pas d'estimation du taux de sédimentation pour la *Westbury Fm*.

IV-4.2.3. Continuité latérale des faciès et description de la pré-crise

Ces données supplémentaires permettent dans un premier temps de s'assurer de la cohérence du signal entre les coupes de Saint Audrie's bay et de Doniford, qui apparaît clairement dans le log synthétique (Fig. IV-13). La continuité entre les bancs de la *Lilstock Fm* et du *pre-planorbis bed* est précisée grâce à l'étude Rock-Eval et aux compositions isotopiques du carbone et de l'oxygène minéral. Le Rhétien est clairement marqué par des conditions continuellement aérobies (V et W). La corrélation globalement frappante entre les signaux géochimiques de Doniford et Saint Audrie's bay n'est pas flagrante en ce qui concerne les taux de carbone minéral au niveau de la *Lilstock Fm*. Cela souligne le fait que ces carbonates se forment en milieu peu profond et par recristallisation. Il est alors peu probable de former des bancs continus à l'échelle du bassin. L'absence de matière organique dans la *Lilstock Fm* est encore plus marquante, en association avec des teneurs en carbonate variables mais globalement élevées.

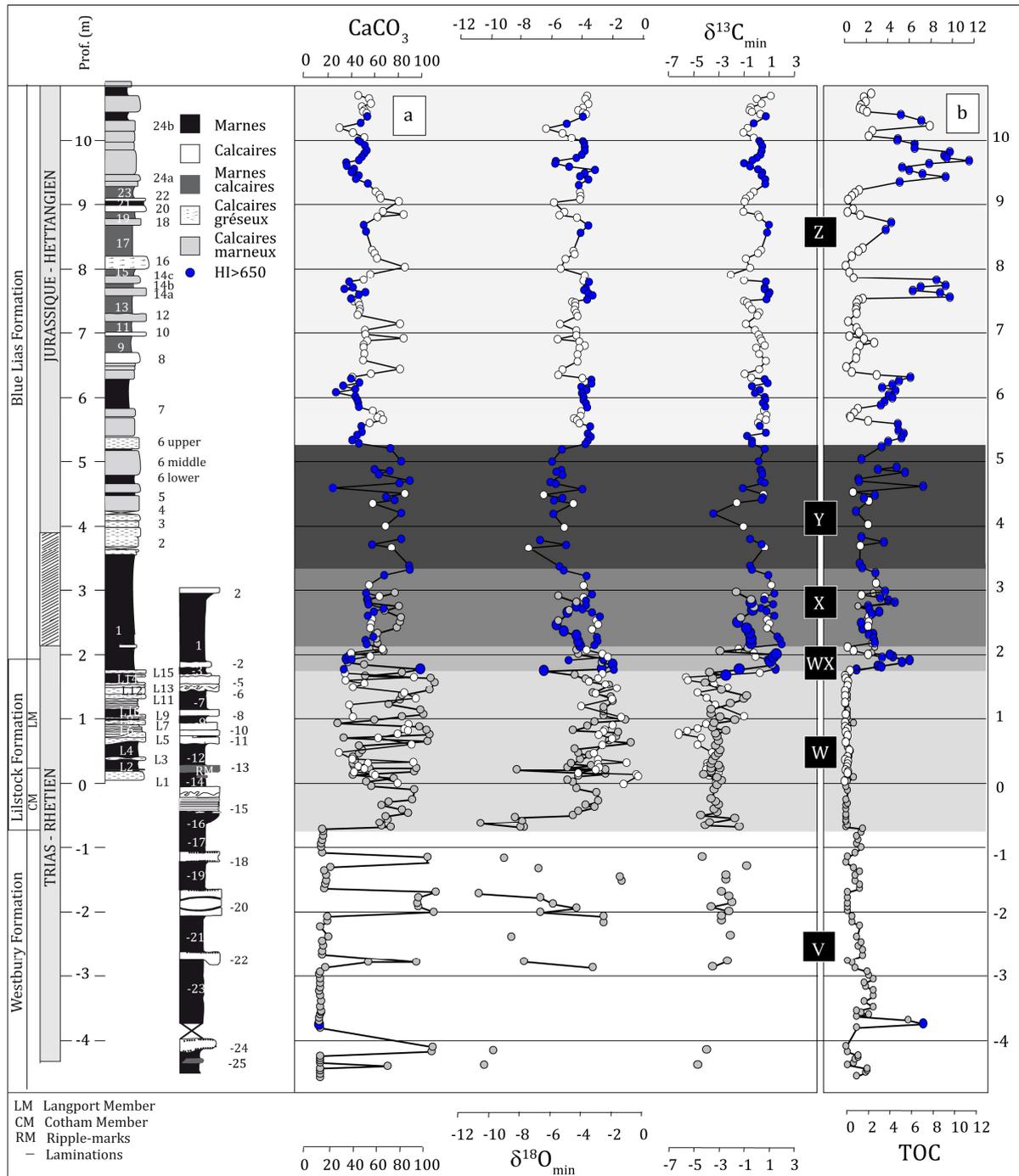


Fig. IV-13. Log stratigraphique contenant les résultats des analyses isotopiques du carbone et de l'oxygène minéral ainsi que les teneurs de TOC et de CaCO₃ des échantillons étudiés permettant de définir les variations des conditions redox du bassin.

IV-4.3. Conclusion sur l’enregistrement de la limite TJ en Angleterre

Le Rhétien supérieur en Angleterre est caractérisé par une alternance très marquée entre niveaux carbonatés et marneux, avec des transitions brutales entre niveaux purement calcaires et niveaux uniquement argileux. Les contenus en matière organique sont peu élevés et le milieu est relativement oxygéné.

Les données isotopiques du carbone organique en Angleterre enregistrent un signal reconnu à l’échelle mondiale malgré les spécificités du milieu de sédimentation. La crise de la fin du Rhétien est marquée, en Angleterre, par une émergence partielle et une disparition des producteurs carbonatés de surface. Les formations géologiques correspondantes ont des contenus en matière organique extrêmement faibles. Les coupes de Doniford-Saint Audrie’s bay rejoignent donc les conditions observées à un niveau global avec une perturbation du cycle du carbone associée à la régression océanique et, pour l’excursion négative des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, à la mise en place de la CAMP.

La transition vers le Jurassique et l’Hettangien inférieur sont caractérisés par une apparition progressive de la production primaire carbonatée et la succession d’épisodes anaérobiques dans la colonne d’eau apparaît donc comme un événement propre à la transition Rhétien-Hettangien et plus spécifiquement à l’Hettangien inférieur. Cette baisse du degré redox culmine avec la disparition de conditions aérobies durant tout le dépôt du *pre-planorbis bed* (WX et X) lors de la remontée du niveau marin. La prédominance des carbonates dans la sédimentation est identique pour la zone X à Doniford et à Saint Audrie’s bay.

La composition isotopique de l’azote ne reflète pas ces variations des conditions redox mais, couplée aux valeurs de HI, elle indique que pendant les périodes d’anaérobie, les organismes procaryotes à paroi organique dominent la production primaire, la plupart étant des fixateurs d’azote parmi lesquels les cyanobactéries. Durant ces événements entraînant le retard de la récupération de la crise, les procaryotes sont donc les producteurs primaires dominants lors d’événements d’asphyxie du bassin durant lesquelles les populations benthiques sont absentes, en alternance avec les producteurs primaires carbonatés lors des périodes de meilleure ventilation au sein de la colonne d’eau et une reprise du développement des populations benthiques.

IV-5. L'enregistrement de la limite TJ en Autriche

L'objectif du présent chapitre est de présenter le contexte sédimentaire local au niveau du bassin de Eiberg. Les coupes de Eiberg et de Tiefengraben avaient été échantillonnées dans le cadre d'une étude alors en cours (Clémence, 2009). Une mission de terrain avait pour objectif d'échantillonner la coupe de Kuhjoch, officialisée depuis cette mission en tant que GSSP par le groupe de travail de la Commission Internationale de Stratigraphie sur la limite TJ. Les conditions météorologiques ont malheureusement compromis l'établissement de cet échantillonnage. Nous avons néanmoins complété nos données au niveau de la coupe de Schlossgraben. Tout comme les échantillons anglais, les échantillons autrichiens ont servi de support à une étude synécologique des foraminifères benthiques et nanofossiles calcaires.

IV-5.1. Situation géographique

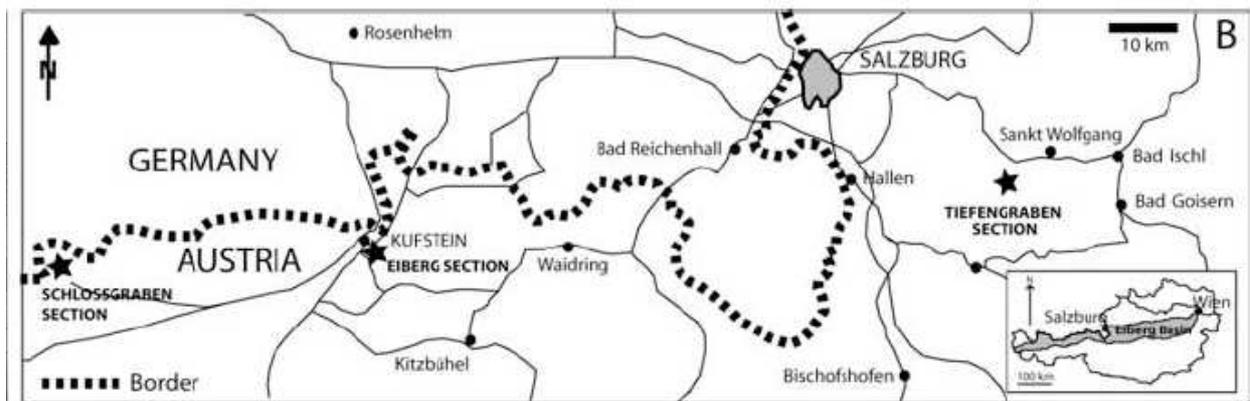


Fig. IV-14. Localisation géographique des coupes étudiées dans le bassin de Eiberg (modifié d'après Kürschner et al., 2007 dans Clémence et al., in prep.)

La coupe de Tiefengraben se situe à environ 30 km au SE de Salzburg et à 8 km au SW du lac de St Wolfgang dans la partie centrale de l'Autriche (Fig. IV-14). Elle se localise en bordure nord du chemin forestier de Zinkenbach (situé à 9 km du village d'Abersee) selon les coordonnées géographiques N 47° 41' 45". E 13° 21' 00" et à une altitude de 880 m.

La coupe de Eiberg se localise à 3 km au sud de Kufstein, au pied de la chaîne de montagne de Wilden Kaisers (Tyrol). Il s'agit d'un affleurement délaissé dans la partie est de la cimenterie de Eiberg.

La coupe de Schlossgraben se situe à une quarantaine de kilomètres à l'ouest de la coupe de Eiberg, à l'extrémité occidentale du bassin de Eiberg.

IV-5.2. Situation géologique

L’ensemble des coupes étudiées se situent au sein du bassin de Eiberg, grande structure située au sein des Alpes Calcaires du Nord (NCA, *Northern Calcareous Alps*). Les coupes retenues sont datées du Norien supérieur (Trias) à l’Hettangien inférieur (Jurassique), faisant ainsi intervenir deux unités stratigraphiques majeures : la *Kössen Formation* et la *Kendelbach Formation*. Notre étude se focalise sur trois coupes du bassin (Eiberg, Tiefengraben et Schlossgraben) appartenant au flanc sud du synclinal de Karwendel, structure d’axe O-E située à l’ouest du Tyrol (Fig. IV-15).

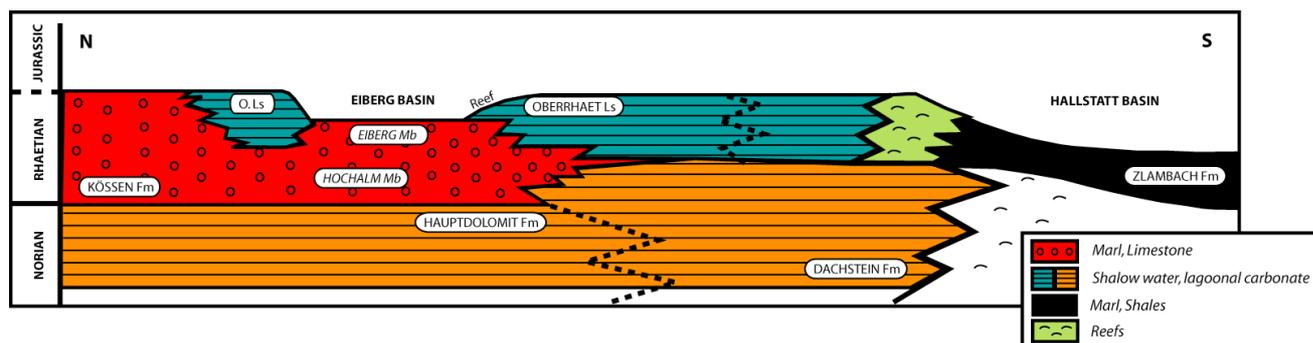


Fig. IV-15. Profil N-S actuel du Nord des Alpes Calcaires (NCA) du Norien terminal au passage Trias-Jurassique passant par les bassins de Eiberg et d’Hallstatt (d’après Kürschner et al., 2007).

IV-5.2.1. Trias terminal

Durant le Trias supérieur, CA, Alpes du sud et Dinarides forment un ensemble continental largement étendu à l’ouest de la Téthys (300 km de large et 500 km de long). Sur le pourtour des marges passives téthysiennes, en extension, des environnements de plate-forme carbonatée se rencontrent, dolomitiques en domaine proximal (*Hauptdolomit Formation*) et carbonatées en domaine distal (*Dachstein Formation*). Le bassin de Eiberg est une structure synclinale intraplateforme bordée au sud par le lagon de Dachstein, une large plate-forme carbonatée du Rhétien comprenant localement des récifs frangeants. Plus au sud, la transition avec la Téthys s’effectue au niveau de la plate-forme externe du bassin de Hallstatt.

IV-5.2.2. La formation de Kössen -Eiberg Member (Rhétien)

La *Kössen Formation* (*Hochalm* et *Eiberg Member*) est caractérisée par des dépôts marneux à marno-calcaires en progradation sur les plates-formes carbonatées de la *Hauptdolomit Formation*. Le *Hochalm Member* daté du Norien supérieur est peu profond et le *Eiberg Member*, plus profond et daté du Rhétien. Ce changement d’environnement se traduit dans le bassin d’Hallstatt par le passage de calcaires pélagiques (*Hallstatt Limestone Formation*) à des faciès marneux noirs traduisant probablement un milieu pauvre en oxygène (*Zlambach Formation*).

IV-5.2.3. Kendelbach Formation – Tiefengraben Member (pre-planorbis bed)

A la fin du Trias, une chute du niveau marin entraîne une émergence à grande échelle des plateformes de la zone sud des NCA (Golebiowski 1990 ; Hallam and Goodfellow 1990). La régression, rapide, culmine à la fin du Rhétien entre les calcaires profonds du *Eiberg Member* et les séries marno-carbonatées de la *Kendelbachgraben Formation* (*Tiefengraben Member*, ou *pre-planorbis*). S'ensuit alors une lente remontée des eaux tout au long de l'Hettangien (Krystyn et al. 2005).

La partie inférieure du *Tiefengraben Member* présente une épaisseur relativement constante. Elle se caractérise par un niveau marneux induré compacte à sa base (en contact direct avec la *Kössen Formation*), puis de niveaux marneux sur 3 m, riches en pyrite à la base et enfin d'une alternance de bancs calcaires de type wackestone avec des marnes brunes à grains grossiers et de rares niveaux gréseux sur 15-25 m. L'Hettangien de la *Kendelbach Formation* se caractérise ensuite par une phase transgressive majeure (*Breitenberg Member*) et les dépôts sont constitués de calcaires (de type wackestone) bioclastiques et bioturbés.

IV-5.2.4. Implications pour la limite TJ et corrélations entre les coupes

La coupe de Eiberg présente exclusivement la *Kössen Formation*, alors que la coupe de Tiefengraben met à l'affleurement la partie supérieure de la *Kössen Formation* (*Eiberg Member*) et l'ensemble de la *Kendelbach Formation*. La jonction a été faite grâce à la coupe de Schlossgraben, où le *Schattwald bed* a été échantillonné. Néanmoins, la coupe de Tiefengraben se caractérise par quelques différences lithologiques par rapport aux autres coupes du synclinal de Karwendel. Le *Tiefengraben Member* est moins développé et le *Schattwald bed* est remplacé par des argiles. Les coupes étudiées se différencient les unes des autres par la variation de leurs teneurs en carbonate au sommet de la *Kössen Formation*, en relation aux plates-formes calcaires environnantes, dans le bassin de Eiberg. Ainsi, le développement prédominant de calcaires massifs au niveau de la coupe de Tiefengraben témoignent d'environnements marginaux alors que les faciès de la coupe de Eiberg caractérisés par des alternances de marnes et de calcaires marneux, atteste d'un domaine de bassin (Fig. IV-11).

Avec une approche de stratigraphie intégrée (chemostratigraphie et paléontologie), et la définition de la limite basée sur la première occurrence *Psiloceras spela* (Guex et al. 2004), la limite TJ peut être positionnée à Tiefengraben dans l'intervalle entre 13 et 17m, dans une position légèrement inférieure à celle basés sur la première occurrence de *Cerebropollenites thiergartii* et la seconde excursion négative des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (Kürschner et al. 2007).

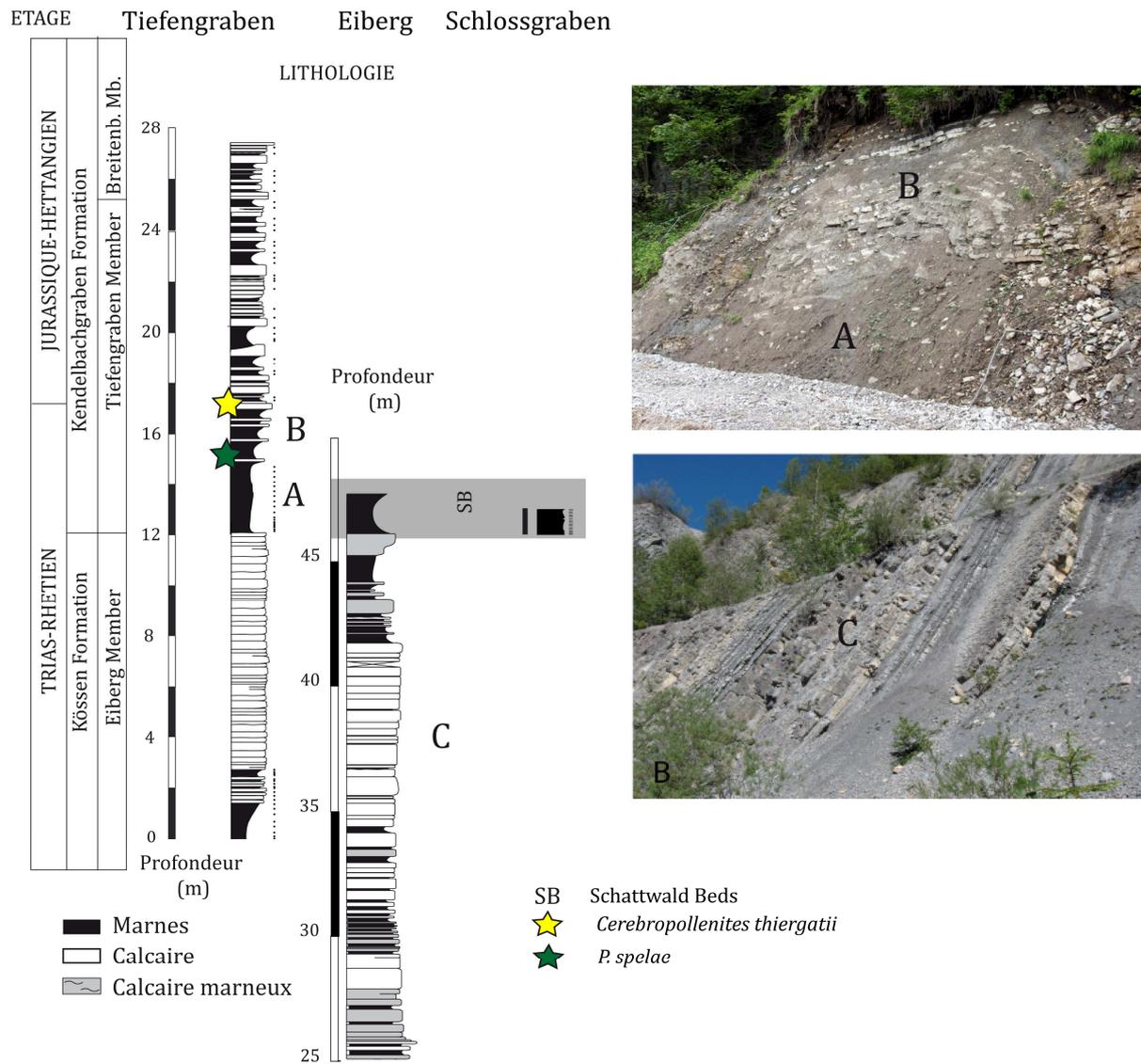


Fig. IV-16. Log stratigraphique des coupes étudiées et position de la limite Trias-Jurassique basée sur la première occurrence de *Cerebropollenites thiergatii*. Les photographies représentent la base du *Tiefengraben Member* (Coupe de Tiefengraben, photographie de M.-E. Clémence) et les formations calcaires du *Eiberg Member* (Coupe de Eiberg). La continuité entre les trois coupes est basée sur les données lithologiques et Rock-Eval. Les *Schattwald beds* ne sont communs qu’aux coupes de Eiberg et de Schlossgraben et ne sont échantillonnés que dans cette dernière. *P. spelae* indique le repositionnement de la limite TJ basé sur la définition proposée par Guex et collaborateurs (2004).

IV-6. Le passage Rhétien-Hettangien dans le bassin de Eiberg

IV-6.1. Description des données géochimiques

IV-6.1.1. Données Rock-Eval

Les données Rock-Eval indiquent des teneurs en carbonates variables le long de la coupe composite autrichienne et en accord avec les descriptions lithologiques (section IV-3).

Le long de la coupe composite Autrichienne, les contenus en matière organique, jusqu'à 0,5-1,5 %, n'indiquent pas d'enrichissements aussi marqués qu'en Angleterre. Cependant, ces valeurs de TOC ne sont pas négligeables. Les *Schattwald beds* échantillonnés à Schlossgraben enregistrent même des valeurs de TOC de 7 % correspondant à un kérogène de type II. Les valeurs de T_{max} mesurées pour les sédiments des coupes autrichiennes indiquent une matière organique atteignant la base de la fenêtre à huile mais néanmoins immature thermiquement ($420 < T_{max} < 440$). La nature de la matière organique est relativement constante le long de l'enregistrement sédimentaire (Fig. IV-12).

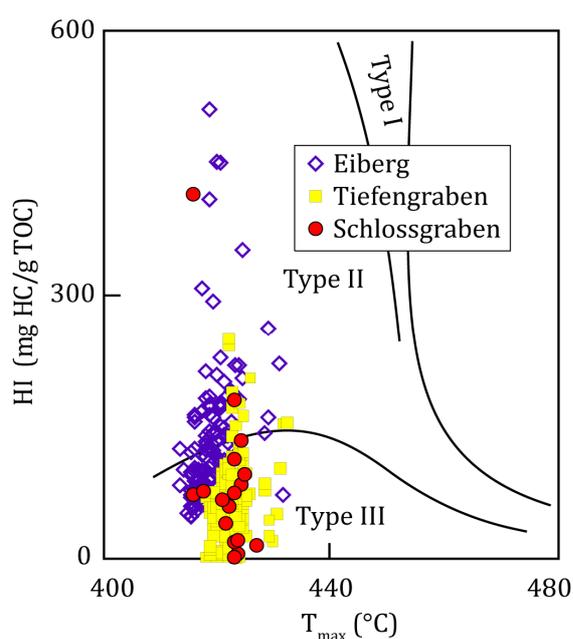


Fig. IV-17. Diagramme de van Krevelen modifié pour les échantillons des coupes de Eiberg, Schlossgraben et Tiefengraben.

La majorité de la coupe contient une MO de type III ou IV, seuls les *Schattwald beds* (cf. Fig. IV-7) contiennent dans certains bancs de la MO de type II. Cette MO de type III est constituée essentiellement de carbone résiduel, c'est-à-dire une matière organique oxydée. Nous n'appliquons pas ici le diagramme de Ricken car les conditions d'utilisation ne sont pas satisfaites. Cependant, la MO de Tiefengraben bien que non mûre thermiquement, est oxydée. Nous en déduisons des conditions de dépôts aérobies.

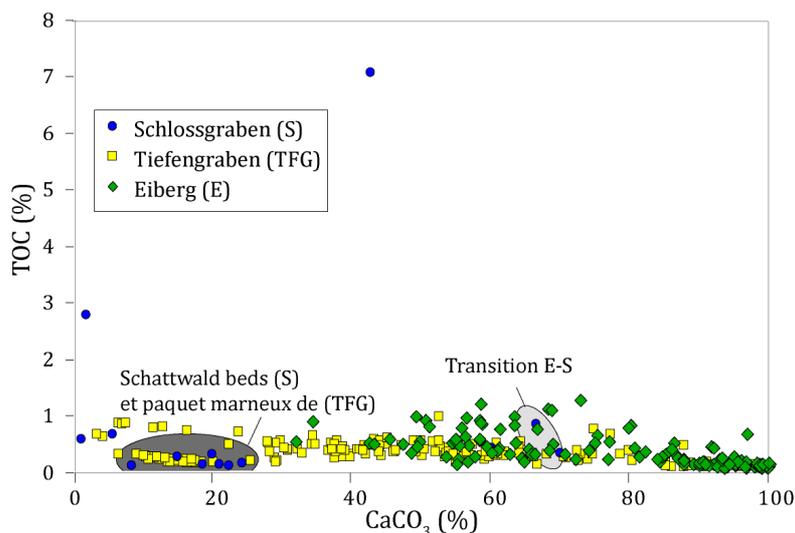


Fig. IV-18. Diagramme TOC vs. CaCO₃ pour les coupes autrichiennes

IV-6.1.2. Composition isotopique du carbone et de l’oxygène minéral.

Comme pour les coupes anglaises, ces données ont été réalisées par la plateforme de spectrométrie de masse du MNHN. Les compositions isotopiques sont très éparées (Fig. IV-14). Regroupées autour de 2 ‰ pour les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ et de -1 ‰ pour les valeurs du $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ le long du Eiberg Member, de fortes variations de la composition isotopique de l’oxygène minéral caractérisent le paquet marneux de Tiefengraben (entre -2 et -8 ‰) pour des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ entre -1 et -3 ‰. L’Hettangien de la coupe de Tiefengraben est marqué par un retour aux compositions isotopiques similaire à l’intervalle du Rhétien de la coupe d’Eiberg.

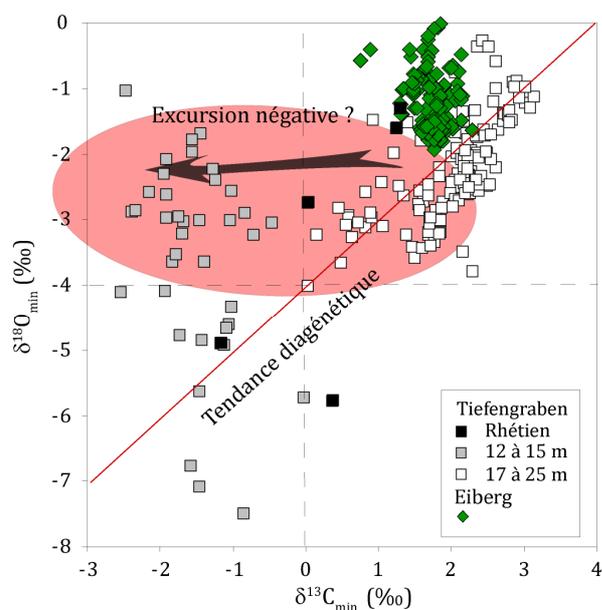


Fig. IV-19. Diagramme $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ pour les données isotopiques des coupes de Eiberg et Tiefengraben permettant de reconnaître les formations communes.

La corrélation positive globale observée pour la coupe de Tiefengraben (abstraction faite du banc marneux massif entre 12 et 15 m, Fig. IV-14) indique une probable altération diagénétique du signal. Les valeurs de la coupe de Eiberg reflètent par contraste un signal probablement plus proche des valeurs primaires.

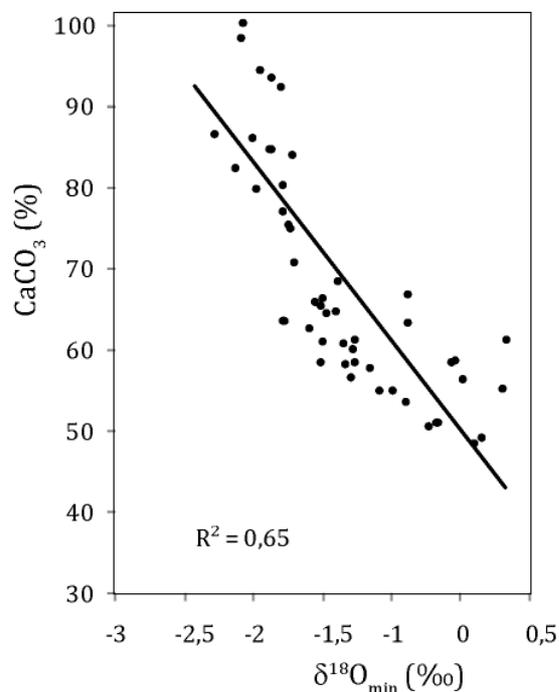


Fig. IV-20. Corrélation entre les valeurs du $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ et les teneurs en CaCO_3 pour la partie supérieure de la coupe de Eiberg (entre 40 et 45 m)

Comparativement à la tendance diagénétique globale, le banc marneux massif de Tiefengraben, correspond à des valeurs plus négatives du $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$. Il est à noter que cette excursion négative des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ correspond à celle des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ observée par Kürschner et collaborateurs (2007) dans cette même section. La seconde excursion négative des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ est observée dans la partie supérieure de la coupe de Tiefengraben (entre 17 et 25 m). Pour cette partie de la coupe, le risque d'altération des signaux isotopiques des carbonates par l'altération est potentiellement élevé ce qui pourrait avoir amplifié le signal de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$.

Cependant, il est à noter que les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ de la partie haute de la coupe de Eiberg (entre 40 et 45 m) indiquent une forte corrélation avec la teneur en CaCO_3 . Les sauts de signal peuvent donc sans doute s'expliquer en partie par une recristallisation partielle des carbonates présents.

Sur le log stratigraphique de la figure IV-21 sont présentés les principaux résultats obtenus pour les coupes autrichiennes : données Rock-Eval et composition isotopique du carbone et de l'oxygène minéral. Les principaux résultats de l'étude synécologique de Clémence et collaborateurs (Clémence et al. subm.) sont intégrés à la discussion suivante.

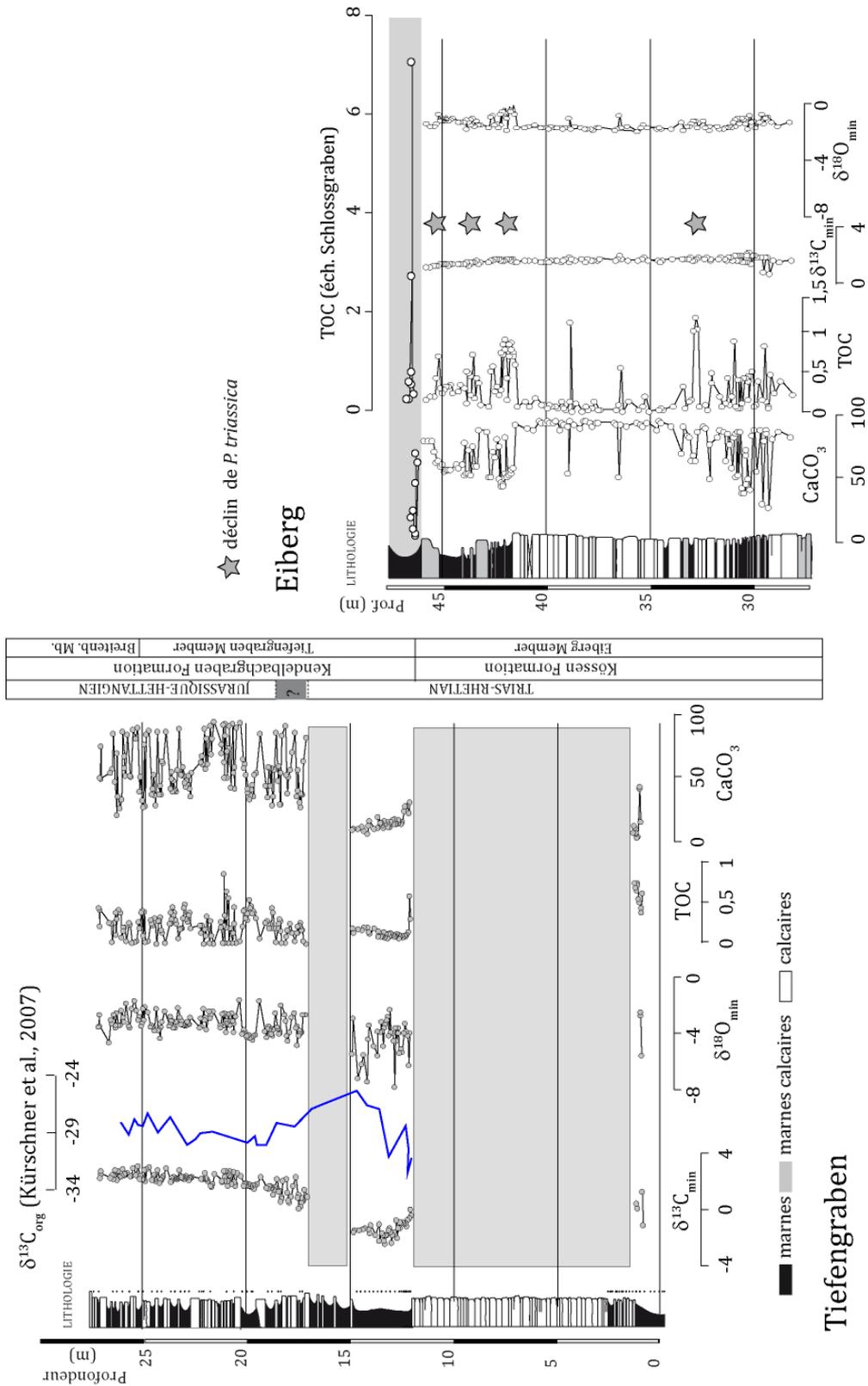


Fig. IV-21. Log stratigraphique contenant les résultats des analyses isotopiques du carbone et de l’oxygène minéral ainsi que les teneurs de TOC et de CaCO_3 des échantillons étudiés permettant de définir les degrés de teneur en oxygène du bassin.

IV-6.2. Les variations environnementales enregistrées dans les sédiments du bassin d'Eiberg

IV-6.2.1. L'état de pré-crise et sa perturbation

Au niveau de la coupe de Eiberg, les conditions sont définies comme étant de type « pré-crise ». les assemblages planctoniques sont diversifiés et abondants, dominés par *P. triassica* et les foraminifères benthiques témoignent de conditions oxygénées et de nutriments abondants (Clémence et al. subm.). Cependant, la fin du Trias est marquée par des diminutions successives de taille et d'abondance de *P. triassica*. Les successions d'assemblages de micro-organismes au sommet la coupe de Eiberg ont été interprétées comme une succession de refroidissements et/ou de réduction du pH et une baisse du degré de saturation de l'eau de mer vis-à-vis du CaCO_3 . Chaque phase de déclin de *P. triassica* est associée à une très légère accumulation de matière organique de type II. Entre ces phases de perturbation, des phases associées à un fonctionnement « normal » de la pompe biologique sont observées, toujours grâce aux assemblages de *P. triassica* et de foraminifères benthiques hyalins traduisant des conditions non stressantes au fond de la colonne d'eau (Clémence et al. subm.).

Ces évènements prennent place avant le minimum des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. Si une telle excursion négative existe dans les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$, et cela semble bien être le cas, nous ne l'avons pas échantillonné au niveau de la coupe d'Eiberg et rien n'indique que la très légère baisse des valeurs observées au sommet de la coupe d'Eiberg y corresponde. Cependant, les fortes modifications lithologiques et les perturbations diagénétiques ont pu localement modifier l'intensité de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$. Par conséquent, les perturbations pourraient représenter les premières phases de dérégulation de la production carbonatée, due aux premières pulses de la phase paroxystique du CAMP. Ces perturbations environnementales sont de plus rattachées aux variations du niveau marin, brutalement ressenties dans le bassin de Eiberg au vu des contrastes lithologiques marqués. C'est pourquoi nous proposons que ces perturbations soient le reflet de la baisse progressive du niveau marin qui perturbe le bassin par étapes successives. En effet, le bassin est alors entouré de zones peu profondes (formations lagunaires, par exemple) qui peuvent couper l'accès entre bassin et océan ouvert. Combiné à une variation des apports continentaux et de l'évaporation, cette isolation entraîne des variations de la salinité et accentuant les conséquences de la mise en place de la CAMP (baisse du degré de saturation notamment). Cela peut également entraîner un apport accru de matière organique continentale, qui est soit oxydée rapidement, soit lors de l'enfouissement de la coupe.

IV-6.2.2. La crise de la fin du Rhétien

Au niveau de la coupe de Tiefengraben, la fin du Rhétien est marquée par un milieu continuellement oxydé. Les *Schattwald beds* de Schlossgraben et la formation marneuse équivalente de Tiefengraben sont marqués par des teneuses de carbonates et de MO extrêmement basses. Ces formations correspondent à la première excursion négative des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. Une accumulation de MO est observée à la base des *Schattwald beds* mais celui-ci correspond à une accumulation de dérivées cuticulaires et donc de végétaux terrestres (Ruhl et al. 2009). Il n'est donc pas possible de l'interpréter comme un évènement d'anoxie du bassin.

A Tiefengraben, une absence de productivité carbonatée de surface associée à des eaux de fond saumâtres est observée, ainsi que des potentielles variations de température ou de salinité (Kürschner et al. 2007; Clémence et al. subm.). Une forte abondance des foraminifères agglutinés à morphologie très primitive (*Trochammina*) est également observée, soulignant les perturbations écologiques existantes dans le bassin jusqu'à la fin de l'excursion négative des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. Si la préservation des roches ne permet probablement pas une telle interprétation des signaux géochimiques, les assemblages de foraminifères observés, associés aux données palynologiques de Kürschner et collaborateurs (2007), rendent crédibles une telle hypothèse. Ces évènements correspondent donc probablement aux conséquences du volcanisme modélisé, amplifié par des conditions margino-littorale à Tiefengraben.

Cependant, la réduction drastique de producteur carbonatés primaires et de carbonate durant le déroulement de la première excursion négative des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ dépassent les prédictions du modèle. Cela souligne sans doute le rôle supplémentaire probablement joué par les sulfates et les aérosols dans le déroulement de la crise ou l'influence des conditions locales régnant dans le bassin d'Eiberg, déjà marqué par de nombreuses perturbations avant même la fin du Rhétien. Le bassin peut se retrouver complètement isolé pendant le minimum de niveau marin relatif, atteint à la fin du Rhétien. Cette isolement le rend plus à même de réagir brutalement au volcanisme, entraînant une crise importante de la production carbonatée. Cette hypothèse est confirmée par l'accumulation d'argilites silteuses dépourvues de carbonates et de matière organique. Cependant,

IV-6.2.3. La phase de récupération

Le passage au Jurassique semble marqué par la reprise de la sédimentation carbonatée. Les variations de teneur en carbonate semblent donc refléter les variations du niveau marin décrites précédemment. L'Hettangien inférieur est caractérisé, comme en Angleterre, par la deuxième excursion négative des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. Cependant, à l'inverse de la coupe de Doniford, aucune formation exceptionnellement riche en MO n'est observée. Il est à noter que les faibles valeurs de TOC correspondent à de la matière organique résiduelle, c'est-à-dire du carbone organique oxydé.

Cette oxydation est soit syn-sédimentaire, soit liée à l'enfouissement thermique. Cependant, les valeurs modérées de T_{max} indiquent un degré de maturité thermique peu élevé. Il est donc tout à fait possible de supposer que les quantités de MO produites lors de la seconde excursion négative des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ étaient importantes, mais que à l'inverse du Bristol Channel basin, les conditions régnant dans le bassin de Eiberg ne permettaient pas la préservation de la matière organique. Au vu des valeurs résiduelles, ces taux n'étaient néanmoins pas aussi importants qu'en Angleterre, dénotant donc des conditions locales différentes d'ouverture et de moindre stratification des eaux du bassin.

Conclusion : visions locales des perturbations du cycle du carbone de la limite Trias-Jurassique

Au niveau du bassin de Eiberg, la régression de la fin du Trias, en association avec le volcanisme de la CAMP, génère des perturbations notables dans la productivité primaire et le degré d'aérobie du bassin. De fortes perturbations des exports continentaux sont observées en association avec la baisse du niveau marin. L'excursion négative associée à la mise en place de la CAMP se traduit par une absence de production carbonatée, l'enfouissement local de grandes quantités de matière organique continentale et la présence de foraminifères benthiques opportunistes indiquant l'absence d'export de matière organique le long de la colonne d'eau. La période de récupération ne se traduit par aucun évènement observable au niveau des foraminifères benthiques ni même des nanofossiles calcaires qui semblent péniblement repeupler le bassin.

Au niveau du bassin de Doniford, la crise en-elle-même se déroule dans un milieu subaérien et l'enregistrement micropaléontologique ne peut fournir d'information. Cependant, les données géochimiques montrent que l'enregistrement de l'excursion négative des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ a bien lieu, mais en partie tronquée à cause du bas niveau marin. La période de récupération s'exprime d'une manière totalement différente de celle de l'Autriche, où aucune accumulation de matière organique notable n'existe. Cette accumulation de MO reflète une alternance de périodes de perturbation du contenu en oxygène et de la nature des producteurs primaires, (procaryote à paroi organique – anaérobie, phytoplancton calcaire, dysaérobie/aérobie) dans la chaîne alimentaire du Wessex basin. Cette alternance reflète des variations du degré de stratification et de ventilation des eaux. Les périodes d'aérobie sont reliées à une probable stagnation des eaux et à très fort export de matière organique qui asphyxie probablement le bassin tandis que les périodes plus aérobies sont caractérisées par une ventilation relative de la colonne d'eau et un export de matière organique permettant le développement de populations benthiques.

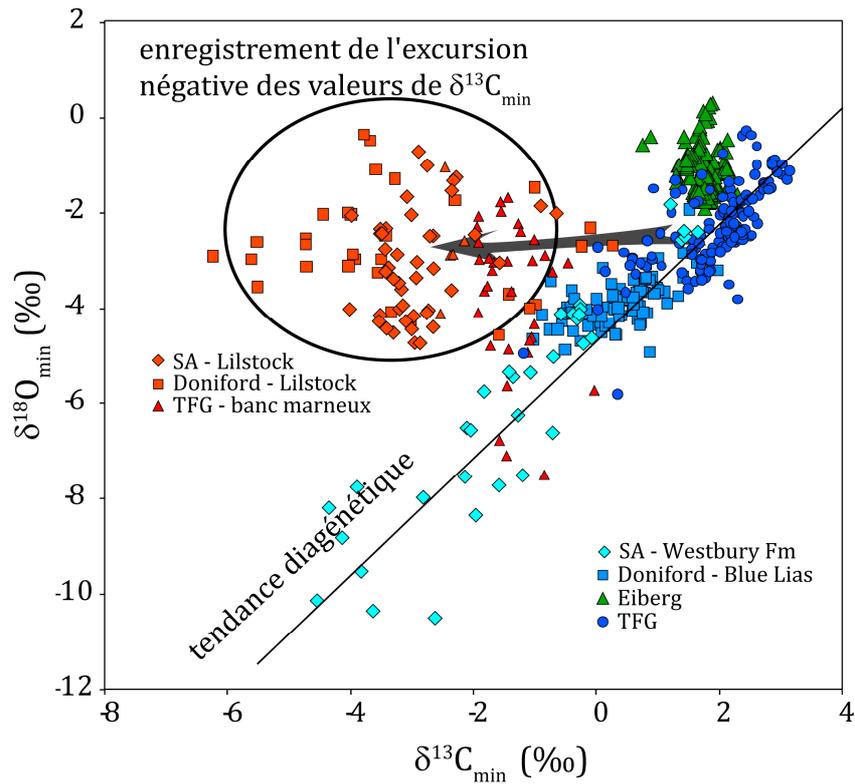


Fig. IV-22. Combinaison des données isotopique de l'oxygène et du carbone minéral pour les coupes d'Autriche et d'Angleterre.

En combinant l'ensemble des données isotopiques des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$, l'existence d'une excursion négative demeurant lisible malgré la diagenèse apparaît encore plus forte. Il existe donc une différence majeure entre les deux excursions négatives : celle de la fin du Rhétien apparaît bien enregistrée dans les carbonates et la matière organique, ainsi que suggéré par le modèle, tandis que celle du début de l'Hettangien n'est pas observée dans les carbonates.

Cette seconde excursion négative est étendue à l'échelle du bassin ouest-téthysien bien que les régimes de sédimentations soient très différents entre les bassins de Eiberg et du Wessex, une accumulation de matière organique étant observée au niveau du bassin du Wessex mais pas du bassin de Eiberg. Un facteur de contrôle existe donc sans doute pour ces excursions négatives mais sa nature n'a pas été identifiée.

Conclusion de la première partie

Un état transitoire du cycle du carbone marquant la transition entre la fin du Trias et le début du Jurassique est mis en évidence par l'analyse de la composition isotopique du carbone de la matière organique ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$). Une succession de deux excursions négatives des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ de part et d'autre de la limite TJ a été reconnue à l'échelle mondiale. L'étude de coupes calcaires en Hongrie et en Italie ainsi que la présente étude indiquent que la première de ces deux excursions est également présente dans le signal $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$, toujours visible malgré la diagenèse.

L'utilisation du modèle numérique GEOCLIM indique que pour expliquer l'excursion des compositions isotopiques du carbone de la fin du Trias, il est nécessaire de diminuer la composition isotopique de l'atmosphère. Nous proposons que le carbone léger provienne du manteau, émis dans l'atmosphère lors de la phase paroxystique de mise en place de la CAMP et/ou de la combustion de matière organique continentale. Ce dégazage s'est effectué sous forme de pulses extrêmement rapides, entraînant chacun une saturation en CO_2 de l'océan de surface et une baisse du degré de saturation de l'océan vis-à-vis du carbonate de calcium, générant une crise de la production carbonatée dans les mers épicontinentales. L'océan ne peut à court terme plus remplir son rôle de pompe physique et le système est saturé jusqu'à ce que la boucle altération continentale-précipitation de carbonate prenne le relais. Nous n'avons cependant pas pu prendre en compte les conséquences des émissions de SO_2 et de sulfates sur l'environnement qui interviennent à plusieurs niveaux (obscurcissement de l'atmosphère, pluies acides, augmentation de l'altération des carbonates).

L'excursion négative du début de l'Hettangien n'est observée que pour la composition isotopique du carbone organique. Le terme d'excursion est par ailleurs abusif car pour l'enregistrement sédimentaire en Angleterre, il semble que les valeurs négatives observées dans la composition isotopique du carbone organique durent en réalité plusieurs millions d'années. En Angleterre, les observations micropaléontologiques et les données géochimiques indiquent une succession de perturbations de la production primaire dans laquelle les producteurs primaires calcaires sont remplacés par des organismes procaryotes à paroi organiques et la matière organique produite s'accumule, constituant jusqu'à 12 % des roches étudiées. En Autriche, les données ne permettent pas de confirmer que la productivité a pu être favorisée durant l'Hettangien inférieur.

Les informations fournies par les isotopes du carbone ne sont donc pas suffisantes pour reconstituer l'ensemble des évènements de la période de transition Trias-Jurassique. Ils permettent néanmoins de mettre ces perturbations en évidence. En les couplant à d'autres traceurs, il devient possible de décrire et de mettre en évidence les phénomènes locaux affectant la colonne d'eau dans le bassin étudié.

Un autre paramètre important du cycle du carbone au cœur de cette discussion est le pH océanique, qui peut fournir des informations précieuses que nous n'avons pu obtenir sur les coupes de la limite TJ. Il est cependant au cœur de la deuxième partie de ce mémoire.

Bibliographie de la première partie

- Alvarez, L.W., Alvarez, W., Asaro, F. and Michel, H.V.** (1980). Extraterrestrial Cause for the Cretaceous-Tertiary Extinction. *Science* 208(4448): 1095-1108.
- Bambach, R., Knoll, A. and Wang, S.** (2004). Origination, extinction, and mass depletions of marine diversity. *Paleobiology* 30(4): 522-542.
- Beaumont, V.I., Jahnke, L.L. and Des Marais, D.J.** (2000). Nitrogen isotopic fractionation in the synthesis of photosynthetic pigments in *Rhodobacter capsulatus* and *Anabaena cylindrica*. *Organic Geochemistry* 31: 1075-1085.
- Beck, R.A., Burbank, D.W., Sercombe, W.J., Olson, T.L. and Khan, A.M.** (1995). Organic carbon exhumation and global warming during the early Himalayan collision. *Geology* 23(5): 387.
- Beerling, D. and Berner, R.** (2002). Biogeochemical constraints on the Triassic-Jurassic boundary carbon cycle event. *Global Biogeochemical Cycles* 16(3): 10.1029.
- Behar, F., Beaumont, V. and De B. Penteado, H.L.** (2001). Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP* 56(2): 111-134.
- Berner, R.A. and Beerling, D.J.** (2007). Volcanic degassing necessary to produce a CaCO₃ undersaturated ocean at the Triassic-Jurassic boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 244(1-4): 368-373.
- Bidigare, R.R., Fluegge, A., Freeman, K.H., Hanson, K.L., Hayes, J.M., Hollander, D., Jasper, J.P., King, L.L., Laws, E.A. and Milder, J.** (1997). Consistent fractionation of ¹³C in nature and in the laboratory: Growth-rate effects in some haptophyte algae *Global Biogeochemical Cycles* 11(2): 279-292.
- Bottrell, S. and Raiswell, R.** (1989). Primary versus diagenetic origin of Blue Lias rhythms (Dorset, UK): evidence from sulphur geochemistry. *Terra Nova* 1(5): 451-456.
- Brand, U. and Veizer, J.** (1981). Chemical diagenesis of a multicomponent system—II, Stable isotopes. *Journal of Sedimentary Petrology* 51: 987-998.
- Calmels, D., Gaillardet, J., Brenot, A. and France-Lanord, C.** (2007). Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives. *Geology* 35(11): 1003.
- Calvert, S.E., Nielsen, B. and Fontugne, M.R.** (1992). Evidence from nitrogen isotope ratios for enhanced productivity during formation of eastern Mediterranean sapropels.
- Cartigny, P.** (2005). Stable isotopes and the origin of diamond. *Elements* 1(2): 79.
- Cartigny, P.** (subm.). Mantle-related carbonados ? Geochemical evidence from diamonds from the Dachine komatiite (French Guiana). *Earth and Planetary Science Letters*.
- Cartigny, P.** (submitted). Mantle-related carbonados ? Geochemical evidence from diamonds from the Dachine komatiite (French Guiana). *Earth and Planetary Science Letters*.
- Catubig, N.R., Archer, D.E., Francois, R. and DeMenocal, P.** (1998). Global deep-sea burial rate of calcium carbonate during the last glacial maximum. *Paleocenography* 13(3): 298-310.
- Chenet, A.L., Fluteau, F. and Courtillot, V.** (2005). Modelling massive sulphate aerosol pollution, following the large 1783 Laki basaltic eruption. *Earth and Planetary Science Letters* 236(3-4): 721-731.

- Cirilli, S., Marzoli, A., Tanner, L., Bertrand, H., Buratti, N., Jourdan, F., Bellieni, G., Kontak, D. and Renne, P.R.** (2009). Latest Triassic onset of the Central Atlantic Magmatic Province (CAMP) volcanism in the Fundy Basin (Nova Scotia): New stratigraphic constraints. *Earth and Planetary Science Letters* 286(3-4): 514-525.
- Clémence, M.-E.** (2009). Analyse paléoécologique de la crise du Trias-Jurassique : Approche synécologique des nannofossiles calcaires et des foraminifères benthiques. Doctorat.
- Clémence, M.-E., Bartolini, A., Gardin, S., Paris, G., Beaumont, V. and Page, K.N.** (subm.). Early-Hettangian Benthic-planktonic coupling at Doniford (SW England): Implications for the renewal of the carbonate pelagic production in the aftermath of the end-Triassic crisis. *Geochem. Geophys. Geosyst.*
- Clémence, M.-E., Gardin, S., Bartolini, A., Paris, G., Beaumont, V. and Guex, J.** (subm.). Carbonate surface productivity decline at the end Triassic: Evidence from Austria *Eclogae Geologica Helvetica.*
- Cogné, J.P. and Humler, E.** (2004). Temporal variation of oceanic spreading and crustal production rates during the last 180 My. *Earth and Planetary Science Letters* 227(3-4): 427-439.
- Cohen, A. and Coe, A.** (2002). New geochemical evidence for the onset of volcanism in the Central Atlantic magmatic province and environmental change at the Triassic-Jurassic boundary. *Geology* 30(3): 267-270.
- Cohen, A.S. and Coe, A.L.** (2007). The impact of the Central Atlantic Magmatic Province on climate and on the Sr- and Os-isotope evolution of seawater. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 244(1-4): 374-390.
- Coplen, T.B., Brand, W.A., Gehre, M., Groning, M., Meijer, H.A.J., Toman, B. and Verkouteren, R.M.** (2006). New Guidelines for $\delta^{13}\text{C}$ Measurements. *Analytical Chemistry* 78(7): 2439-2441.
- Courtillot, V.** (1994). Mass extinctions in the last 300 million years: One impact and seven flood basalts? *Israel Journal of Earth Sciences* 43: 255-266.
- Courtillot, V., Besse, J., Vandamme, D., Montigny, R., Jaeger, J.-J. and Cappetta, H.** (1986). Deccan flood basalts at the Cretaceous/Tertiary boundary? *Earth and Planetary Science Letters* 80(3-4): 361-374.
- Courtillot, V., E. and Renne, P., R.** (2003). On the ages of flood basalts. *Compte Rendu Geoscience* 335: 113-140.
- Courtillot, V., Jaupart, C., Manighetti, I., Tapponnier, P. and Besse, J.** (1999). On causal links between flood basalts and continental breakup. *Earth and Planetary Science Letters* 166(3-4): 177-195.
- Cuvier, G.** (1825). Discours sur les révolutions de la surface du globe, et sur les changemens qu'elles ont produits dans le règne animal.
- Deines, P.** (2002). The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. *Earth-Science Reviews* 58(3-4): 247-278.
- Dessert, C., Dupré, B., François, L., M., Schott, J., Gaillardet, J., Chakrapani, G. and Bajpai, S.** (2001). Erosion of Deccan Traps determined by river geochemistry: impact on the global climate and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 188: 459-474.
- Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L.M. and Allègre, C.J.** (2003). Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology* 202(3-4): 257-273.
- Dickens, G., O'Neil, J., Rea, D. and Owen, R.** (1995). Dissociation of Oceanic Methane Hydrate as a Cause of the Carbon Isotope Excursion at the End of the Paleocene. *Paleoceanography* 10(6): 965-971.
- Donnadieu, Y., Goddérès, Y., Pierrehumbert, R., Dromart, G., Fluteau, F. and Jacob, R.** (2006). A GEOCLIM simulation of climatic and biogeochemical consequences of Pangea breakup. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 7(11).
- Donnadieu, Y., Goddérès, Y., Ramstein, G. and Meert, J.** (2004). A "snowball Earth" climate triggered by break up through changes in continental runoff. *Nature* 428: 303-306.

- Dunning, G.R. and Hodych, J.P.** (1990). U/Pb zircon and baddeleyite ages for the Palisades and Gettysburg sills of the northeastern United States; implications for the age of the Triassic/Jurassic boundary. *Geology* 18(8): 795-798.
- Durand, B. and Monin, J.C.** (1980). Elemental analysis of kerogens (C, H, O, IM, S, Fe). *Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. E. TECHNIP.
- Durand, B. and Nicaise, G.** (1980). Procedures for kerogen isolation. *Kerogen - Insoluble organic matter from sedimentary rocks*. B. Durand. Paris, Technip: 35-53.
- Einsele, G., Ricken, W., Seilacher, A., Einsele, G., Ricken, W. and Seilacher, A.** (1991). *Cycles and events in stratigraphy*, New York.
- Fluteau, F.** (2003). Earth dynamics and climate changes. *Comptes rendus-Géoscience* 335(1): 157-174.
- François, L.M., Walker, J.C.G. and Opdyke, B.N.** (1993). The history of global weathering and the chemical evolution of the ocean-atmosphere system. *Evolution of the Earth and Planets* 14: 143-159.
- Gaffin, S.** (1987). Ridge volume dependence on seafloor generation rate and inversion using long term sealevel change. *American Journal of Science* 287(6): 596.
- 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. *Chemical Geology* 159(1-4): 3-30.
- Galli, M.T., Jadoul, F., Bernasconi, S.M., Cirilli, S. and Weissert, H.** (2007). Stratigraphy and palaeoenvironmental analysis of the Triassic-Jurassic transition in the western Southern Alps (Northern Italy). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 244(1-4): 52-70.
- Galli, M.T., Jadoul, F., Bernasconi, S.M. and Weissert, H.** (2005). Anomalies in global carbon cycling and extinction at the Triassic/Jurassic boundary: evidence from a marine C-isotope record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 216(3-4): 203-214.
- Goddéris, Y. and Joachimski, M.M.** (2004). Global change in the Late Devonian: modelling the Frasnian-Famennian short-term carbon isotope excursions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 202(3-4): 309-329.
- Golebiowski, R.** (1990). The Alpine Kössen Formation, a key for European topmost Triassic correlations—a sequence and ecostratigraphic contribution to the Norian Rhaetian discussions. *Albertiana* 8: 25-35.
- Guex, J., Bartolini, A., Atudorei, V. and Taylor, D.** (2004). High-resolution ammonite and carbon isotope stratigraphy across the Triassic-Jurassic boundary at New York Canyon (Nevada). *Earth and Planetary Science Letters* 225(1-2): 29-41.
- Guidry, M.W. and MacKenzie, F.T.** (2000). Apatite weathering and the Phanerozoic phosphorus cycle. *Geology* 28: 631.
- Gwiazda, R.H. and Broecker, W.S.** (1994). The separate and combined effects of temperature, soil pCO₂ [sub 2], and organic acidity on silicate weathering in the soil environment: Formulation of a model and results. *Global Biogeochemical Cycles* 8(2).
- Hallam, A.** (1960). A sedimentary and faunal study of the Blue Lias of Dorset and Glamorgan. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*: 1-44.
- Hallam, A.** (1992). *Phanerozoic Sea-Level Changes*, Columbia University Press.
- Hallam, A. and Goodfellow, W.D.** (1990). Facies and geochemical evidence bearing on the end-Triassic disappearance of the Alpine reef ecosystem. *Historical Biology* 4: 131-138.
- Hallam, A. and Wignall, P.B.** (1997). *Mass Extinctions and Their Aftermath*, Oxford University Press, USA.
- Hallam, A. and Wignall, P.B.** (1999). Mass extinctions and sea-level changes. *Earth Science Reviews* 48(4): 217-250.
- Hautmann, M.** (2004). Effect of end-Triassic CO₂ maximum on carbonate sedimentation and marine mass extinction. *Facies* 50(2): 257-261.
- Hay, W.W.** (2008). Evolving ideas about the Cretaceous climate and ocean circulation. *Cretaceous Research* 29(5-6): 725-753.

- Hayes, J.M., Strauss, H. and Kaufman, A.J.** (1999). The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma. *Chemical Geology* 161(1-3): 103-125.
- Hesselbo, S., Robinson, S. and Surlyk, F.** (2004). Sea-level change and facies development across potential Triassic-Jurassic boundary horizons, SW Britain. *Journal of the Geological Society*, Geological Soc London. 161: 365-379.
- Hesselbo, S., Robinson, S., Surlyk, F. and Piasecki, S.** (2002). Terrestrial and marine extinction at the Triassic-Jurassic boundary synchronized with major carbon-cycle perturbation: A link to initiation of massive volcanism? *Geology* 30(3): 251-254.
- Hesselbo, S.P., McRoberts, C.A. and Pálffy, J.** (2007). Triassic-Jurassic boundary events: Problems, progress, possibilities. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 244(1-4): 1-10.
- Hodych, J.P. and Dunning, G.R.** (1992). Did the Manicouagan impact trigger end-of-Triassic mass extinction? *Geology* 20(1): 51-54.
- Hounslow, M.W., Posen, P.E. and Warrington, G.** (2004). Magnetostratigraphy and biostratigraphy of the Upper Triassic and lowermost Jurassic succession, St. Audrie's Bay, UK. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 213(3-4): 331-358.
- Hubbard, R. and Boulter, M.C.** (2000). Phytogeography and paleoecology in western Europe and eastern Greenland near the Triassic-Jurassic boundary, SEPM. 15: 120-131.
- Huynh, T.T. and Poulsen, C.J.** (2005). Rising atmospheric CO_2 as a possible trigger for the end-Triassic mass extinction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 217(3-4): 223-242.
- Knight, K.B., Nomade, S., Renne, P.R., Marzoli, A., Bertrand, H. and Youbi, N.** (2004). The Central Atlantic Magmatic Province at the Triassic-Jurassic boundary: paleomagnetic and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ evidence from Morocco for brief, episodic volcanism. *Earth and Planetary Science Letters* 228(1): 143-160.
- Krystyn, L., Bohm, F., Kurschner, W. and Delecat, S.** (2005). The Triassic-Jurassic boundary in the Northern Calcareous Alps. *Program, Abstracts and Field Guide. 5 th Field Workshop of IGCP 458 Project, 5-10 September 2005 (Tata and Hallein).*
- Kump, L. and Arthur, M.** (1999). Interpreting carbon-isotope excursions: carbonates and organic matter. *Chemical Geology* 161(1999): 181-198.
- Kürschner, W.M., Bonis, N.R. and Krystyn, L.** (2007). Carbon-isotope stratigraphy and palynostratigraphy of the Triassic-Jurassic transition in the Tiefengraben section -- Northern Calcareous Alps (Austria). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 244(1-4): 257-280.
- Lehmann, M.F., Bernasconi, S.M., Barbieri, A. and McKenzie, J.A.** (2002). Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(20): 3573-3584.
- Lieth, H.** (1984). Biomass pools and primary productivity of natural and managed ecosystem types in a global perspective [biosphere]. *Options Méditerranéennes (France).*
- Lockheart, M.J., Van Bergen, P.F. and Evershed, R.P.** (1997). Variations in the stable carbon isotope compositions of individual lipids from the leaves of modern angiosperms: implications for the study of higher land plant-derived sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry* 26(1-2): 137-153.
- Louvat, P. and Allègre, C.J.** (1997). Present denudation rates on the island of Réunion determined by river geochemistry: Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(17): 3645-3669.
- Lucas, S.G.** (1994). Triassic tetrapod extinctions and the compiled correlation effect. *Canadian Society of Petroleum Geologists. Memoir* 17: 869-875.
- Marzoli, A., Bertrand, H., Knight, K., Cirilli, S., Buratti, N., Verati, C., Nomade, S., Renne, P., Youbi, N. and Martini, R.** (2004). Synchrony of the Central Atlantic magmatic province and the Triassic-Jurassic boundary climatic and biotic crisis. *Geology* 32(11): 973-976.

- Marzoli, A., Renne, P., Piccirillo, E., Ernesto, M., Bellieni, G. and De Min, A.** (1999). Extensive 200-Million-Year-Old Continental Flood Basalts of the Central Atlantic Magmatic Province. *Science* 284(5414): 616-618.
- Maslin, M.A., Hall, M.A., Shackleton, N.J. and Thomas, E.** (1996). Calculating surface water pCO₂ from foraminiferal organic ¹³C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(24): 5089-5100.
- McElwain, J., Beerling, D. and Woodward, F.** (1999). Fossil Plants and Global Warming at the Triassic-Jurassic Boundary. *Science* 285(5432): 1386.
- McHone, J.G.** (2000). Non-plume magmatism and rifting during the opening of the central Atlantic Ocean. *Tectonophysics* 316(3-4): 287-296.
- McHone, J.G.** (2002). Volatile Emissions from Central Atlantic Magmatic Province basalts: mass assumptions and environmental consequences. *The Central Atlantic Magmatic Province: insights from fragments of Pangea.* . J. G. M. W. Hames, P. Renne, C. Ruppel. 136: 241-254.
- Milliman, J.D.** (1993). Production and Accumulation of Calcium Carbonate in the Ocean: Budget of a Nonsteady State (Paper 93GB02524). *Global Biogeochemical Cycles* 7(4): 927-957.
- Min, K., Mundil, R., Renne, P.R. and Ludwig, K.R.** (2000). A test for systematic errors in ⁴⁰Ar/³⁹Ar geochronology through comparison with U/Pb analysis of a 1.1-Ga rhyolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(1): 73-98.
- Minagawa, M. and Wada, E.** (1986). Nitrogen isotope ratios of red tide organisms in the East China Sea: A characterization of biological nitrogen fixation. *Marine Chemistry* 19(3): 245-259.
- Mook, W.G.** (1986). ¹³C in atmospheric CO₂. *Netherlands Journal of Sea Research* 20(2/3): 211-223.
- Morante, R. and Hallam, A.** (1996). Organic carbon isotopic record across the Triassic-Jurassic boundary in Austria and its bearing on the cause of the mass extinction. *Geology* 24(5): 391-394.
- Newell, N.D.** (1963). *Crises in the History of Life*, Freeman.
- Nomade, S., Knight, K., Beutel, E., Renne, P., Verati, C., Féraud, G., Marzoli, A., Youbi, N. and Bertrand, H.** (2007). Chronology of the Central Atlantic Magmatic Province: Implications for the Central Atlantic rifting processes and the Triassic-Jurassic biotic crisis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 244(1-4): 326-344.
- Oliva, P., Viers, J. and Dupré, B.** (2003). Chemical weathering in granitic environments. *Chemical Geology* 202(3-4): 225-256.
- Olsen, P., Koeberl, C., Huber, H., Montanari, A., Fowell, S., EtTouhami, M. and Kent, D.** (2002). Continental Triassic-Jurassic boundary in central Pangea: Recent progress and discussion of an Ir anomaly. *Geological Society of America, Special Paper* 356: 505-522.
- Olsen, P.E.** (1999). Enhanced: Giant Lava Flows, Mass Extinctions, and Mantle Plumes. *Science* 284(5414): 604-605.
- Olsen, P.E., Kent, D.V., Sues, H.D., Koeberl, C., Huber, H., Montanari, A., Rainforth, E.C., Fowell, S.J., Szajna, M.J. and Hartline, B.W.** (2002). Ascent of Dinosaurs Linked to an Iridium Anomaly at the Triassic-Jurassic Boundary. *Science* 296(5571): 1305-1307.
- Olsen, P.E., Shubin, N.H. and Anders, M.H.** (1987). New early Jurassic tetrapod assemblages constrain Triassic-Jurassic tetrapod extinction event. *Science* 237(4818): 1025-1029.
- Opdyke, B.N. and Wilkinson, B.H.** (1993). Carbonate mineral saturation state and cratonic limestone accumulation. *American Journal of Science* 293(3): 217.
- Orbigny, A.** (1842). Paléontologie française. Terrains jurassiques. 1. Céphalopodes. *Paris (D'Orbigny)*.
- Pagani, M., Freeman, K.H. and Arthur, M.A.** (1999). Late Miocene Atmospheric CO₂ Concentrations and the Expansion of C₄ Grasses. *Science* 285(5429): 876.
- Pálffy, J., Demeny, A., Haas, J., Carter, E.S., Gorog, A., Halasz, D., Oravecz-Scheffer, A., Hetenyi, M., Marton, E., Orchard, M.J., Ozsvart, P., Veto, I. and Zajzon, N.** (2007). Triassic-Jurassic boundary events inferred from integrated stratigraphy of the Csovar section, Hungary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 244(1-4): 11-33.

- Pálfy, J., Demeny, A., Haas, J., Hetenyi, M., Orchard, M. and Veto, I.** (2001). Carbon isotope anomaly and other geochemical changes at the Triassic-Jurassic boundary from a marine section in Hungary. *Geology* 29(11): 1047-1050.
- Pálfy, J., Mortensen, J.K., Carter, E.S., Smith, P.L., Friedman, R.M. and Tipper, H.W.** (2000). Timing the end-Triassic mass extinction: First on land, then in the sea? *Geology* 28(1): 39-42.
- Paris, G., Donnadiou, Y., Beaumont, V. and Bartolini, A.** (in prep). CAMP modeling. *Geology*.
- Peters, K.E., Sweeney, R.E. and Kaplan, I.R.** (1978). Correlation of carbon and nitrogen stable isotope ratios in sedimentary organic matter. *Limnology and Oceanography* 23(4): 598-604.
- Petsch, S.T. and Berner, R.A.** (1998). Coupling the geochemical cycles of C, P, Fe, and S; the effect on atmospheric O₂ and the isotopic records of carbon and sulfur. *American Journal of Science* 298(3): 246.
- Pitrat, C.W.** (1970). Phytoplankton and the late Paleozoic wave of extinction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 8: 49-55.
- Popp, B.N., Laws, E.A., Bidigare, R.R., Dore, J.E., Hanson, K.L. and Wakeham, S.G.** (1998). Effect of Phytoplankton Cell Geometry on Carbon Isotopic Fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(1): 69-77.
- Prévot, M. and McWilliams, M.** (1989). Paleomagnetic correlation of Newark Supergroup volcanics. *Geology* 17(11): 1007-1010.
- Quan, T.M., van de Schootbrugge, B., Field, M.P., Rosenthal, Y. and Falkowski, P.G.** (2008). Nitrogen isotope and trace metal analyses from the Mingolsheim core (Germany): Evidence for redox variations across the Triassic-Jurassic boundary. *Global Biogeochemical Cycles* 22(2).
- Raiswell, R.** (1987). Non-steady state microbiological diagenesis and the origin of concretions and nodular limestones. *Geological Society London Special Publications* 36(1): 41.
- Raiswell, R.** (1988). Chemical model for the origin of minor limestone-shale cycles by anaerobic methane oxidation. *Geology* 16(7): 641.
- Rau, G.H., Arthur, M.A. and Dean, W.E.** (1987). ¹⁵N/¹⁴N variations in Cretaceous Atlantic sedimentary sequences: implication for past changes in marine nitrogen biogeochemistry. *Earth and Planetary Science Letters* 82(3-4): 269-279.
- Raup, D.M. and Sepkoski, J.J.** (1982). Mass Extinctions in the Marine Fossil Record. *Science* 215(4539): 1501.
- Ricken, W.** (1993). *Sedimentation as a three-component system*. Berlin, Springer Verlag.
- Ricken, W.** (1996). Bedding rhythms and cyclic sequences as documented in organic carbon-carbonate patterns, Upper Cretaceous, Western Interior, US. *Sedimentary Geology* 102(1-2): 131-154.
- Ridgwell, A.J., Kennedy, M.J. and Caldeira, K.** (2003). Carbonate Deposition, Climate Stability, and Neoproterozoic Ice Ages. *Science* 302(5646): 859-862.
- Romanek, C.S., Grossman, E.L. and Morse, J.W.** (1992). Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(1): 419-430.
- Rowley, D.B.** (2002). Rate of plate creation and destruction: 180 Ma to present. *Bulletin of the Geological Society of America* 114(8): 927-933.
- Ruhl, M., Kürschner, W.M. and Krystyn, L.** (2009). Triassic-Jurassic organic carbon isotope stratigraphy of key sections in the western Tethys realm (Austria). *Earth and Planetary Science Letters* 281(3-4): 169-187.
- Ruhl, M., Kürschner, W.M. and Reichert, G.J.** (2009). *Global carbon cycle turnover at the Triassic-Jurassic boundary*. Goldschmidt, Davos.
- Sarmiento, J., Orr, J. C. and Siegenthaler, U.** (1992). A Perturbation Simulation of CO₂ Uptake in an Ocean General Circulation Model. *Journal of Geophysical Research* 97(C3): 3621-3645.

- Schaltegger, U., Guex, J., Bartolini, A., Schoene, B. and Ovtcharova, M.** (2007). Precise U–Pb age constraints for end-Triassic mass extinction, its correlation to volcanism and Hettangian post-extinction recovery. *Earth and Planetary Science Letters*.
- Schidlowski, M.** (2001). Carbon isotopes as biogeochemical recorders of life over 3.8 Ga of Earth history: evolution of a concept. *Precambrian Research* 106(1-2): 117-134.
- Schoene, B., Crowley, J.L., Condon, D.J., Schmitz, M.D. and Bowring, S.A.** (2006). Reassessing the uranium decay constants for geochronology using ID-TIMS U–Pb data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(2): 426-445.
- Schoene, B., Guex, J., Bartolini, A., Schaltegger, U., Blackburn, T., J. and Bowring, S., A.** (subm.). A correlation between the Triassic-Jurassic boundary mass extinction and flood basalt eruption at the 100 ka-level using ID-TIMS U/Pb zircon geochronology. *Geology*.
- Sephton, M.A., Amor, K., Franchi, I.A., Wignall, P.B., Newton, R. and Zonneveld, J.P.** (2002). Carbon and nitrogen isotope disturbances and an end-Norian (Late Triassic) extinction event. *Geology* 30(12): 1119-1122.
- Sepkoski, J.J.** (1981). A factor analytic description of the Phanerozoic marine fossil record. *Paleobiology* 7(1): 36-53.
- Sepkoski, J.J.** (1996). Patterns of Phanerozoic extinction: a perspective from global data bases. *Global events and event stratigraphy*. Springer, Berlin: 35–52.
- Simms, M.J.** (2003). Uniquely extensive seismite from the latest Triassic of the United Kingdom: Evidence for bolide impact? *Geology* 31(6): 557-560.
- Simms, M.J.** (2007). Uniquely extensive soft-sediment deformation in the Rhaetian of the UK: Evidence for earthquake or impact? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 244(1-4): 407-423.
- Spero, H.J., Bijma, J., Lea, D.W. and Bemis, B.E.** (1997). Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature* 390: 497-500.
- Tanner, L., Hubert, J., Coffey, B. and McInerney, D.** (2001). Stability of atmospheric CO₂ levels across the Triassic/Jurassic boundary. *Nature* 411(6838): 675-7.
- Tanner, L.H., Lucas, S.G. and Chapman, M.G.** (2004). Assessing the record and causes of Late Triassic extinctions. *Earth-Science Reviews* 65(1-2): 103-139.
- Tomasovych, A. and Siblik, M.** (2007). Evaluating compositional turnover of brachiopod communities during the end-Triassic mass extinction (Northern Calcareous Alps): Removal of dominant groups, recovery and community reassembly. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 244(1-4): 170-200.
- Uzdowski, E.** (1980). Sur quelques aspects physico-chimiques de la formation des carbonates naturels. . *Geochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches*. Y. Tardi.
- van de Schootbrugge, B., Payne, J.L., Tomasovych, A., Pross, J., Fiebig, J., Benbrahim, M., Föllmi, K.B. and Quan, T.M.** (2008). Carbon cycle perturbation and stabilization in the wake of the Triassic-Jurassic boundary mass-extinction event. *Geochemistry, Geophysics, and Geosystems* 9.
- van de Schootbrugge, B., Quan, T.M., Lindström, S., Püttmann, W., Heunisch, C., Pross, J., Fiebig, J., Petschick, R., Röhlings, H.G. and Richoz, S.** (2009). Floral changes across the Triassic/Jurassic boundary linked to flood basalt volcanism. *Nature Geoscience*.
- van de Schootbrugge, B., Tremolada, F., Rosenthal, Y., Bailey, T.R., Feist-Burkhardt, S., Brinkhuis, H., Pross, J., Kent, D.V. and Falkowski, P.G.** (2007). End-Triassic calcification crisis and blooms of organic-walled 'disaster species'. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 244(1-4): 126-141.
- Van Krevelen, D.W.** (1961). *Coal: typology-chemistry-physics-constitution*, Elsevier Amsterdam.
- Verati, C., Bertrand, H. and Féraud, G.** (2005). The farthest record of the Central Atlantic Magmatic Province into West Africa craton: Precise ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating and geochemistry of Taoudenni basin intrusives (northern Mali). *Earth and Planetary Science Letters* 235(1-2): 391-407.
- Wada, E., Kadonaga, T. and Matsuo, S.** (1975). ¹⁵N abundance in nitrogen of naturally occurring substances and global assessment of denitrification from isotopic viewpoint. *Geochemical Journal* 9: 139-148.

- Walker, L.J., Wilkinson, B.H. and Ivany, L.C.** (2002). Continental drift and Phanerozoic carbonate accumulation in shallow-shelf and deep-marine settings. *The Journal of Geology* 110(1): 75-87.
- Ward, P.D., Haggart, J.W., Carter, E.S., Wilbur, D.O., Tipper, H.W. and Evans, T.** (2001). Sudden Productivity Collapse Associated with the Triassic-Jurassic Boundary Mass Extinction. *Science* 292(5519): 1148-1151.
- Weedon, G.P.** (1986). Hemipelagic shelf sedimentation and climatic cycles: the basal Jurassic(Blue Lias) of South Britain. *Earth and Planetary Science Letters* 76(3-4): 321-335.
- Weedon, G.P.** (1999). Astronomical calibration of the Jurassic time-scale from cyclostratigraphy in British mudrock formations. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 357(1757): 1787-1813.
- Whiteside, J.H., Olsen, P.E., Kent, D.V., Fowell, S.J. and Et-Touhami, M.** (2007). Synchrony between the Central Atlantic magmatic province and the Triassic-Jurassic mass-extinction event? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 244(1-4): 345-367.
- Whittaker, A. and Green, G.W.** (1983). Geology of the country around Weston-super-Mare. Memoir for 1: 50, 00 geological sheet 279, New Series, with part of sheets 263 and 295, London: HMSO.
- Wignall, P.** (2001). Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth Science Reviews* 53(1-2): 1-33.
- Williford, K.H., Ward, P.D., Garrison, G.H. and Buick, R.** (2007). An extended organic carbon-isotope record across the Triassic-Jurassic boundary in the Queen Charlotte Islands, British Columbia, Canada. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 244(1-4): 290-296.
- Wilson, D.** (1990). *Geology of the South Wales coalfield*, Bernan Press (PA).
- Zhang, J., Quay, P.D. and Wilbur, D.O.** (1995). Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(1): 107-114.

Deuxième partie

pH océanique et
sédimentation carbonatée,
apport des isotopes du
bore :

Développement analytique
et étude d'une perturbation
du cycle du carbone à
l'échelle du million d'années

Introduction à la deuxième partie

L'utilisation des isotopes stables du carbone contenu dans les sédiments permet de mettre en évidence des perturbations du cycle du carbone à différentes échelles de temps. Au cours de la partie précédente, nous avons vu que dans des situations de perturbations intenses de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique, les producteurs calcaires pouvaient être fortement affectés. Cependant, si cette acidification se produit suffisamment lentement pour être compensée par l'altération continentale, les résultats de modélisation suggèrent que la production primaire comme la production carbonatée sont favorisées. Après avoir exploré les mécanismes sous-jacents aux deux excursions négatives de la limite Trias-Jurassique, nous allons désormais travailler sur l'excursion positive de la composition isotopique du carbone minéral du Jurassique Moyen (Bajocien).

Cette excursion positive a lieu à la base d'un hiatus majeur de la sédimentation carbonatée. Les producteurs carbonatés étant probablement sensibles, donc, aux variations d'acidité de l'océan, nous avons cherché à explorer les variations de pH au cours du Bajocien inférieur. Pour cela, d'autres isotopes stables, ceux du bore, constituent un outil privilégié.

Nous allons donc, au cours de cette deuxième partie thématique, détailler l'utilisation des isotopes du bore en tant que traceurs du paléo-pH ainsi que les difficultés sous-jacentes à cette méthode. Nous présenterons alors les développements analytiques réalisés durant cette thèse et, enfin, nos résultats sur la crise de la production carbonatée du Bajocien.

Chapitre V - Composition isotopique du bore
des carbonates et reconstruction du pH
océanique

Introduction : présentation de la théorie du paléopH-mètre océanique

La composition isotopique du bore permet de reconstruire la valeur du pH océanique dans lequel a cristallisé le carbonate. Cette introduction pose les bases théoriques de l'utilisation de ce traceur. Le bore est un élément à deux isotopes stables, ^{11}B et ^{10}B . Les abondances relatives sont de 80,18 % pour le ^{11}B et de 19,82 % pour le ^{10}B . Par conséquent, la masse molaire du bore est de 10,81 g.mol⁻¹. Dans le cas des isotopes du bore, la notation δ (en ‰) est la suivante (V-1):

$$\delta^{11}\text{B}_{\text{échantillon}} = \left(\frac{\left[\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right]_{\text{échantillon}}}{\left[\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right]_{\text{SRM 951}}} - 1 \right) * 1000 \quad (\text{V-1})$$

Le standard international du bore est un standard d'acide borique pur et certifié, le NBS SRM 951. Celui-ci est synthétisé à partir d'un borax du lac de Searles purifié (Californie) et son rapport est estimé à être 4,04362±0,00137 (Catanzaro et al. 1970). Un autre standard certifié existe, le NBS SRM 952, dont le rapport est de 0,053199±0,000032.

Le bore est présent sous deux formes en solution, acide borique et ion borate. Les deux isotopes s'intègrent différemment au sein de chaque espèce. L'association de la spéciation acido-basique et du fractionnement isotopique entraîne une variation de la composition isotopique de chaque espèce avec le pH de la solution. Par ailleurs, les propriétés d'adsorption du bore sur les surfaces entraînerait l'incorporation du borate seul dans les carbonates (Hemming and Hanson 1992). Cela fait donc de la composition isotopique du bore dans les carbonates ($\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$) un outil géochimique potentiel pour la reconstitution du pH océanique.

Les proportions relatives f_3 et f_4 de chaque espèce (respectivement acide borique et ion borate) sont calculées en fonction du pH et de la constante apparente de dissociation du bore dans l'eau de mer, pK_b^* (système V-2).

$$f_3 = \frac{[\text{B}(\text{OH})_3]}{B_T} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_b^*)}} \quad (\text{V-2a})$$

$$f_4 = \frac{[\text{B}(\text{OH})_4^-]}{B_T} = \frac{10^{(\text{pH} - \text{pK}_b^*)}}{1 + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_b^*)}} \quad (\text{V-2b})$$

Le rapport isotopique du bore dans l'océan ($R_{\text{eau de mer}}$) peut se calculer par bilan de masse en fonction des valeurs de ce rapport pour l'acide borique (R_3) et l'ion borate (R_4) ainsi que des fractions d'acide borique f_3 et d'ion borate f_4 .

$$R_{\text{eau de mer}} = R_3 f_3 + R_4 f_4 \quad (\text{V-3})$$

En introduisant α , le fractionnement isotopique entre acide borique et ion borate dans l'équation précédente (sachant que $R_3=R_4/\alpha$), on peut exprimer R_4 en fonction du seul $R_{\text{eau de mer}}$.

$$R_4 = \frac{\alpha R_{\text{eau de mer}} [1 + 10^{(\text{pH}-\text{pK}_b)}]}{1 + \alpha 10^{(\text{pH}-\text{pK}_b)}} \quad (\text{V-4})$$

Le pH océanique peut alors être relié à la composition isotopique de l'eau de mer ($\delta^{11}\text{B}_{\text{eau de mer}}$) et de l'ion borate, connaissant la valeur de la constante de dissociation du bore K_b dans l'eau de mer.

$$\delta^{11}\text{B}_4 = \frac{\alpha(\delta^{11}\text{B}_{\text{eau de mer}} + 10^3)[1 + 10^{(\text{pH}-\text{pK}_b)}]}{1 + \alpha 10^{(\text{pH}-\text{pK}_b)}} - 1000 \quad (\text{V-5})$$

Il est alors possible, si la valeur de $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ est bel et bien la valeur de $\delta^{11}\text{B}_4$, de remonter au pH de l'eau de mer dans laquelle le carbonate étudié a précipité (Hemming and Hanson 1992). Le pH peut être extrait de l'équation (V-3) à condition de connaître la composition isotopique en bore de l'eau de mer ($\delta^{11}\text{B}_{\text{eau de mer}}$).

$$\text{pH} = \text{pK}_b - \log \left[\frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{eau de mer}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}}{\alpha^{-1}\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{eau de mer}} + 10^3(\alpha^{-1} - 1)} \right] \quad (\text{V-6})$$

Ceci concerne la théorie du paléopH-mètre océanique. Nous allons présenter comment, historiquement, elle a été établie. Cependant, dans la littérature, les valeurs des constantes thermodynamiques ne sont pas homogènes. Nous discuterons donc la détermination de l'intensité du fractionnement isotopique (valeur de α) et de la spéciation acido-basique (valeur de pK_b^*) du bore en solution.

Une hypothèse forte de cette théorie est que seul le borate interagit avec la surface des carbonates, il nous faut donc étudier les mécanismes d'adsorption du bore à la surface des solides. En effet, même si ce genre d'étude n'existe pas pour les carbonates, des travaux ont été réalisés sur d'autres types de surface. L'approche utilisée pour les carbonates est indirecte et consiste en la détermination de la structure géométrique du bore dans les carbonates en supposant que celle-ci reflète la structure du bore incorporé, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ tétraédrique ou $\text{B}(\text{OH})_3$ trigonal. Il est en effet nécessaire de connaître l'intensité du fractionnement isotopique entre solide et solution pour savoir le $\delta^{11}\text{B}$ des carbonates est identique à la composition isotopique de l'ion borate. Les variations du fractionnement isotopique du bore selon les espèces laissent en effet présager de l'existence de fractionnements liés à la biologie (ou effets vitaux). Pour s'affranchir de ces effets vitaux, le paléopH-mètre est calibré en fonction de chaque organisme : nous présenterons alors les calibrations existantes et leurs limites.

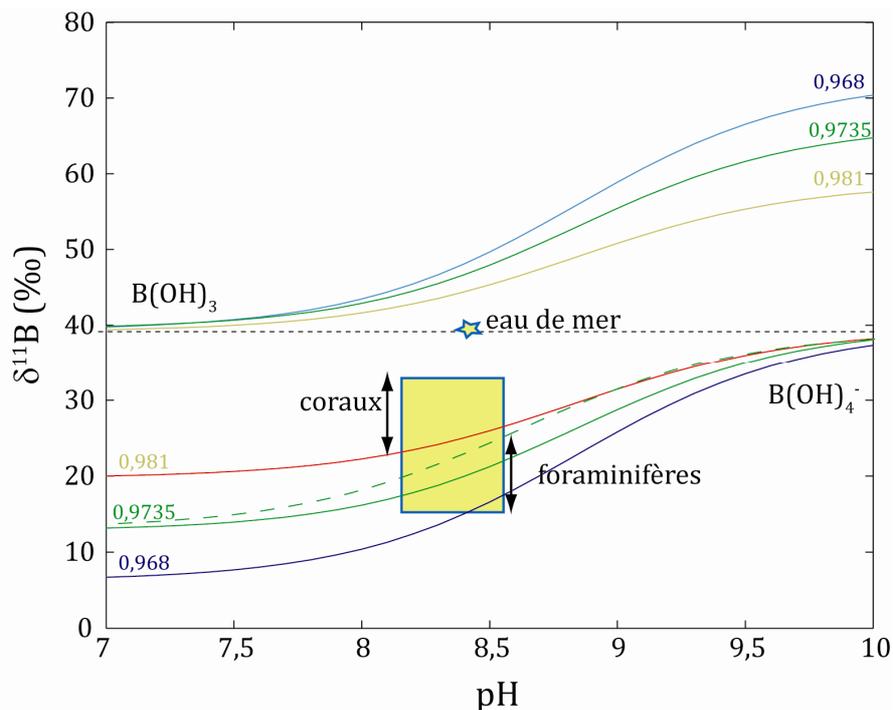
V-1. Mise en évidence du rôle du pH dans la composition isotopique du bore des carbonates

V-1.1. Composition isotopique des carbonates

Une étude systématique de la composition isotopique et de la teneur en bore de carbonates biogéniques actuels a été menée, indiquant des valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ des carbonates variant entre +13 ‰ et +32,2 ‰ (Vengosh et al. 1991). Vengosh et collaborateurs (1991a) ont également analysé des sédiments carbonatés et les valeurs des $\delta^{11}\text{B}$ mesurés révèlent une gamme s'étendant de +8,9 ‰ à +26,2 ‰ tandis que pour l'ensemble des carbonates analysés dans cette étude, les teneurs varient de 1 à 100 ppm. Une seconde étude publiée quasi-simultanément à la précédente révèle des concentrations similaires, de 4 à 75 ppm (Hemming and Hanson 1992). Cependant, les compositions isotopiques mesurées y sont bien plus resserrées, de +19,1 ‰ à +24,7 ‰ (coraux, aragonitiques entre 23 et 25 ‰, ooïdes aragonitiques, coquilles en calcite et calcite magnésienne resserrées autour de 21-23 ‰, coquille aragonitique de mollusque autour de 20 ‰).

V-1.2. Un enregistrement du pH de la solution ?

Comme nous l'avons vu en introduction, le pH de la solution mère du carbonate a été proposé comme facteur de contrôle du fractionnement isotopique du bore dans les carbonates (Hemming and Hanson, 1992 ; Fig. V-1). Cette théorie fait malheureusement l'impasse sur la large gamme de valeurs mesurées par Vengosh et collaborateurs (1991). Il faut cependant noter que plusieurs espèces mesurées par ces auteurs ont été étudiées depuis, révélant des valeurs plus proches de la gamme de Hemming et Hanson (1992), dont *G. rubber* et *G. sacculifer*. Il demeure que certains coraux auraient une composition isotopique en bore bien plus élevée que celle calculée pour les ions borates (autour de 30-32 ‰) et que, de manière générale, les coraux ont une composition isotopique plus élevée que les foraminifères.



FigV-1. Composition isotopique des espèces du bore en fonction du pH et de α . $\alpha=0,981$ (Kakihana et al. 1977), $\alpha=0,968$ (Palmer et al. 1987), $\alpha=0,9735$ (Klochko et al. 2006) pour un pK_b^* de 8,83 (Hemming and Hanson 1992). La courbe pointillée montre l'influence de la valeur de pK_b^* (Pagani et al. 2005) Une évaluation plus récente propose en effet une valeur de 8,6 pour l'eau de mer (Dickson and Goyet 1994).

La théorie du pH est en est en revanche partiellement confirmée par des expériences de précipitations de calcite et de culture de foraminifères et de coraux en milieux contrôlés à différents pH (Sanyal et al., 1996 ; 2000 ; 2001). Une relation est clairement observée entre valeur du $\delta^{11}\text{B}$ dans les carbonates et pH mesuré dans la solution.

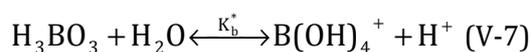
Sanyal et ses différents collaborateurs remarquent néanmoins un décalage systématique entre le pH théorique et le pH calculé à partir des valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ de leurs carbonates. Ce pH théorique, calculé à partir de l'équation (V-4), se base sur la valeur du coefficient α de fractionnement isotopique du bore en solution estimé à 0,981 (Kakihana and Kotaka 1977). Face à ce problème, Pagani et collaborateurs (2005) proposent une réévaluation du facteur de fractionnement α , que nous allons évoquer dans la section suivante. Néanmoins, la composition isotopique mesurée dans les coraux *Porites cylindrica* semble refléter la composition théorique du borate selon la valeur estimée en 1977 par Kakihana et Kotaka. Faut-il y voir un effet de la biologie ?

Nous allons dans un premier temps essayer de clarifier les problèmes des valeurs de la constante de dissociation et du facteur de fractionnement du bore en solution. Ceux-ci sont en effet les principaux facteurs de contrôle de la composition isotopique du bore en solution et, théoriquement, celle du bore des carbonates.

V-2. Contrôle théorique de la composition isotopique du bore des carbonates : fractionnement du bore en solution, discussion de la valeur du fractionnement isotopique et de la constante de dissociation.

V-2.1. Chimie du bore en solution aqueuse : la spéciation acido-basique.

Ainsi que nous l'avons vu au cours du chapitre I, le bore fait partie du système acido-basique de l'océan et représente 3,7 % de l'alcalinité océanique (96 % étant constitués par le carbone inorganique dissous). Le bore en solution, lorsqu'il est concentré à moins de 250 ppm, forme un couple acide faible/ base faible (acide borique H_3BO_3 et ion borate $B(OH)_4^-$). Lorsque la concentration dépasse 250 ppm, des formes polymérisées du bore existent dans la solution en plus du borate et de l'acide borique (eg. $BO_3O_3(OH)_4^-$, $BO_4O_5(OH)_4^-$ et $BO_4O_5(OH)_4^-$), d'autant plus représentées que le pH est bas. L'eau de mer, où la concentration en bore est d'environ 4,5 ppm, ne contient donc que deux espèces de bore, dont l'équilibre est décrit par l'équation (V-7).

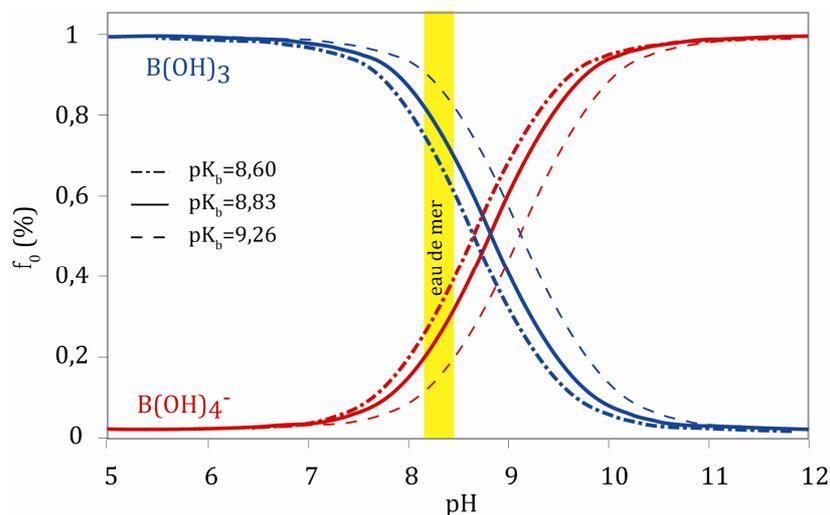


La constante apparente d'équilibre pK_b^* s'écrit selon l'équation (V-8).

$$pK_b^* = \frac{[B(OH)_4^-][H^+]}{[H_3BO_3]} \quad (V-8)$$

La valeur de cette constante d'équilibre dépend des conditions de pression, de température et de salinité, mais sa détermination est toujours l'objet d'un débat. A $P_0 = 1$ bar, dans l'eau pure à 5°C, $pK_b^* = 9,44$ (Stokes and Robinson 1959) contre 9,26 à 25°C. Différentes valeurs sont en revanche proposées pour l'eau de mer à 25°C ($S = 35$ mg/l), $pK_b^* = 8,83$ (Hershey et al. 1986) ou $pK_b^* = 8,60$ (Dickson 1990). Cependant, il existe différentes échelles de pH. Il est indispensable de travailler sur des échelles similaires pour passer d'une valeur de $\delta^{11}B$ à une valeur de pH. Dickson (1990) a estimé les valeurs de la constante de dissociation sur l'échelle dite « totale », très légèrement différente de l'échelle dite « sws » (ou échelle eau de mer). Ces deux échelles diffèrent d'environ 0,01 unité pH. Cependant, les valeurs de pH mesurées par Sanyal lors de ses expériences de précipitation ou de culture de foraminifères étaient mesurées sur une échelle dite « NBS », celle-ci étant décalée de +0,13 unités pH par rapport à l'échelle totale. Il est donc nécessaire de convertir les valeurs de Sanyal et collaborateurs de l'échelle NBS vers l'échelle sws.

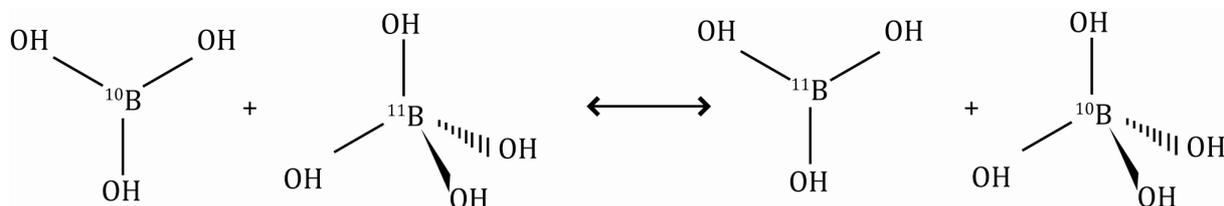
La répartition des deux espèces dans l'eau de mer en fonction du pH est illustrée dans la figure V-2. On remarquera que le pH de l'eau de mer et le pK_b^* du couple acide borique – ion borate sont proches, impliquant une variation importante de la proportion relative des deux espèces en cas de changement de pH de l'eau de mer. Cela souligne d'autant plus la nécessité de bien connaître cette valeur.



FigV-2. Spéciation du bore en fonction du pH autour du pH de l'eau de mer. L'influence du choix de la valeur de pK_b^* est particulièrement marquée dans les domaines de pH de l'eau de mer. En considérant une température de 25°C, le pK_b^* est de 9,26 pour l'eau pure et 8,6 pour une eau de mer synthétique (Dickson and Goyet, 1994) alors qu'il était originellement évalué à 8,83 (Hershey et al., 1986).

V-2.2. Le fractionnement entre les deux espèces du bore

Comme nous l'avons vu au chapitre II, la différence de masses entre deux isotopes entraîne l'existence d'un fractionnement à l'équilibre par rapport à un même site d'un réseau atomique. Dans l'eau de mer, les deux espèces du bore ont des géométries contrastées. L'acide borique est trigonal tandis que l'ion borate est tétraédrique (Fig. V-3).



FigV-3. Fractionnement isotopique du bore entre l'acide borique et l'ion borate.

Il existe une incorporation préférentielle du ^{11}B dans l'acide borique et du ^{10}B dans l'ion borate. L'équilibre de cette réaction donne accès à la valeur du fractionnement isotopique α entre les deux espèces (V-9). Le facteur α peut s'exprimer théoriquement comme le rapport entre le rapport des fonctions de partition de chaque isotope pour chaque espèce de bore.

$$\alpha_{\text{acide borique-borate}} = \frac{\left(\frac{[^{11}\text{B}]}{[^{10}\text{B}]} \right)_{\text{acide borique}}}{\left(\frac{[^{11}\text{B}]}{[^{10}\text{B}]} \right)_{\text{borate}}} = \frac{(s'/s)_{[\text{B}(\text{OH})_3]} \cdot f_3}{(s'/s)_{[\text{B}(\text{OH})_4^-]} \cdot f_4} \quad (\text{V-9})$$

Dans l'équation (V-5), $(s'/s)f$ représente le rapport des fonctions réduites de partition isotopiques de chaque espèce et f la fraction moléculaire de chaque espèce. Sous certaines conditions (Sanchez-Valle et al. 2005), il peut s'exprimer selon l'équation (V-10).

$$(s'/s).f = \prod_i \frac{u'_i \exp(-u'_i/2)/[1-\exp(-u'_i)]}{u_i \exp(-u_i/2)/[1-\exp(-u_i)]} \quad (\text{V-10})$$

Dans l'équation (V-6), i représente le mode de vibration moléculaire considéré, $u'=hcv'/kT$ et $u=hcv/kT$ avec h la constante de Planck, c la célérité de la lumière, v' et v les longueurs d'onde (en cm^{-1}) de l'isotope lourd et léger, respectivement (Sanchez-Valle et al. 2005). Comme résumé dans la table 1, il est possible d'estimer le facteur α de façon théorique ou de le déterminer expérimentalement.

V-2.3. Estimation du fractionnement en solution

V-2.3.1. Calculs théoriques et analyses vibrationnelles

Les calculs théoriques des fréquences de vibration peuvent se baser soit sur la modélisation du champ de force (Kakihana and Kotaka 1977) soit sur des calculs dits « *ab-initio* » (Oi 2000). Ces deux types d'analyse révèlent une disparité flagrante (Tab. V-1). Kakihana et Kotaka (1977) indiquent une valeur de α dépendant de la température (de 0,980 à 0,983 pour la gamme caractéristique de températures des eaux de surface, +5 °C à +30 °C). Sanchez-Valle et collaborateurs (2005) suggèrent que cette disparité est potentiellement liée aux approximations nécessaires au calcul *ab-initio*. Ils mesurent donc les fréquences de vibration des monomères de bore en solution par des techniques *in-situ*. Deux techniques sont employées, chacune sensible à des fréquences de vibration différentes (RAMAN et absorption infrarouge). Cependant, certains modes de vibration, non accessibles analytiquement, sont estimés par la modélisation du champ de force pour $\text{B}(\text{OH})_4^-$ et à partir de la littérature pour $\text{B}(\text{OH})_3$. La valeur proposée, 0,983, est cohérente avec celle de Kakihana et Kotaka (1977). A l'inverse, de nouveaux calculs *ab-initio*, prenant en compte l'environnement dans lequel se trouve le bore en milieu marin aboutissent à une valeur de 0,972 ($T=0^\circ\text{C}$) à 0,974 ($T=25^\circ\text{C}$; Liu and Tossell, 2005), variations inverses à celle de Kakihana et Kotaka (1977).

V-2.3.2. Mesure par spectrophotométrie

Plus récemment, le paramètre α a été calculé à partir de mesures de pH de haute précision (précision de 10^{-3}). En effet, il est possible à partir de mesures par spectrophotométrie d'obtenir les variations de pH entre deux solutions tamponnées identiquement et ne contenant chacune qu'un des deux isotopes et un indicateur coloré. La légère différence de pH est alors le reflet direct du coefficient de fractionnement (Byrne et al. 2006 ; Klochko et al. 2006). La valeur proposée, 0,9735, est cohérente avec celles proposés par Oi (2000) ou bien Liu et Tossell (2005).

Traitement	T (°C)	Référence	1/ α	α
Estimations basées sur les vibrations moléculaires				
Modélisation des champs de force	26,8	(Kakihana et al. 1977)	1,0194	0,9810
Spectres vibrationnels <i>in-situ</i>	26,8	(Sanchez-Valle et al. 2005)	1,0176	0,9827
Théorie moléculaire orbitale <i>ab-initio</i>	25	(Oi 2000; Oi and Yanase 2001)	1,026	0,9747
	25	(Liu and Tossell 2005)	1,0267	0,9740
Mesure du fractionnement en solution par absorbance				
Spectrophotométrie, eau pure	25	(Byrne et al. 2006 ; Klochko et al. 2006)	1,0285	0,9723
Spectrophotométrie, eau enrichie en KCl (0,6 mol.kg-1)	25	(Klochko et al. 2006)	1,025	0,9756
Spectrophotométrie, eau de mer artificielle	25		1,0272	0,9735

Table V-1. Valeurs publiées pour le coefficient de fractionnement α adapté de (Klochko et al. 2006).

Si nous continuerons d'indiquer dans les figures la valeur déterminé par Kakihana et Kotaka (1977), nous axerons notre discussion en considérant la valeur de fractionnement en solution déterminée par Klochko et collaborateurs (2006). D'une part, un certain nombre d'études indépendantes aboutissent au même résultat (Tab. V-1). D'autre part, leur méthode est la plus directe et la plus appropriée à notre étude. Quoi qu'il en soit, la valeur de α , bien que primordiale pour l'établissement du paléopH-mètre, n'est pas nécessairement la seule valeur de contrôle de la composition isotopique du bore des carbonates.

V-3. Interactions de surface : fractionnement bore-solide

Une question importante dans l'application du paléopH-mètre est de savoir sous quelle forme le bore interagit avec les sites de surface des carbonates et sous quelle forme il est incorporé dans ceux-ci. En effet, la spéciation acido-basique du bore en solution entraîne le changement de configuration géométrique dont nous avons déjà parlé. La question est de savoir si seul l'ion borate est incorporé dans les carbonates.

V-3.1. Incorporation et structure du bore dans le réseau cristallin des carbonates, contrôle de la composition isotopique des carbonates

Le bore fait partie des éléments traces présents dans les carbonates. A l'origine dans l'optique d'améliorer la compréhension du cycle océanique du bore, le comportement de cet élément vis-à-vis des carbonates a été étudié. Ces premières études ont révélé des concentrations en bore deux fois plus élevées dans l'aragonite que dans la calcite (Waskowiak 1962; Furst et al. 1976). L'incorporation du bore dans les carbonates est interprétée comme un mécanisme de coprécipitation, l'existence d'inclusions solides ou fluides ayant été écartée (Hemming and Hanson 1992; Sen et al. 1994).

Cette partie présente les études de la structure du bore dans les carbonates. Ces études ont été menées afin de savoir si, dans les carbonates, le bore est relié à de l'oxygène de façon trigonale (BO3) ou tétraédrique (BO4).

V-3.1.1. Interactions entre le bore et la surface des carbonates

Il n'existe pas d'études sur les interactions de surface entre carbonate et bore à l'échelle atomique. Des études structurales ont mis en évidence trois points importants.

- En 1995, Hemming et collaborateurs ont montré que le partitionnement du bore (soit le rapport des concentrations en bore entre le solide et la solution $[B]_{\text{solide}}/[B]_{\text{solution}}$) dans des carbonates synthétiques diminue quand la concentration en bore de la solution augmente. L'incorporation du bore dans les carbonates varie donc avec la concentration du bore en solution mais le fractionnement demeure constant (Hemming et al. 1995).
- Le bore ne s'incorpore pas indifféremment dans les carbonates, la concentration en bore est différente selon la face du cristal de calcite en croissance (Hemming et al. 1998).
- Enfin, la nature du carbonate de calcium (aragonite, calcite ou calcite magnésienne) n'a pas d'influence sur la composition isotopique en bore (Hemming et al., 2005).

V-3.1.2. Contrôle du $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ par le $\delta^{11}\text{B}$ du borate ?

Si la question des interactions entre site de surface et bore n'est pas étudiée, l'abondance relative de B03 et de B04 dans des carbonates synthétiques et biologiques est une manière indirecte de répondre à cette question. Pour Hemming et Hanson (1992), la faible gamme de composition isotopique observée, indépendante de la minéralogie, est superposable à celle de l'ion borate dans l'eau de mer (Fig. V-1). Le mécanisme d'incorporation serait l'adsorption du seul borate, chargé négativement, sur la surface du cristal en formation puis son incorporation sous forme trigonale, HBO_3^{2-} se substituant au groupement carbonate, les distances B-O et C-O étant similaires (0,137 et 0,128 nm, respectivement).

Les teneurs en B03 et B04 ont alors été mesurées par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) MAS (Magic Angle Spinning). Cette méthode est sensible à l'organisation atomique à proximité immédiate de l'atome concerné, ici le ^{11}B . Cette nouvelle approche montre que dans des carbonates, biogénique ou non, l'aragonite (corail ou synthétique) ne contiendrait que du B04 tandis que dans la calcite (synthétique ou calcite magnésienne biologique), 80-90 % du bore est en coordination trigonale (Sen et al. 1994). Les auteurs de cette étude RMN vont même plus loin, en montrant que la spéciation du bore évolue en même temps que l'habitus cristallographique du minéral. Si de l'aragonite corallienne est expérimentalement modifiée en calcite¹, le bore passe d'une coordinence (IV) à une coordinence essentiellement (III).

Malgré la similarité des compositions isotopiques, les teneurs en B03 et B04 seraient donc extrêmement différentes selon la structure minérale. Seul B04 serait adsorbé sur la surface du carbonate dans les deux cas et l'intégralité de ce bore adsorbé serait ensuite intégrée à la structure cristalline, avec cependant une altération de la configuration. Le changement de géométrie atomique nécessaire à l'incorporation du bore dans le réseau cristallin de la calcite lors de la coprécipitation expliquerait alors pourquoi celle-ci est plus pauvre en bore que son polymorphe aragonitique.

V-3.1.3. Contrôle du $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ par des variations du rapport B03/B04 ?

Vengosh et collaborateurs (1991a) observent une gamme très étendue de compositions isotopiques dans les carbonates. Ils concluent de cette gamme de valeurs que soit B03 et B04 sont intégrés en proportions variables, soit, comme Hemming et Hanson après eux (1992), que seul B04 est intégré mais que la gamme de pH auquel précipitent les carbonates est très

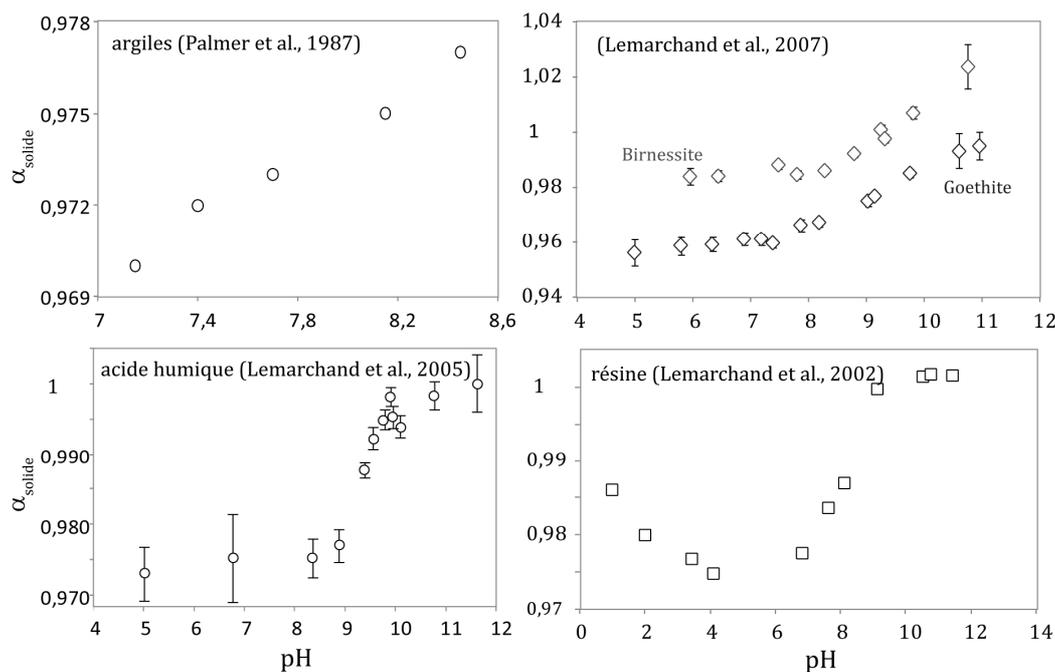
¹ Pour cela, les auteurs soumettent l'échantillon à une augmentation de température (chauffage à 450 °C puis 500°C pendant respectivement 2h et 20 mn).

variable. Dans les deux cas, cela contredit les deux études pour qui majoritairement BO3 est incorporé dans la calcite (Kitano et al. 1978; Sen et al. 1994).

Cependant, une étude RMN de 2009 de la structure du bore dans deux coraux aragonitiques (dont *Porites sp.*) et un foraminifère calcitique est venue à l'appui de l'hypothèse d'une incorporation de différentes quantités de BO3 et BO4 dans les carbonates (Klochko et al. 2009). Les auteurs de cette étude montrent que, pour leurs échantillons, calcite et aragonite contiennent des proportions similaires, soit 36-46 % de BO3 et 54-64 % de BO4, respectivement. La composition isotopique reflèterait donc la variation de répartition des deux espèces dans le carbonate. Le débat est donc nourri et il est difficile d'apporter une conclusion sur ce volet de l'outil paléo-pH : dépend-il de la biologie de l'organisme considéré, expliquant la large gamme de résultats présentée dans la littérature ? Seule une étude systématique pourrait actuellement y répondre.

V-3.2. Mise en évidence d'un fractionnement solution-solide

Les études de l'interaction bore-surface n'existent pas pour les carbonates mais ces interactions ont été documentées pour d'autres types de solides que nous présenterons à titre d'exemple. Ces mécanismes sont importants car ils participent aux fractionnements intervenant dans le cycle océanique du bore. Leur rôle dans le maintien de la composition isotopique du bore océanique (Partie 3) est essentiel. Pour éviter les confusions possibles entre le fractionnement en solution et le fractionnement solution-solide, nous appellerons α_{solide} le coefficient de fractionnement isotopique entre la solution et le solide (Fig. V-4). Ce coefficient est le bilan de la spéciation du bore en solution et de la spéciation du bore induite par les phénomènes de surface. Pour comprendre pourquoi le fractionnement induit par l'adsorption du bore varie avec le pH de la solution, il est nécessaire de se pencher sur la description des mécanismes d'adsorption du bore à l'échelle atomique.



FigV-4. Quelques exemples de la variation du fractionnement isotopique du bore lors de l'adsorption sur les surfaces: hydroxydes (Lemarchand et al. 2007), résine N-méthyl-D-glucamine (Lemarchand et al. 2002) et acides humiques (Lemarchand et al. 2005).

V-3.2.1. Fractionnement lié à l'adsorption sur les argiles

Dans le cas de la surface des argiles, le bore est supposé se fixer en formant des complexes avec l'aluminium de sites de surface au sein desquels le bore est en configuration tétraédrique. Ce faisant, il chasse les molécule HO^- et H_2O qui étaient en place (Palmer et al. 1987). A pH acide, le bore en solution est en configuration trigonale. Le changement de configuration géométrique induit une spéciation isotopique supplémentaire à la seule spéciation acido-basique.

L'intensité du fractionnement du bore sur les argiles, dans l'eau de mer (Palmer et al. 1987) ou en saumure (Xiao and Lan 2001) évolue avec le pH de la solution : α_{solide} augmente et peut devenir supérieur à 1 en saumure (Fig. V-6). Les expérience d'adsorption du bore sur des argiles ne révèlent pas de dépendance claire du fractionnement à la température (Palmer et al. 1987; Xiao and Lan 2001).

V-3.2.2. Fractionnement lié à l'adsorption sur les hydroxydes de fer ou de manganèse

Dans le cas des hydroxydes de fer ou de manganèse, chaque type d'hydroxyde présente différents sites de fixation (Lemarchand et al., 2007). Les travaux de Lemarchand et collaborateurs (2007) a pour objet l'étude à la fois la nature des complexes formés par le bore avec les sites de surface par analyse infrarouge DRIFT et le fractionnement α_{solide} . Les auteurs modélisent alors α_{solide} total en associant un fractionnement différent à chaque site, le résultat dépend du choix de la valeur du fractionnement en solution α .

V-3.2.3. Le cas des carbonates

La première description proposée pour les interactions entre bore et site de surface des carbonates est, pour BO_4 , une interaction électrostatique avec les sites chargés positivement de la surface des carbonates. Pour BO_3 , le mécanisme proposé est la formation d'un pont hydrogène avec le groupement CO_3^{2-} du carbonate de calcium (Ichikuni and Kikuchi 1972). Par la suite, des expériences de précipitations abiologiques de carbonates en milieu contrôlé confirment l'incorporation préférentielle de bore dans l'aragonite par rapport à la calcite, tout en précisant que l'aragonite inclut préférentiellement BO_4 et la calcite BO_3 (Kitano et al. 1978). Cette incorporation préférentielle de BO_4 dans l'aragonite explique pourquoi, étant donnée la gamme de valeurs de pH de précipitation des carbonates de calcium, le bore y coprécipite davantage que dans la calcite. Cette étude montre par ailleurs que la quantité de bore incorporée dans l'aragonite (calcite) diminue (augmente) lorsque la salinité de la solution augmente et que plus le bore est concentré dans la solution mère, plus le bore est concentré dans le carbonate qui en résulte.

V-4. Les calibrations dépendant de l'espèce

La disparité observée pour les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ mesurées dans les carbonate biogéniques synthétisés par différents organismes est regroupée sous le terme d'effets vitaux. Une partie de ces effets vitaux vient de la probable disparité structurale du bore dans les carbonates ainsi que les problèmes d'interactions entre le bore et la surface des carbonates. Les organismes agissent en effet sur le pH de leur micro-environnement (8,62 pour le foraminifère *G. sacculifer*, 9,5 pour certains coraux ; Vengosh et al., 1991a). Une solution pour s'affranchir de ces disparités est l'établissement d'équations du paléopH-mètre établies en fonction de l'espèce analysée.

V-4.1. Le problème des effets vitaux

La large gamme de valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ rencontrées pour un même pH semble impliquer une influence de la biologie tant sur les compositions isotopiques que les teneurs en bore, les gastropodes ayant des coquilles pauvres en bore (1-3 ppm) et les coraux contenant jusqu'à 100 ppm. La disparité des teneurs en bore peut être rattachée à la minéralogie, l'aragonite étant plus riche que la calcite à concentration en bore égale dans la solution (Hemming et al. 1995).

La communauté du bore a travaillé majoritairement sur des foraminifères symbiotiques, dont *Orbulina universa* et *Globigerinoides sacculifer*. Travailler sur une seule espèce semble permettre de s'affranchir du problème d'effet vital, le contrôle du micro-environnement par le foraminifère générant un décalage constant entre la courbe de pH théorique et celle mesurée (Zeebe et al. 2003). La table V-2 donne une idée des écarts selon les espèces, mais aussi selon les auteurs.

milieu de vie			Vengosh et al.	Hemming et al.	Gaillardet et Allègre	Hönisch et al.(1)	Lécuyer et al.	
porites			26,7-27,9	24,0-25,2	23,3	21,6-22,6		
brachiopodes	150 m						18,9-19,7	
brachiopodes	intertidal						17,2-17,5	
foraminifères			symbiotique		Sanyal et al.	Palmer et al.	Hönisch et al. (2)	Foster
<i>N. dutertrei</i>	oscille autour de la thermocline	oui						15,5 - 17
<i>G. bulloides</i>	couche mixte	non				19		
<i>G. sacculifer</i>	couche mixte(70 % thermocline (30 %)	oui	14,7-19,8	22,0-23,3	25,9	20,4 - 21,8	19,6 - 20,3	
<i>G. rubber</i>	couche mixte	non	20,3-20,8	14,2				
<i>O. universa</i>	couche mixte	oui		22,4		20,5		
<i>C. wuellerstorfi</i>	benthique	non		18,8-20,9		16,6-17,0	16,3	
<i>C. mundulus</i>	benthique	non					16,4	

Table V-2. Synthèse des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ (‰) mesurées pour quelques organismes modernes provenant de sédiments superficiels pour les foraminifères (Vengosh et al., 1991 ; Hemming and Hanson, 1992 ; Gaillardet and Allègre, 1995 ; Sanyal et al., 1995 ; 1997 ; Hönisch et al., 2003 (1) ; 2004 (2) ; Foster 2008).

Les données les plus dispersées sont observées pour *G. sacculifer* : une gamme de 12 ‰ est observée entre les différentes études. Cette diversité s'explique en partie par des effets de taille du test, la composition isotopique variant avec la fraction de taille retenue dans les sédiments superficiels (Hönisch and Hemming 2004).

V-4.2. Apport des analyses in-situ

La composition isotopique du bore des carbonates apparaît délicate à interpréter de manière certaine en termes de paléo-pH. Des profils de valeurs du $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ ont été réalisés le long d'une coupe du corail d'eau profonde *Lophelia pertusa* lors d'une étude *in-situ* par microsonde ionique. Il en ressort de grandes variations des valeurs du $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$, comprises entre 30 ‰ et 38 ‰ (Blamart et al. 2007). Cela semble discréditer au moins cette espèce pour les calculs de paléo-pH.

Une seconde étude à la microsonde a été réalisée sur le foraminifère symbiotique *Amphistegine lobifera*, cultivé en milieu contrôlé (Rollion-Bard and Erez in press). Cette étude confirme l'existence d'une relation entre la valeur moyenne du $\delta^{11}\text{B}$ de test de foraminifères cultivés et le pH de la solution de culture. Cependant, une grande dispersion existe pour les valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ selon les parties du test analysé pour un même pH et l'écart est noté $\Delta^{11}\text{B}$. Cette valeur varie de 12 ‰ à pH 7,9 à 7‰ pour un pH de 8,45. Cependant, pour chaque valeur de pH, la plus basse valeur de $\delta^{11}\text{B}$ mesurée donne bien accès au pH de la solution initiale (si $\alpha=0,9735$). La valeur basse de α est donc confirmée et les processus de calcification passent bel et bien par une hausse du pH local. L'analyse sur le test complet de l'organisme va donc moyenniser les valeurs des différentes vacuoles. A l'inverse, il apparaît une relation entre $\Delta^{11}\text{B}$ et le pH de la solution initiale, qui ne dépend ni de la composition isotopique de la solution ni de la valeur de α .

V-4.3. Calibrations pH- $\delta^{11}\text{B}$

Face à ces difficultés, des courbes de calibration ont été établies pour différentes espèces. Aux effets vitaux déjà évoqués, il faut ajouter des associations photosymbiotiques modifiant localement le pH (Hönisch et al. 2003; Hönisch et al. 2004).

V-4.3.1. Calibration de *O. universa*

La première calibration de la relation entre valeurs du pH du $\delta^{11}\text{B}$ de tests de foraminifères a été réalisée sur *O. universa* (Sanyal et al. 1996), foraminifères photosymbiotiques. Les organismes sont prélevés en mer et 80 % de leur développement se fait en milieu contrôlé (Fig. V-5.B). Cette étude confirme la relation entre pH et valeur du $\delta^{11}\text{B}$ des carbonates.

Hönisch et collaborateurs (2003) ont mis en évidence l'influence de la luminosité sur la valeur du $\delta^{11}\text{B}$ mesuré dans le test de *O. universa*. En condition contrôlée de faible luminosité pour un pH donné, la valeur du $\delta^{11}\text{B}$ mesuré est plus basse. Supposant que la courbe de calibration correcte est une translation de la courbe de fractionnement basé sur la valeur de α de Kakihana et Kotaka (1977) qui passe par le point A (Fig. V-2), les auteurs de l'étude supposent que la valeur du pH au niveau du site de calcification a été diminuée du fait de la plus faible activité

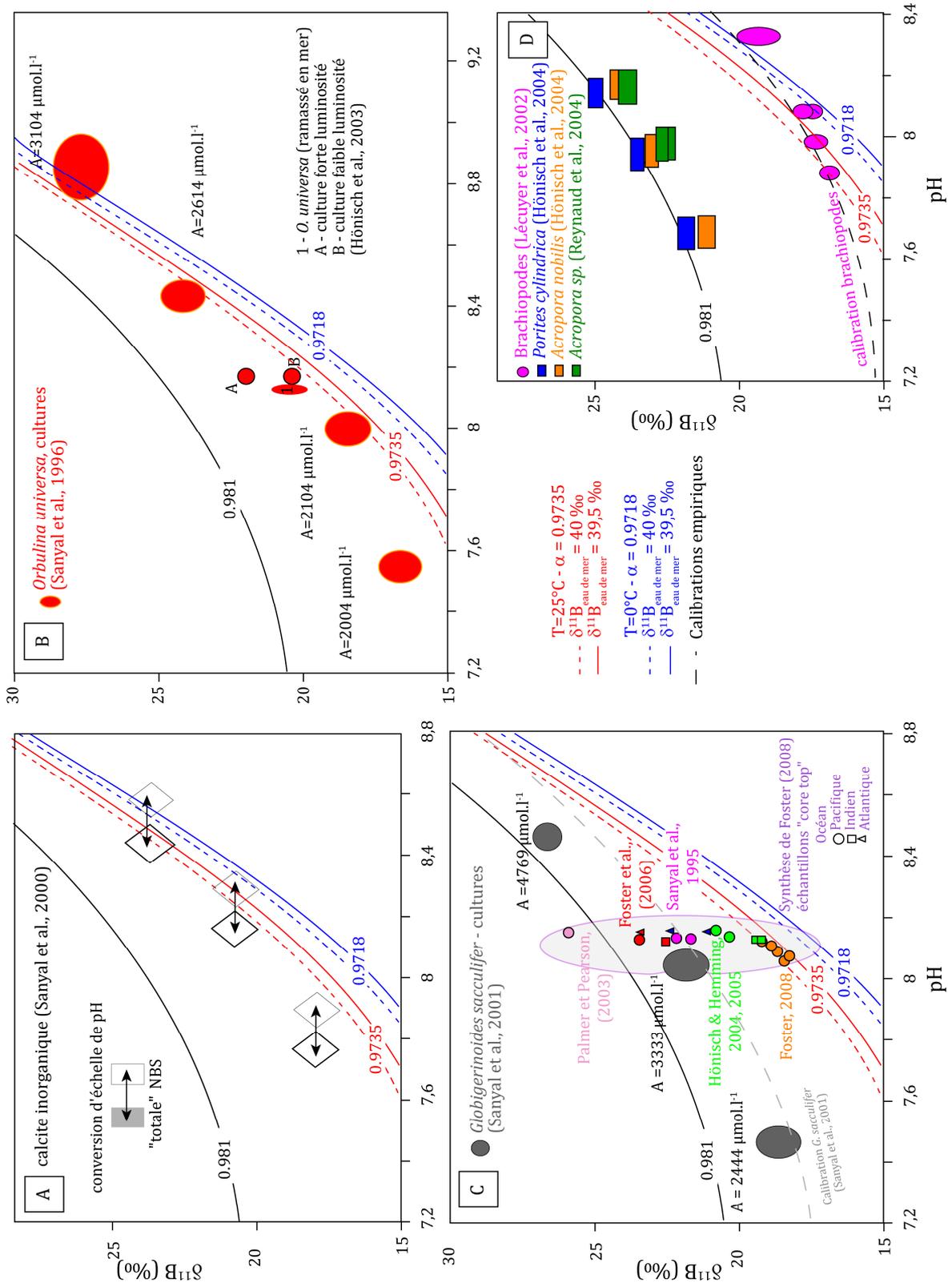
photosynthétique des symbiotes. Les valeurs sont néanmoins décalées par rapport à celles de Sanyal et collaborateurs (1996).

Comment expliquer ces écarts ? l'alcalinité semble jouer car on note une différence notable de l'alcalinité de culture. Par rapport à celle de l'eau de mer. L'alcalinité de l'eau de mer actuelle est d'environ 2300 $\mu\text{mol/l}^{-1}$. Celle de l'eau de mer synthétique de Hönisch et collaborateurs (environ 3150 $\mu\text{mol/l}^{-1}$) est nettement plus élevée que celle de Sanyal et collaborateurs (de 2000 à 3100 $\mu\text{mol/l}^{-1}$). On peut supposer une modification de la force ionique et donc un effet sur le K_a et/ou la valeur du pH mesuré, écartant les données de la théorie. Or, les valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ mesurés dans les tests de foraminifères cultivés par Sanyal et collaborateurs à une alcalinité proche de l'eau de mer (1996) ou prélevés dans l'océan (Hönisch et al. 2003) semblent s'aligner sur la courbe prédite par le coefficient de fractionnement 0,9735 (Pagani et al. 2005; Klochko et al. 2006).

V-4.3.2. Calibration de *G. sacculifer*

Les tests de ces foraminifères symbiotiques présentent des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ plus élevées que *O. universa*, qu'il s'agisse d'échantillons de culture ou prélevés en « core-top », ie. dans les sédiments superficiels (Fig. V-5.C). Les individus, prélevés en mer, sont cultivés dans une eau de mer artificielle où la concentration en bore est de 50 ppm (Sanyal et al. 2001). Une calibration empirique a donc été proposée par Sanyal et collaborateurs (2001), les valeurs mesurées apparaissant décalées par rapport au fractionnement du borate en solution. L'une des raisons des dispersions des cultures de Sanyal pourrait donc être soit l'alcalinité (les valeurs de l'alcalinité A sont reportées sur la figure V-5.C), soit la concentration en bore de la solution, soit encore l'existence d'un effet vital. Hemming et collaborateurs (1995) ont montré que la concentration en bore de la solution n'influe pas sur la composition isotopique de carbonates synthétiques. Une autre raison possible de la dispersion des données pourraient être la calcification successive des chambres du test, la courbe moyenne étant en effet similaire à celle proposée pour *Amphistegine lobifera* (Rollion-Bard and Erez in press). De plus, les mesures des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ de Sanyal et collaborateurs (2001) sont réalisées par thermo-ionisation négative, méthode qui est affectée par le rapport B/Ca de l'échantillon analysé (Hönisch et al. 2009).

FigV-5. (p. 171) Les effets vitaux et les calibrations, courbes de calibrations pH- $\delta^{11}\text{B}$ en fonction des valeurs du facteur α proposées par (Kakihana et al. 1977) et (Klochko et al. 2006), soit respectivement 0,981 et 0,9735 et pour un pK_b^* de 8,60. (A) – calcite synthétique (Sanyal et al., 2000). A titre d'exemple, nous avons reporté le problème des conversions d'échelles de pH pour cet exemple. (B) *O. universa*, calibrations et échantillons naturels (Sanyal et al. 1996; Hönisch et al. 2003). (D) *G. sacculifer*, culture (rectangle gris) et échantillons « core-top » (Sanyal et al. 1995; Palmer and Pearson 2003; Hönisch and Hemming 2004; Hönisch and Hemming 2005; Foster et al. 2006; Foster 2008). (D) – Coraux (Hönisch et al. 2004; Reynaud et al. 2004) et brachiopodes (Lécuyer et al., 2002). A l'exception de la synthèse de Foster (2008), les pH indiqués sont les pH mesurés (et non pas estimés).



Il faudrait donc ajuster la calibration empirique à l'organisme et l'équation du paleo-pH est alors l'équation (V-11).

$$\text{pH} = \text{pK}_b^* - \log \left[\frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{carb}} - a}{\alpha_2 \cdot (\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}} - a) - \delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} + 10^3(\alpha_2 - 1)} \right] \quad (\text{V-11})$$

Dans ce cas, la valeur de α est de 0,981. Le facteur a est un facteur de calibration dépendant de l'espèce. Cependant, ils 'avère qu'il est aussi dépendant du laboratoire d'analyse. (soit -3.1 ‰ dans le cas du Triton ThermoScientific du Lamont, -4,1 ‰ pour le NBS instrument du SUNY Stony Brook). Nous reviendrons sur ce problème instrumental au chapitre VI.

Hönisch et Hemming (2004) proposent une succession de correction permettant selon eux de pouvoir utiliser la calibration de Sanyal une fois déterminée la valeur du facteur de correction a . Le bilan réalisé par Foster (2008) souligne la diversité des valeurs mesurées. Cependant, l'auteur note que les valeurs sont reportées en fonction d'un pH calculé, et non mesuré, les valeurs de pK_b^* et de α pouvant varier d'un auteur à l'autre ainsi que nous l'avons vu.

V-4.3.3. Coraux et brachiopodes

L'utilisation de deux genres différents de coraux sclératiniaires, *Porites* ou *Acropora*, a été validée pour la reconstruction du pH de l'eau mer. Celui-ci apparaît comme le principal facteur de contrôle des valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ de l'exosquelette de ces coraux (Hönisch et al. 2004). L'alcalinité des solutions dans lesquelles ont été cultivés les coraux est, quant à elle, d'environ 2100 $\mu\text{mol/l}^{-1}$ (Hönisch et al. 2004). Les coraux semblent suivre une tendance similaire (Fig. V-5.D) à celle calculée pour la composition isotopique du borate prenant en compte le fractionnement α e Kakihana et Kotaka (1977). L'équation du paléo-pH est alors l'équation (V-11) mais la valeur du facteur a est différente et dépend de l'organisme étudié.

Les brachiopodes, quant à eux, présentent une gamme de composition isotopique bien plus basse (Lécuyer et al. 2002) et cohérente au premier ordre avec la valeur de α de Klochko et collaborateurs (2006). Une équation de paléo-pH a été établie par Lécuyer et collaborateurs (2002).

$$\text{pH} = 8.9 - \log \left[0.023 / \left(\frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}} + 1000}{\delta^{11}\text{B}_{\text{eau de mer}} + 1000} - 0.976 \right) - 1 \right] \quad (\text{V-12})$$

V-5. Conclusion

On note donc deux grandes catégories de carbonates : foraminifères et carbonate synthétique d'un côté et coraux de l'autre. Le premier groupe, au niveau des compositions isotopiques, semble en accord avec la théorie de Hemming et Hanson (1992) et la valeur de α de Klochko et collaborateurs (2006). Deux nuances cependant à cette conclusion. La première est que cette concordance avec la théorie n'apparaît valable qu'à une certaine gamme de pH de la solution, à savoir 7,9 – 8,6. A pH plus acide, le fractionnement est moins important que prévu par la théorie et inversement. Seconde limitation, ce n'est le cas que pour *O. universa* et non pour *G. sacculifer*. Des difficultés analytiques spécifiques à ce foraminifère et la variation de sa position dans la colonne d'eau au fil de sa vie compliquent l'interprétation de la valeur de $\delta^{11}\text{B}$ de son test en termes de pH.

Dans cette même gamme de pH, les coraux étudiés par Hönisch et collaborateurs offrent une relation $\delta^{11}\text{B}$ -pH cohérente avec la théorie de Hemming et Hanson (1992) et la valeur de α de Kakihana et Kotaka (1977). Cependant la valeur de α pour l'eau de mer est unique. Les coraux étant des organismes pluricellulaires, il ne serait pas choquant de supposer des interactions plus complexes entre la surface de leur exosquelette et le bore de l'eau de mer. Le fractionnement total, tout comme pour les acides humiques, peut présenter une allure similaire à celle du bore en solution sans pour autant y être assimilable. L'interaction entre les sites de surfaces et le bore de l'eau de mer serait donc dirigé par un fractionnement différent de celui du fractionnement en solution. Mais cela ne semble pas être le cas pour les brachiopodes. Il manque donc une étude claire de l'interaction entre bore et site de surface, ou, peut-être plus simple à mettre en œuvre, une étude de la variation du rapport $[\text{B}]_{\text{solide}}/[\text{B}]_{\text{solution}}$ avec le pH, qui permettrait de préciser si BO_3 interagit avec la surface du carbonate puis y est incorporé.

Des droites de calibration dépendant des espèces analysées permettent de s'affranchir de la compréhension des mécanismes d'incorporation du bore dans les carbonates, mais ce point demeure méconnu. Les difficultés de calibration empirique sont loin d'être résolues mais il demeure que la composition isotopique du bore des carbonates dépend du pH de la solution dans laquelle il précipite et il est possible de reconstruire des variations relatives du pH océanique.

Cependant, la possible existence de biais analytiques rend difficiles l'évaluation tant d'un éventuel effet vital que de la valeur du facteur de fractionnement entre solution et carbonates à partir des mesures de $\delta^{11}\text{B}$. Nous allons donc nous pencher maintenant sur l'aspect analytique du bore et le développement de l'injection directe pour l'analyse par MC-ICP-MS.

Chapitre VI - Mesure isotopique du bore développement de l'injection directe

Introduction

Le bore est un élément dont les caractéristiques atomiques entraînent l'existence de nombreuses difficultés analytiques lors de la détermination de sa composition isotopique.

C'est un élément léger. L'analyse de la composition isotopique du bore induit donc un fractionnement instrumental important. Ne possédant que les deux isotopes ^{10}B et ^{11}B , il n'est pas possible d'effectuer de correction interne pour s'affranchir de ces biais instrumentaux.

C'est un élément avec une forte capacité d'adsorption, l'effet mémoire induit empêche l'utilisation des systèmes d'injection traditionnels. C'est pour cela que nous avons travaillé sur l'utilisation d'une nouvelle méthode d'injection de l'échantillon, présentant une surface de contact amoindrie entre l'échantillon introduit et le système d'introduction. Le travail réalisé dans cette étude sur la composition isotopique du bore s'est fait sur spectromètre de masse à injection plasma.

De grandes disparités des résultats de mesure de la composition isotopique du bore d'échantillons naturels ont été observées lors d'un premier exercice de comparaison inter-laboratoires (Gonfiantini et al. 2003). Dans cette étude, ce sont en particulier les carbonates dont les résultats présentent la plus grande disparité (valeurs mesurées entre -5 et +20 ‰ pour un carbonate Miocène, entre 15 et 25‰ pour les tests de *G. sacculifer*).

Nous présentons dans ce chapitre les améliorations techniques apportées à l'analyse du bore sur MC-ICP-MS grâce à l'injection directe. Après une présentation rapide de l'historique de l'analyse isotopique du bore et la mise en évidence de disparités dans les résultats de mesure du $\delta^{11}\text{B}$ des carbonates, nous présenterons le protocole de purification utilisée et les avancées techniques obtenues grâce à l'injection directe seront présentés sous forme dans un article en anglais accepté à Geostandard and Geoanalytical Research.

VI-1. Analyse de la composition isotopique du bore

VI-1.1. Historique

Comme il a été déjà évoqué, de nombreuses méthodes d'analyse existent pour les isotopes du bore. Nous ne discuterons pas ici la diversité des méthodes d'extraction (une revue est proposée par exemple par Aggarwal et Palmer, 1995). Historiquement, en ce qui concerne la diversité des spectrométries de masse utilisées pour l'analyse de la composition isotopique du bore, les premières analyses remontent aux années 40 et à l'utilisation de spectromètre de masse à source gazeuse (Inghram 1946 ; Thode et al. 1948). Un premier pas a été franchi par l'utilisation de spectromètres à source solide (TIMS – Thermo-Ionization Mass Spectrometer) *via* la thermo-ionisation du métaborate de sodium Na_2BO_2^+ (Palmer 1958). On parle donc de PTIMS (Positive TIMS). C'est alors le métaborate de césium Cs_2BO_2^+ qui s'impose pour les mesures en PTIMS à la fin des années 80, avec une reproductibilité dans l'intervalle de confiance à 95 % de 0,4 ‰ (Spivack and Edmond 1986; Spivack and Edmond 1987; Spivack et al. 1987).

En parallèle apparaît l'idée de la thermo-ionisation de l'ion BO_2^- (Heumann 1982), et donc de la NTIMS (Negative TIMS). Cette méthode se répand au début des années 1990 (Vengosh et al. 1991; Vengosh et al. 1991; Hemming and Hanson 1992; Vengosh et al. 1992). La reproductibilité est alors relativement élevée, autour de $\pm 1,5$ ‰, mais le temps d'analyse plus rapide. Il est à préciser que les analyses NTIMS se font sans purification de l'échantillon ; or, la présence de matière organique nuit à la mesure, notamment par interférence isobarique avec CNO à la masse 42 (Hemming and Hanson 1992). Récemment, une approche sensiblement différente, la TE-NTIMS (Total Evaporation NTIMS, consommant la totalité de l'échantillon chargé) a permis d'obtenir des données estimées plus justes par les auteurs que celle de la simple NTIMS, tout en consommant de très faibles quantités d'échantillons (Foster et al. 2006). La quantité de bore nécessaire à l'analyse est en effet un enjeu notable dans l'analyse des tests de foraminifères, mais la justesse de cette méthode demeure en suspens (Foster, 2008).

Émerge au cours des années 90 la sonde ionique (SIMS – Secondary Ionization MS), permettant notamment des analyses *in-situ* d'échantillons de roches ou de solution. Peu prometteuse à ses débuts, la reproductibilité (± 3 ‰) permet de grandes avancées dans la connaissance du cycle du bore (Chaussidon and Albarede 1992; Chaussidon and Libourel 1993; Chaussidon and Koeberl 1995; Chaussidon and Robert 1995; Rose et al. 2000). La reproductibilité des mesures par SIMS demeure aujourd'hui encore élevée, autour de ± 1 ‰ (Blamart et al. 2007). Enfin, la dernière décennie a vu le développement de l'analyse du bore sur spectromètre de masse à source plasma (ICP-MS – Inductively Coupled Plasma MS) suite au développement proposé par (Lécuyer et al.

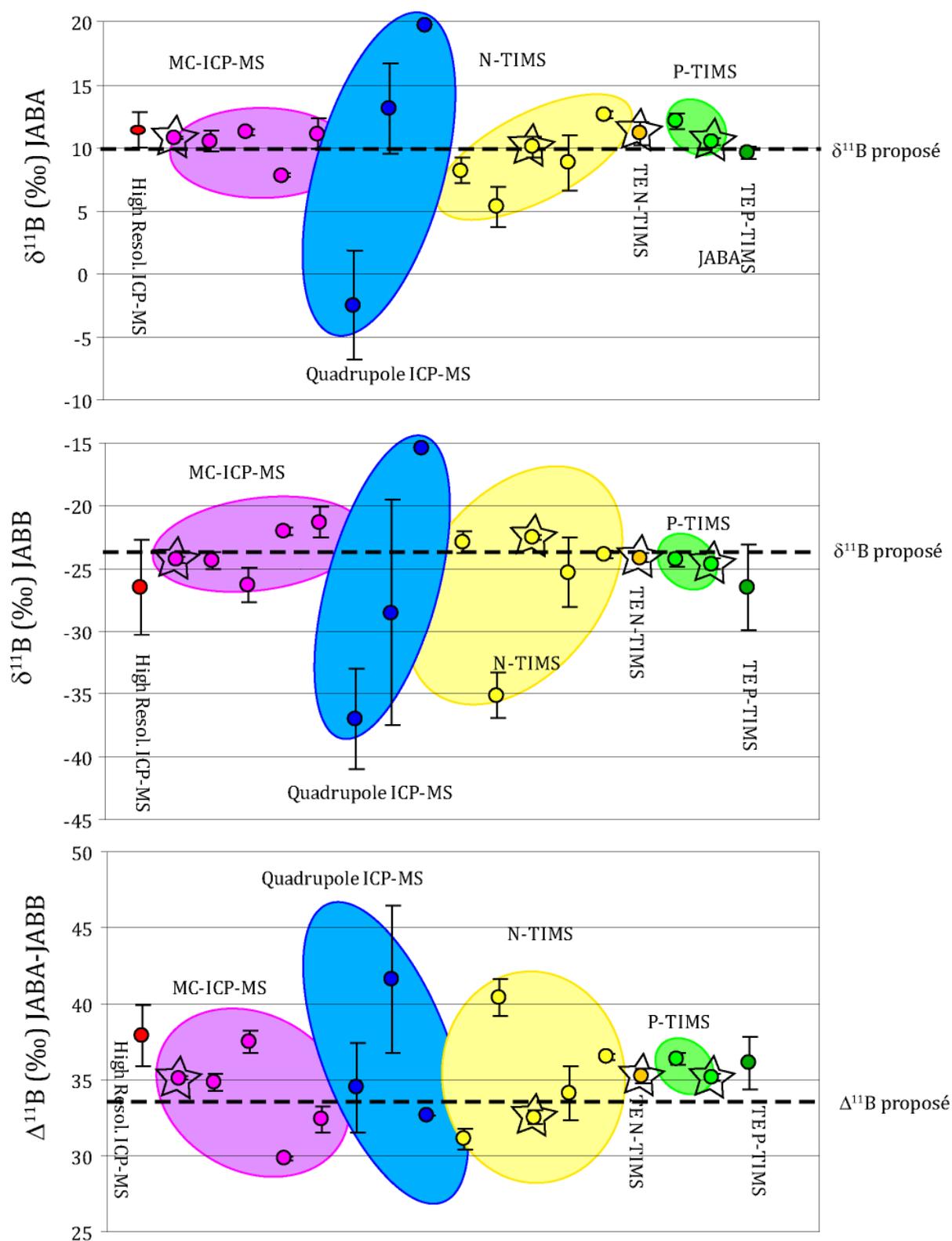
2002). D'autres études ont utilisé depuis le MC-ICP-MS (Chetelat and Gaillardet 2005; Foster 2008).

VI-1.2. Comparaison entre les différentes méthodes

Il n'existe pour l'instant aucun standard certifié en dehors des NST SRM 951 et 952. Cependant, deux nouveaux standards JABA et JABB ont été proposés en 2009. Ils ont été obtenus par purification de sels et leur composition isotopique a été déterminée par mesure gravimétrique (Aggarwal et al. 2009). La composition isotopique de JABA est estimée à 9,86 ‰ et celle de JABB à -23,65 ‰ avec une précision inférieure à 0,1 ‰. La comparaison des résultats indiquent une grande dispersion qui semble particulièrement discréditer les analyses effectuées par Quadrupole ICP-MS et High Resolution ICP-MS (Fig. VI-1). Les méthodes fournissant les résultats apparaissant comme les plus justes et les plus reproductibles lors de la comparaison interlaboratoire de Aggarwal et collaborateurs (2009) sont le NTIMS du Lamont-Doherty Earth Observatory, les MC-ICP-MS et TE-NTIMS de l'université de Bristol et le PTIMS de la National Cheng Kung University de Taïwan .

VI-1.3. Mesure des isotopes du bore dans les carbonates

Un grand nombre d'analyses des isotopes du bore dans les carbonates a été réalisé par N-TIMS (Hemming and Hanson 1992; Hemming and Hanson 1994; Sanyal et al. 1995; Sanyal et al. 1996; Spivack and You 1997; Palmer et al. 1998; Pearson and Palmer 1999; Pearson and Palmer 2000; Sanyal et al. 2000; Hönisch et al. 2003; Palmer and Pearson 2003; Hönisch et al. 2008). Les autres méthodes d'analyse spectrométrique ont été moins appliquées : TE-NTIMS (Foster et al. 2006), PTIMS (Palmer, Spivack et al. 1987; Spivack and Edmond 1987; Gaillardet and Allègre 1995) ou encore MC-ICP-MS (Lécuyer et al. 2002; Foster 2008).

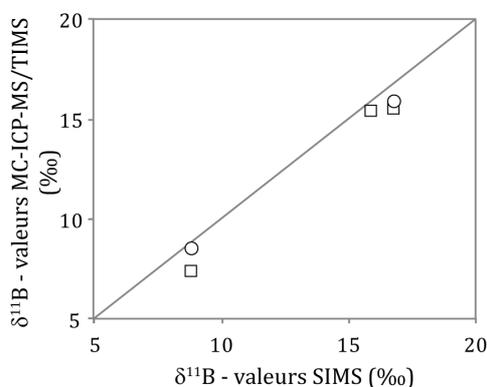


FigVI-1. Résultats de l'intercomparaison proposée par Aggarwal (2008) pour deux standards potentiels JABA (9,86 ‰) et JABB (-23,65 ‰) et l'écart entre les deux. Les couleurs correspondent aux différentes méthodes, reportées sur la figure. Les étoiles indiquent les mesures effectuées par des laboratoires impliqués dans les mesures de bore dans les carbonates (Bristol, Lamont-Doherty et Taiwan).

La gamme des valeurs existantes, considérable d'un laboratoire à l'autre pour *G. sacculifer*, pourrait être interprétée comme le reflet de différentes valeurs de α , de différents pH au niveau du site de calcification, comme nous l'avons déjà discuté. Depuis les premiers travaux réalisés, à vocation exploratoire, les progrès techniques permettent de meilleures reproductibilités. Les disparités observées pourraient-elles être expliquées par l'existence de biais analytiques ?

VI-1.4. L'absence de matériel certifié ou de possibilité de correction interne

Un carbonate dont la composition isotopique est connue avec précision permettrait de répondre à cette question. Malheureusement, aucun matériau naturel certifié n'existe pour le bore (eau de mer, carbonate). De plus, les spectromètres de masse génèrent un fractionnement analytique qui dépend de la masse, plus important pour les éléments légers : le rapport mesuré n'est pas le rapport vrai. C'est là un point de l'intérêt analytique apporté par les complexes ioniques formés pour les mesures sur NTIMS ou PTIMS : leur masse moléculaire est bien plus élevée que celle d'un atome de bore seul, le fractionnement instrumental est moindre. Ces biais instrumentaux peuvent être corrigés pendant la mesure mais uniquement dans le cas d'éléments à plus de deux isotopes, le rapport entre certains de ces isotopes étant constant dans la nature. Cela est donc inenvisageable pour un élément comme le bore et c'est pourquoi les comparaisons inter-laboratoires vont en nombre croissant. Une comparaison récente (Kasemann et al. 2009) porte sur les mesures de composition isotopique du bore de carbonates (coraux et bivalves) par NTIMS, MC-ICP-MS et SIMS (Fig. VI-2). Les deux premières méthodes apparaissent relativement cohérentes entre elles (écarts inférieurs à 1,1 ‰) tandis que méthodes sur roche totale et SIMS présentent des écarts inférieurs à 1,3 ‰, ces écarts apparaissant être fonction de la teneur en bore. Nous avons quant à nous mesuré des coraux déjà mesurés par Gaillardet et Allègre (1995), offrant une variation maximum de 0,6 ‰ entre les deux méthodes (Louvât et al., submitted).



FigVI-2. Comparaison entre les mesures de composition isotopique du bore mesurée dans différents carbonates (bivalve marin, calcite inorganique et corail) par Kasemann et collaborateurs (2009). Les valeurs mesurées par MC-ICP-MS (carrés) apparaissent en moyenne plus basse que les valeurs mesurées par SIMS ou TE-NTIMS (cercles). La droite représente la ligne de pente 1.

VI-2. La mesure des isotopes du bore par MC-ICP-MS

Les constats précédents soulignent l'importance primordiale de la capacité analytique à notre disposition pour les compréhensions des mécanismes de fractionnement du bore et pour les reconstructions de pH océanique. Cette capacité analytique a deux pendants : la purification de l'échantillon et l'analyse elle-même. Les ICP-MS à secteur magnétique et multi-collection offrent un temps d'analyse rapide ainsi qu'une sensibilité et une reproductibilité prometteuses, ce dès les premières tentatives d'analyses des isotopes du bore (Lécuyer et al. 2002).

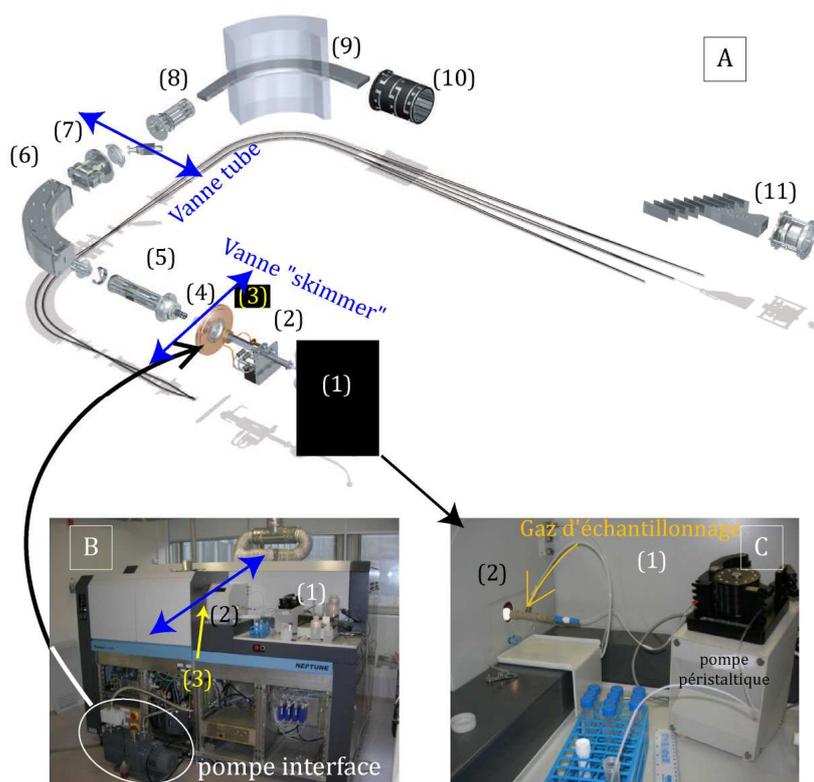
VI-2.1. Présentation du Neptune

Les mesures de la composition du bore ont été réalisées sur le spectromètre de masse Neptune développé par ThermoFisher. Il s'agit d'un ICP-MS multi-collecteur, pouvant mesurer plusieurs signaux isotopiques simultanément (Fig. VI-3). L'échantillon y est pompé sous forme liquide puis nébulisé sous forme de spray par un système d'injection avant d'être introduit au sein du plasma pour y être ionisé. La détection se fait sur un ensemble de cages de Faraday, chacune couplée à une résistance de sortie ($10^{11} \Omega$).

Le système d'introduction en lui-même transforme l'échantillon liquide en aérosol. Pour l'injection directe (Louvat et al., in press), le liquide est introduit dans l'aiguille par un capillaire dans lequel il est poussé grâce à une pompe péristaltique à débit variable. Le débit ici utilisé est de $50 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. L'échantillon est alors associé à un gaz d'échantillonnage (de l'argon). Le mélange solution/gaz est alors transformé en aérosol au bout de l'aiguille. Au bout de la torche, il est alors ionisé au sein du plasma d'argon (5000 K). Un système de cônes (« sampler » et « skimmer »), deux disques en nickel percés en leur centre, prélèvent la partie centrale du plasma. Au niveau des cônes, la pompe d'interface (à palettes) permet de maintenir un vide primaire (10^{-3} - 10^{-4} mbar). Après ceux-ci se trouve une vanne (la « skimmer valve ») qui assure la transition vers la zone d'analyse où la pression est beaucoup plus faible. Dans cette partie du spectromètre, le vide est assuré d'abord par des pompes turbo-moléculaires (la pression descend à 10^{-7} mbar), puis par des pompes ioniques (10^{-8} - 10^{-9} mbar).

Le prélèvement des ions est facilité par la présence de la lentille d'extraction, (à -2kV) qui assure une différence de charge par rapport à la partie ICP (neutre). Les ions sont ensuite accélérés grâce une tension de -5kV. Un premier système de lentilles de focalisation permet de redresser le faisceau avant passage par une première fente source. La largeur de celle-ci (16, 30 ou 250 μm) permet de régler le mode de résolution de l'analyse (respectivement haute, moyenne ou basse, respectivement). C'est alors l'entrée dans l'analyseur électrostatique (ESA) qui réduit la dispersion en énergie des ions. Après ce nouveau traitement, les ions sont accélérés par une

tension à -10 kV. Un premier quadrupôle permet un réglage du faisceau en sortie de l'ESA. Après passage par la fente tube qui isole le secteur magnétique et les cages de Faraday du reste de l'appareil. Le secteur magnétique permet de séparer les ions selon le rapport masse/charge de ceux-ci. Un quadrupôle situé avant celui-ci permet de refocaliser le faisceau et un multipôle en sortie de secteur magnétique permet de concentrer ou de disperser le faisceau. C'est alors l'arrivée sur les collecteurs.



FigVI-3. (A) Schéma optique du Neptune. (1) système d'introduction, (2) torche, (3) cônes, (4) lentille d'extraction et système de focalisation, (5) fente source, (6) secteur électrostatique (ESA), (7) système de focalisation en sortie d'ESA (8) optimisation de la forme des pics (focus) (9) secteur magnétique (10), contrôle de la dispersion du faisceau (11), cages de Faraday. (B) le Neptune et la pompe primaire. (C) la pompe péristaltique et l'aiguille en position dans le plasma allumé.

VI-2.2. Le bracketing

Nous avons évoqué l'impossibilité de correction interne pour le fractionnement instrumental subi par le bore. De plus, dans le cas d'un ICP-MS, ce fractionnement a tendance à varier au cours d'une journée de mesure. Aussi, il peut être approché en mesurant en standard de rapport isotopique connu. Si le temps séparant deux mesures est suffisamment court, la valeur du rapport entre ces deux points peut être extrapolée de manière linéaire et l'analyse se fait alors par bracketing. Le bracketing consiste à encadrer chaque échantillon mesuré par deux standards

afin de calculer la composition isotopique vraie de l'élément à analyser par rapport à celle des deux standards qui l'encadrent (VI-1).

$$\delta^{11}\text{B}_{\text{échantillon}} = \left(\frac{\left[\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right]_{\text{échantillon}}}{\left(\left[\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right]_{\text{Std1}} + \left[\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right]_{\text{Std2}} \right) / 2} - 1 \right) * 1000 \quad (\text{VI-1})$$

La nécessaire purification de l'échantillon s'explique par l'utilisation du bracketing. Échantillon et standard devant être passés dans les conditions les plus proches possibles, une extraction du bore à partir de la matrice de l'échantillon (purification chimique) est nécessaire. Celle-ci est détaillée au paragraphe VI-4. De plus, pour que le bracketing soit correct, il est nécessaire de laisser le moins de temps possible s'écouler entre deux analyses afin que l'approximation linéaire soit la plus proche possible la réalité. Ce point se heurte à une autres des caractéristiques du bore : sa capacité d'adsorption.

VI-2.3. Le problème de l'effet mémoire du bore en MC-ICP-MS

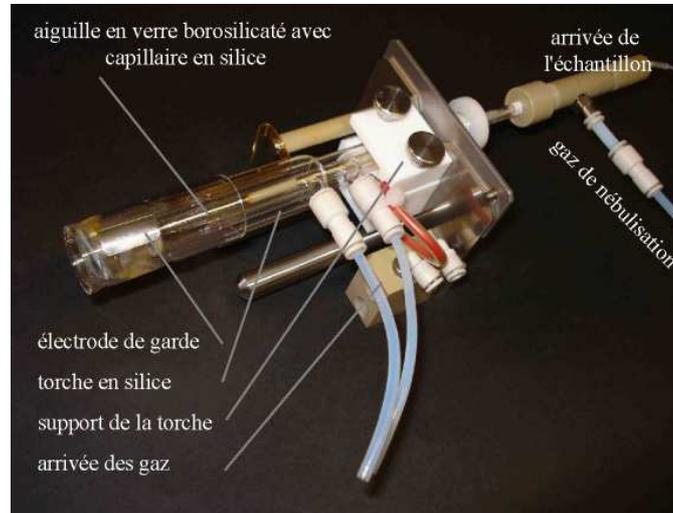
Nous l'avons déjà évoqué, le bore est un élément avec une grande tendance à l'absorption sur les surfaces et l'utilisation de systèmes traditionnels tels qu'une chambre cyclonique en quartz pour la création du spray entraîne un effet mémoire important et un niveau de blanc élevé. Un moyen utilisé pour faire baisser ce blanc en un minimum temps a été de démonter la chambre après chaque mesure pour la nettoyer à l'acide nitrique mais cela nuit à la reproductibilité affichées des mesures, soit 1‰ (Bouchez 2005; Chetelat and Gaillardet 2005). Face à ce problème, différentes solutions ont été envisagées.

La première est l'utilisation d'une chambre de nébulisation en Téflon PFA qui permet de diminuer le risque d'adsorption du bore. Le temps de lavage demeure conséquent, de l'ordre de la demi-heure. Ces analyses ont été réalisées sur un VG Elemental MC-ICP-MS Plasma 54. La reproductibilité affichée est de 0,6 ‰ (Lécuyer et al. 2002).

Une autre solution est d'introduire dans la chambre de nébulisation un gaz d'échantillonnage basique (ammoniaque) pour la création du spray permet d'entraîner le bore sous forme BO₄. Cette méthode semble diminuer davantage encore l'effet mémoire observé et de raccourcir le temps de lavage à quelques minutes (Foster 2008).

La solution retenue dans cette étude est de diminuer la surface de contact entre la solution et le matériel en quartz en utilisant l'injection directe (Fig. VI-4), dans laquelle le nébuliseur est directement introduit dans la torche, sans chambre de nébulisation (Westphal et al. 2004). Cette méthode pourrait de plus garantir un meilleur rendement que les systèmes d'injections

classiques, la totalité de l'échantillon étant introduite dans le plasma, contre seulement 5 % dans le cas d'une chambre de nébulisation. Pascale Louvat et Julien Bouchez avaient déjà travaillé sur le système d'injection directe d-DIHEN, en partenariat avec Michel Gärtner (Analab) et sa mise au point s'est poursuivie à l'IPGP depuis le début de cette thèse (Louvato et al., 2007).



FigVI-4. La torche et l'aiguille du système d'injection directe

Notre système présente de plus l'avantage d'être applicable à d'autres éléments que le bore. Les principales avancées analytiques atteintes sont résumées dans les paragraphes suivants et une description détaillée en est présentée en section VI-5 sous forme d'un article accepté à Geostandard and Geoanalytical Research.

VI-3. Résumé des performances analytiques de la mesure des isotopes du bore sur le MC-ICP-MS Neptune

Nous ne reprenons ici que les principaux points de l'article (Louvati et al., accepted ; présenté en section VI-5).

VI-3.1. Sensibilité

Etonnamment, l'injection directe ne présente pas d'amélioration nette en terme de sensibilité du signal (1 à 2 V pour une solution concentrée à 200 ppb) par rapport au système traditionnel de la SIS (Stable Introduction System ou double chambre de Scott, chambre cyclonique) en ce qui concerne le bore. Cependant, pour d'autres éléments, l'injection directe permet un gain de sensibilité (Louvati et al. accepted).

VI-3.2. Fractionnement instrumental et justesse

L'injection directe génère un fractionnement isotopique important, plus important que les systèmes d'injection traditionnels comme la chambre cyclonique. Pour un rapport vrai à peine supérieur à 4, l'injection directe permet d'obtenir un rapport mesuré compris entre 4,60 et 4,75 (Louvati et al. accepted). De plus, on note une variation au cours de la journée de ce fractionnement instrumental, même si le temps de stabilisation du Neptune est rapide (de l'ordre de l'heure pour l'injection directe contre une demi-journée auparavant).

VI-3.3. Reproductibilité interne et choix des paramètres d'acquisition.

Différents tests ont été réalisés afin de choisir les paramètres offrant la meilleure relation durée d'acquisition-reproductibilité interne. Notre choix s'est porté sur 1 bloc de 25 cycles avec une mesure de la ligne de base au début de chaque mesure. La qualité du lavage est vérifiée manuellement avec son prolongement jusqu'à chute du signal à 1/1000 du signal de la mesure. La reproductibilité interne est comprise entre $0,5 \cdot 10^{-4}$ et $25 \cdot 10^{-4}$ sur le rapport mesuré et dépend essentiellement de l'intensité du signal.

VI-3.4. Reproductibilité externe

C'est au niveau de la reproductibilité externe que le plus grand pas a été franchi grâce à l'injection directe en obtenant une reproductibilité (donnée en 2σ) meilleure que $\pm 0,3 \text{ ‰}$ (Louvati et al. accepted). Celle-ci a été mesurée sur deux ans sur des échantillons d'eau de mer NASS 5 purifiée ($39,89 \pm 0,24 \text{ ‰}$) et d'un standard enrichi interne SE43 ($-43,15 \pm 0,24 \text{ ‰}$). Cependant, pour vérifier à quel point la purification de l'échantillon s'avère critique ou non, différents effets de matrices ont été testés, indépendamment les uns des autres. La présence de matière organique n'est pas critique (hormis pour le lavage) mais les ions calcium et fer

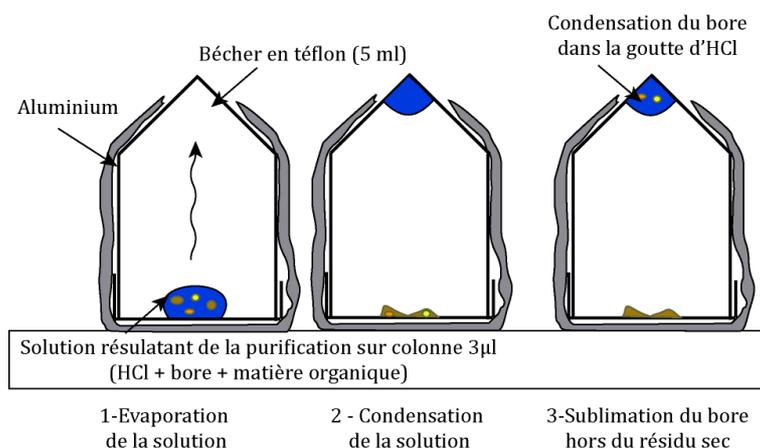
provoquent des altérations du signal et une modification du fractionnement instrumental. Cependant, ces effets sont observés pour des concentrations importantes de l'élément ajouté (de l'ordre du ppm dans l'échantillon passé sur l'ICP-MS). De même, si la concentration en HNO_3 du milieu d'introduction peut varier de $\pm 10\%$, la concentration en bore doit être la plus identique possible entre le standard et l'échantillon. Des variations de concentration en bore sont tout de suite marquées par un décalage du signal et du rapport obtenu. Il est donc important de calibrer le signal (donc la concentration) du standard sur celui de l'échantillon ou inversement selon le cas qui s'offre à nous ; sachant que plus le signal (donc la concentration) est élevé, meilleure est la reproductibilité interne (Louvat et al. accepted).

VI-4. Chimie de séparation du bore des carbonates

Un protocole d'extraction du bore, préalablement à l'analyse sur ICP-MS, doit être réalisé pour purifier et concentrer le bore contenu dans les carbonates étudiés (ce protocole est aussi appelé « chimie »). En effet, la mesure isotopique nécessite des conditions similaires d'analyse entre le standard et l'échantillon. C'est pourquoi la purification du bore a été l'objet d'attentions constantes au sein de l'équipe de Géochimie-Cosmochimie (Gaillardet and Allègre 1995 ; Lemarchand et al. 2002; Mas 2004), à partir des développements proposés par (Kiss 1988). Cependant, la mesure du bore par MC-ICP-MS a permis de simplifier certaines étapes des chimies préexistantes. Nous allons d'abord présenter la mise au point de la chimie utilisée dans cette étude avant de présenter plus en détail les résines utilisées.

VI-4.1. Méthode historique

La méthode utilisée pour les premières analyses de bore de carbonates réalisées à l'IPGP consiste en premier lieu d'un passage sur résine cationique Dowex AG50X8 afin de purifier l'échantillon des différents cations présents (Ca, Fe, Al, K, ...). Après remontée du pH de l'échantillon à des valeurs basiques (nous verrons pourquoi en section VI-4.6), il est introduit dans trois colonnes successives contenant différents volumes d'Amberlite IRA 743 (spécifique du bore), soit 50 μ l puis 10 μ l et enfin 3 μ l. L'échantillon est alors prêt pour l'étape de microsublimation, permettant de débarrasser l'échantillon de la matière organique (Fig. VI-5). Il est introduit dans un bécher cône en Téflon hermétiquement clos, recouvert d'aluminium et retourné sur une plaque chauffante à 70°C pendant 12h (Gaillardet et al. 2001). Dernière étape, l'échantillon est évaporé en milieu fermé, à 30°C, pour permettre une reprise en HNO₃, milieu d'introduction pour l'analyse sur Neptune.



FigVI-5. Schéma explicatif du principe de la microsublimation, mise au point à l'IPGP par Gaillardet et al. (2001).

VI-4.2. Méthode de macrosublimation

Dans un premier temps, un tout nouveau type de protocole a été testé. L'objectif est de s'affranchir de la matrice minérale sur le modèle de la microsublimation qui est le meilleur moyen de purifier l'échantillon de son contenu en matière organique. Nous avons voulu procéder à une « macrosublimation ». Celle-ci consiste à déposer la solution totale après attaque dans un bécher en Téflon connecté à un coude. La solution est alors mise à évaporer à 80°C pendant 3 jours. Une fois le résidu d'évaporation complètement sec, on récupère le condensat, le résidu est dissout dans l'acide et remis à évaporer. En trois étapes successives, on ne récupère que 75 % du bore. Le reste du bore est soit bloqué dans la matrice, soit perdu si le système n'étant pas parfaitement étanche. Cette méthode est abandonnée pour cette raison.

VI-4.3. Nécessité du passage sur résine cationique.

Nous avons alors décidé de revenir à la chimie traditionnellement utilisée, sans étape de résine cationique. Cependant, la présence de fer et d'aluminium dans la solution introduite perturbe le processus de purification. En effet, ceux-ci entraînent la précipitation d'oxydes de fer lors de la remontée du pH avant passage sur Amberlite. Ces derniers s'accumulent au sommet de la colonne et disparaissent lors de l'élution. Or, les oxydes adsorbent le bore, ce qui entraîne un fractionnement (Lemarchand et al. 2007). Il est donc indispensable de récupérer le bore contenu dans ces oxydes (et donc, encore une fois d'obtenir un rendement de 100%). Les oxydes se dissolvent lors de l'élution du bore, le fer et l'aluminium se retrouvent dans la solution finale. Les aléas sur la purification du bore ne sont donc pas évaluables et il n'est pas possible de se passer de l'étape de purification de Fe et Al. Nous avons cependant adapté le volume de cette résine cationique à la concentration en bore *a priori* des carbonate analysés (section VI-4.6).

VI-4.4. Passage en chimie HNO₃ et suppression de l'étape d'évaporation

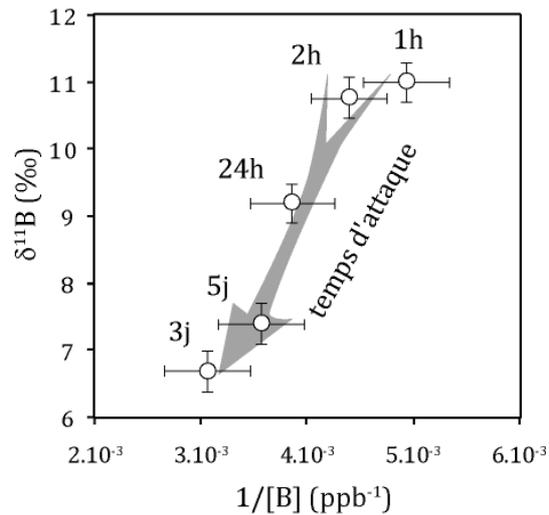
Afin de limiter les étapes entraînant un risque de fractionnement et de limiter la lourdeur de la procédure, nous avons vérifié s'il était possible de réaliser l'ensemble de la chimie en milieu HNO₃ et non plus en milieu HCl et de nous passer de l'étape de microsublimation. Réaliser la chimie en milieu HNO₃ nous permet en effet de nous passer de l'étape d'évaporation finale (permettant de passer du milieu chlorhydrique au milieu nitrique). En effet, l'acide nitrique constitue le milieu d'introduction dans le Neptune. Or, en ce qui concerne le PTIMS, outre une inhibition du signal, la présence de HNO₃ ou de matière organique génère des interférences isobariques sur la masse 308, très probablement par formation de CsCNO⁺ durant la mesure des isotopes du bore (Lemarchand 2001). Des essais ont été réalisés dans un premier temps sur le standard NIST 951 et l'eau de mer NASS 5.

Afin de valider cette procédure, l'influence du pH et de la concentration sur le signal et le rapport obtenus a été vérifiée. En effet, le milieu d'analyse de l'échantillon est moins maîtrisé dans le cadre de ce protocole puisque nous ne pratiquons plus de reprise dans le milieu d'introduction lui-même. Il ressort de nos tests qu'une variation de 10 % de la concentration en HNO_3 est sans incidence sur le fractionnement instrumental (cf. section VI-5) et que l'approximation résultant de la suppression de l'étape d'évaporation n'est pas critique.

Pour vérifier l'incidence de composés organiques sur la mesure du rapport isotopique, des standards NBS 951 enrichis en mannitol ou en acide acétique ont été mesurés par bracketing, ne révélant pas de fractionnement différent du standard pur (Louvart et al. submitted). La suppression de l'étape de microsublimation ne soulève pas de problème lors de l'analyse des isotopes du bore sur MC-ICP-MS, la reproductibilité comme la justesse n'étant pas affectées (section VI-5). L'étape de la colonne 3 μl a pour objectif de se ramener à un volume suffisamment faible pour que la microsublimation soit possible. Nous nous affranchissons donc également de cette étape. L'étape de colonne de 10 μl est donc suffisante pour l'eau de mer, la colonne de 50 μl servant en effet essentiellement à concentrer des solutions très diluées en bore. Cependant, dans le cas des échantillons de coraux présentés section V-6, seul la colonne de 50 μl est utilisée, le volume final (1,3 ml) étant suffisamment concentré pour la mesure du rapport isotopique sur MC-ICP-MS

VI-4.5. Influence du temps d'attaque

Lorsque les échantillons étudiés sont des carbonates, une mise en solution est nécessaire par dissolution de la roche ou attaque acide. Nous avons alors voulu tester l'influence de cette étape sur la reproductibilité de la mesure des isotopes du bore d'un carbonate déjà testé dans le cadre d'un exercice de comparaison interlaboratoire (Carbonate Miocène des Abruzzes ; Gonfiantini et al., 2003). Au cours de cette étude, les résultats proposés pour cet échantillon sont particulièrement dispersés, présentant une concentration en bore de 1,5-2 ppm et une composition isotopique comprise entre 5 et 13 ‰. Nous avons appliqué notre protocole de purification et de mesure de la composition isotopique du bore à ces échantillons et mesuré un rapport de $11,5 \pm 1,6$ ‰. La reproductibilité de la mesure du $\delta^{11}\text{B}$ de ces échantillons apparaît élevée. Nous avons voulu mesurer l'influence du temps d'attaque sur le rapport isotopique mesuré (Fig. VI-6). Il apparaît que ce temps d'attaque est critique alors que c'est un paramètre qui n'était pas pris en compte jusque là dans le protocole. Il apparaît de ces tests que pour cet échantillon, plus le temps d'attaque est long (c'est-à-dire plus l'échantillon est laissé dans l'acide avant la centrifugation), plus le rapport mesuré est bas et la concentration élevée. Ceci laisse présager d'une influence d'un composant de la roche totale, probablement le bore désorbable des argiles. Néanmoins, le contenu en argile de cet échantillon n'est pas connu.



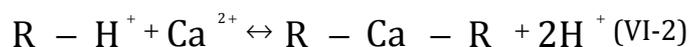
FigVI-6. Influence du temps d'attaque sur la composition isotopique et la concentration en bore obtenu à partir d'un même échantillon de carbonate Miocène (B5 de l'étude de Gonfiantini et al., 2002)

VI-4.6. Présentation des résines échangeuses d'ions.

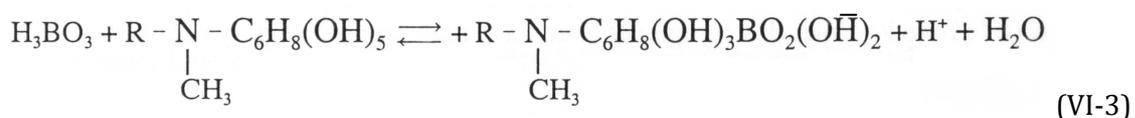
Comment sont calculés et adaptés les volumes de colonne ? Ceux-ci sont calculés d'abord en fonction de la capacité de la résine et les volumes de réactifs sont ensuite ajustés selon l'équation (V-14), dite de la théorie des plateaux.

VI-4.6.1. Description des résines utilisées.

La Dowex AG50X8 est constituée d'un squelette polystyrène-sulfoné (copolymère styrène avec groupements divinylbenzène sulfonés) et les sites actifs sont constitués par des groupements fonctionnels sulfonates SO_3^- (VI-2).



L'Amberlite IRA 743 est une résine macroporeuse qui consiste en un squelette de polystyrène sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels amine tertiaire N-méthyl-D-glucamine- $\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_5$. L'IRA 743 fixe le bore, à pH neutre ou basique, par formation d'un complexe C-O-B entre un atome de bore et deux radicaux sorbitol de la résine. Au contraire, le bore est libéré à pH acide car le complexe avec le sorbitol n'est plus stable (VI-3).



A la surface cette résine N-méthyl D-glucamine, le bore se fixe au sein de sites tétraédriques (il existe pour la résine des sites où le bore est trigonal si $\text{pH} < 5$). Les sites d'adsorption présentent une affinité pour le BO_3 , certes 10 fois moindre que celle pour le BO_4 (Lemarchand 2001). Il existe donc un risque de fractionnement si le taux de récupération du bore est inférieur à 95 %.

Une résine se définit par sa capacité, soit le nombre total de sites de fixations. En théorie, elle ne dépend que de la quantité de résine mais il semble que des facteurs tels que la force ionique de la solution ou sa concentration en éléments fixables agissent sur cette capacité. Pour l'Amberlite, une capacité de 0,5 mgB/ml est retenue comme ordre de grandeur (Lemarchand, 2001). Cet ordre de grandeur reflète en effet davantage les conditions d'utilisation de la résine pour l'extraction du bore à partir d'échantillons naturels comparativement aux valeurs déterminées précédemment, un ordre de grandeur au-dessus (Kiss 1988; Leeman et al. 1991). Cependant, la vitesse de fixation est élevée et un temps de résidence de la solution de 1 mn dans une colonne de 50 μl est suffisant pour fixer le bore.

VI-4.6.2. Calcul du volume de résine nécessaire à la construction de la colonne.

Dans le cas des carbonates Bajocien, contenant environ 1 ppm de bore, l'attaque de 200 mg de carbonates est nécessaire. Cela entraîne la récupération de 4 méq de Ca^{++} . La capacité de l'AG50X8 étant de 1,7 méq/ml, 3 ml de résine sont nécessaires. Pour l'Amberlite, les calculs sont plus compliqués. L'utilisation de résine dans des colonnes à chromatographie permet d'appliquer la théorie des plateaux (Trémillon 1965) et de prévoir le volume d'élution (VI-4), qui correspond en réalité au pic d'élution. Les volumes sont présentés dans la table VI-2.

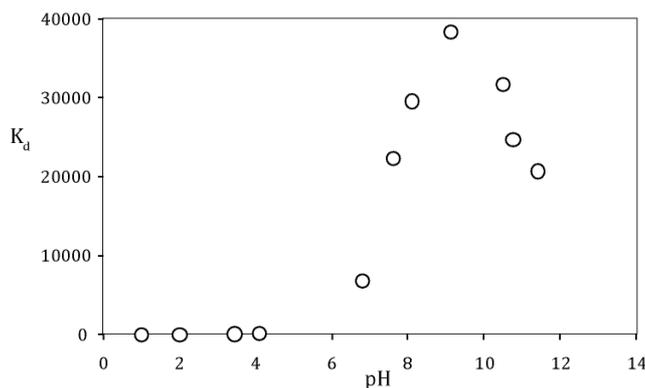
$$V_m = V_o + K_d M_o \quad (\text{VI-4})$$

V_m est le volume d'éluant nécessaire, V_o le volume interstitiel de la résine, M_o le volume de résine et K_d la constante d'affinité (VI-5). V_o est calculé grâce à la densité de la résine. K_d caractérise l'affinité de l'élément à fixer vis-à-vis de la résine et se calcule en rapportant la quantité d'ions fixés (en masse par volume de résine) à la quantité d'ions libres en solution (en masse par volume de solution).

$$K_d = \frac{[\text{B}]_{\text{solide}}}{[\text{B}]_{\text{solution}}} \quad (\text{VI-5})$$

Il est à noter qu'une force ionique élevée de la solution diminue l'affinité du bore pour l'Amberlite IRA 743 d'un ordre de grandeur (Gaillardet 1995), nécessitant d'ajuster soit le volume de résine soit les volumes d'élution. Une étude du K_d du bore pour cette résine en fonction du pH montre un pic de l'affinité à des valeurs entre 8 et 10 ; le bore est libéré si le pH

est inférieur à 5. BO4 présente une affinité plus élevée que BO3 pour la plupart des sites de fixation mais l'affinité er BO3 existe néanmoins (Lemarchand 2001). Le fait que K_d diminue de nouveau pour $\text{pH} > 10$ s'explique par l'affinité des ions HO^- pour les sites de fixation du bore (Fig. VI-7). C'est aussi le cas d'autres anions, qu'il est donc nécessaire de « décrocher » de la résine (Trémillon 1965). D'autre part, bien que le bore ne présente en théorie pas d'affinité pour la résine cationique, il y est néanmoins retenu. Après purification de Fe et Al en cationique, il est donc nécessaire de laver la résine avec 6 fois son demi-volume grâce à de l'acide nitrique 0,1 M.



FigVI-7. Variation du coefficient de partage de la résine IRA 743 (Lemarchand et al. 2002) en fonction du pH.

VI-4.7. Bilan

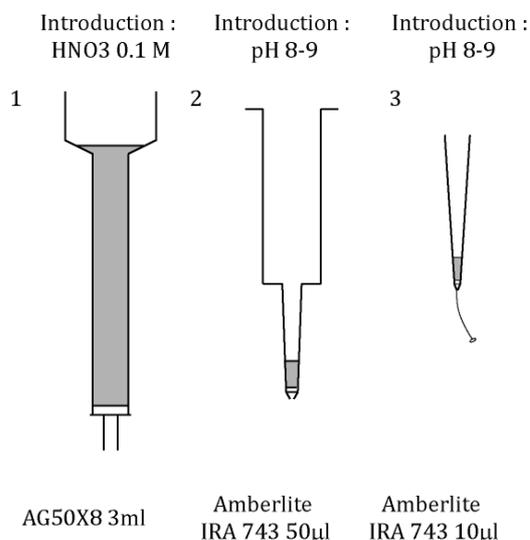
La procédure de séparation et de concentration du bore est résumée dans le tableau VI-1.

	AG50X8	IRA 743 50 μl	IRA 743 10 μl
Nettoyage	HNO_3 3M	HNO_3 0,5M	HNO_3 0,5M
Conditionnement	5xVol HNO_3 0,1M	5x 100 μl H_2O	2x 100 μl H_2O
Introduction	échantillon	échantillon - pH 8-9	échantillon pH 8-9
Lavage	6x0.5Vol HNO_3 0,1M	5x100 μl H_2O	50 μl H_2O 50 μl NaNO_3 0.6 M pH = 8 2x 50 μl H_2O
Elution	-	50 à 100 μl HNO_3 0,5M 6x100 μl HNO_3 0,1M	50 μl HNO_3 0,5M 100 μl HNO_3 0,1M

Table VI-1. Bilan de la chimie du bore. Les volumes de réactifs employés sont indiqués en valeurs relatives pour la résine AG50X8 (Vol représente le volume de résine employé, 3 ml pour les carbonates du Bajocien (200 mg attaqués) contre 0,3 ml pour les autres échantillons de carbonates (attaque entre 15 et 30 mg). L'AG50X8 n'est pas utilisée avant la purification d'eau de mer.

Une différence notable dans le protocole, selon les échantillons de carbonates, provient des différents volumes d'AG50X8 utilisés. Les blancs n'ont pas été déterminés pour chaque réactif mais pour l'ensemble de la procédure et les ordres de grandeurs sont cohérents avec ceux qui étaient obtenus à l'IPGP (Lemarchand 2001). Dans le cas des échantillons du Bajocien où le volume de réactif est le plus important (9 ml de HNO_3 0,1 M sont utilisés pour le lavage de la

résine cationique), le blanc total est de 3 ± 1 ng de bore pour 200 ng de bore en totalité. Cette valeur est mesurée sur le Neptune et normalisée par rapport aux signaux de concentrations connues. La procédure de purification sur colonne 10 μ l affiche un blanc total de bore de 0,7 ng.



FigVI-8. Schéma des différentes colonnes utilisées dans le cadre de l'extraction du bore à partir de carbonates.

VI-4.7.1. L'attaque

Le temps d'attaque est fixé à 1h. Pour les carbonates du Bajocien, nous avons utilisé de l'acide HNO₃ 4M mais nous sommes ensuite utilisé du 2M pour les autres échantillons, plus riche en bore et nécessitant des quantités de carbonates 10 fois moindre. La quantité d'acide utilisé pour l'attaque est dosée de telle sorte que la solution obtenue après attaque soit dans les conditions préconisées pour l'introduction sur résine cationique (soit HNO₃ 0,1 M).

VI-4.7.2. Le passage sur résine cationique (Dowex AG50X8)

La colonne de résine est conditionnée en laissant couler, 5 fois, un volume de HNO₃ 0,1M équivalent au volume de résine. L'échantillon passe ensuite sur la colonne et il est récupéré immédiatement, le bore n'étant pas spécifiquement retenu par la résine. La résine est ensuite lavée 6 fois avec le demi-volume de la résine en HNO₃ 0,1M. La colonne est ensuite nettoyée par une solution de HNO₃ 3 M afin de « décrocher » les cations des sites de fixations et de les remplacer par des H⁺. Les ions retenus (Ca²⁺ essentiellement) sont échangés contre des H⁺; la solution récupérée est donc fortement acide (environ HNO₃ 1M) et le volume est important. Cette étape est adaptée selon l'échantillon considéré, grâce à l'équation (VI-5). En effet, 3 ml d'AG50X8 sont utilisés pour la purification des carbonates du Bajocien (200 mg attaqués) contre 0,3 ml pour les autres échantillons de carbonates (attaque entre 15 et 30 mg). L'AG50X8 n'est pas utilisée avant la purification d'eau de mer.

VI-4.7.3. La chromatographie ionique sur l'IRA 743

Introduction

Dans un premier temps, afin de se ramener au pH optimal, pour l'introduction sur Amberlite, 1 ml d'ammoniaque concentré est utilisé. La soude était utilisée, après purification par passage sur Amberlite ; il n'était pas possible d'utiliser de la soude trop concentrée, l'affinité du bore pour la résine étant faible à pH trop élevé. Suite à l'étape de colonne cationique, 3 ml de soude supplémentaire aurait alors été nécessaire. Nous avons décidé d'utiliser de l'ammoniaque distillé, bien plus concentré (sa concentration, autour de 3M, n'est néanmoins pas contrôlée avec précision). Le premier volume de résine utilisé est de 50 μ l, soit un volume d'élution d'environ 1 l pour une solution dont le pH est compris entre 8 et 10 ($K_d > 20000$). Il n'y a donc aucun risque de perdre du bore lors de l'introduction d'un volume inférieur à 20 ml à pH entre 7 et 10. Le volume résultant de l'élution de cette colonne est inférieur à 1,5 ml et remonté à un pH entre 7 et 10, le passage sur la colonne suivante (10 μ l ; $V_m=200$ ml) ne pose aucun problème (Lemarchand et al. 2002).

Lavage et élution

En milieu acide, les fonctions amines de la résine sont chargées positivement et par conséquent occupées par des ions NO_3^- après conditionnement de la résine par l'acide nitrique. Dans le protocole jusqu'ici utilisé, l'introduction de NaCl et donc d'ions Cl^- permettait de nettoyer la résine des anions fixés (Gaillardet 1995). Dans le cas présent, les ions chlorures étant proscrits, cette étape est réalisée avec du nitrate de sodium 0,5 M et tamponné à un pH de 8.

L'élution se fait alors à pH acide afin de libérer le bore avec un volume suffisamment important pour une élution complète. Les volumes n'ont pas été modifiés par rapport aux travaux de Lemarchand (2001).

L'échantillon est ensuite dilué pour obtenir une solution en milieu acide nitrique 0,05 M pour analyse sur le Neptune. Les détails du développement du d-DIHEN et les performances obtenues sont décrits dans la section suivante.

VI-5. MC-ICP-MS isotope measurements with direct injection nebulization (d-DIHEN): optimization and application to boron in seawater and carbonate samples

Pascale LOUVAT, Julien BOUCHEZ and Guillaume PARIS

Abstract

Direct injection nebulization allows the injection of 100% of the sample into an ICP-MS plasma and drastically reduces the critical wash time for elements such as B, Th... We report here an optimization of the demountable direct injection high efficiency nebulizer (d-DIHEN) for isotopic measurements with MC-ICP-MS Neptune (ThermoFischer Scientific) and describe a method for boron isotopic ratio determination. Compared to the classical stable introduction system (SIS: double Scott/ cyclonic spray chamber), sensitivity for boron is 2 to 5 times higher and wash times up to 10 times shorter, leading to enhanced external reproducibility of standard sample bracketing measurements: average 2σ of 0.25 ‰ for seawater and coral samples. Accuracy and reproducibility of the method have been tested on spike-standard mixtures as well on the range from -90 to +40 ‰ as on more precise -2 to +2.5 ‰ (ability to distinguish $\delta^{11}\text{B}$ distant from only 0.2 ‰). A ten-month statistical study on NRCC NASS-5 seawater international standard gave an average $\delta^{11}\text{B}$ value of $+39.89 \pm 0.24$ ‰, in the upper range of other published seawater values. A comparison between $\delta^{11}\text{B}$ determined by d-DIHEN MC-ICP-MS and P-TIMS for 4 modern corals shows an excellent agreement.

Keywords: direct injection, boron isotopes, MC-ICP-MS, seawater, carbonates.

Résumé

L'injection directe permet d'introduire 100% de l'échantillon dans un plasma d'ICP-MS et réduit de manière drastique le temps de lavage d'éléments problématiques comme le bore ou le thorium. Nous présentons ici une optimisation du d-DIHEN (demountable direct injection high efficiency nebulizer) pour des mesures isotopiques avec le MC-ICP-MS Neptune (ThermoFisher Scientific) et décrivons une méthode de détermination du rapport isotopique du bore. En comparaison avec un système d'introduction classique (SIS, stable introduction system: chambre cyclonique doublée d'une chambre de Scott), la sensibilité du bore avec le d-DIHEN est 2 à 5 fois plus élevée et les temps de lavage jusqu'à 10 fois plus courts, ce qui nous conduit à une amélioration de la reproductibilité externe des mesures de $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ par encadrement de standards (sample-standard bracketing): en moyenne 0.25 ‰ (2σ) pour des échantillons d'eaux de mer et de coraux. La justesse et

la reproductibilité de notre méthode de mesure du bore ont été testées avec des standards enrichis (mélanges de spike et de standard) tant sur la gamme de -90 à +40 ‰ (en $\delta^{11}\text{B}$) qu'entre - 2 et + 2.5 ‰. Nous sommes capables de discriminer des $\delta^{11}\text{B}$ distants de seulement 0.2‰. La mesure répétée pendant 10 mois du standard international d'eau de mer NRCC NASS-5 nous conduit à une valeur moyenne de $+39.89 \pm 0.24$ ‰, dans la gamme supérieure des valeurs d'eaux de mer de précédentes publications. Les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ déterminées par MC-ICP-MS et d-DIHEN pour quatre coraux modernes sont en très bon accord avec celles précédemment obtenues par P-TIMS.

Mots clés : injection directe, isotopes du bore, MC-ICP-MS, eaux de mer, carbonates.

Introduction

MC-ICP-MS (Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) has greatly improved sensitivity and sample analysis rate for isotopic composition measurements of many elements, and, despite its larger instrumental mass fractionation, has progressively become an attractive alternative to TIMS techniques. Because of their introduction as aqueous solutions, samples for ICP-MS do not have to be reduced to a few μl after chemical separation nor loaded onto a micrometric filament, saving a considerable handling time. For similar internal precisions MC-ICP-MS measurement lasts for only a few minutes against a few hours with TIMS.

Sample introduction system in MC-ICP-MS is highly critical, in term of both ionization efficiencies and instrumental isotopic fractionation. The most common introduction system is a Meinhard nebulizer creating a cloud of droplets into a spray chamber; the largest spray droplets aggregate onto the chamber walls and are removed, whereas the finest are introduced into the plasma torch. With such an introduction system, about 5% of the sample actually reaches the plasma. Since the 1980s, most attempts have focused on increasing the amount of sample introduced and ionized in the plasma. Nowadays, dry introduction through desolvation systems are commonly used (such as APEX by ESI or Aridus by Cetac); they allow higher sensitivities by elimination of the solvent. The recent findings concerning wet introduction consist for example in a torch containing an in-built spray chamber (Todolí and Mermet 2002) or the use of commercial micro concentric nebulizers directly mounted into the plasma torch (Westphal and Montaser 2006). Among the many existing introduction systems (spray chambers, desolvators...), Direct Injection Nebulization (DIN) is the most straightforward (e.g. review by Todoli and Mermet, 2006). It allows the lowest surface of contact between inlet system and sample, and the whole volume of sample entering the nebulizer is introduced into the plasma. However, because of the very high linear velocity of the spray, the sensitivity gain is much smaller than what would be expected (e.g. Lawrence et al., 1984), despite a narrower droplet

size distribution compared to conventional nebulizer (e.g.; Wiederin et al., 1991). The spray introduced into the plasma contains also large droplets of up to 30 μm , which are usually eliminated by spray chambers and do not easily evaporate and ionize: only 30 % of the spray actually reaches in the ion beam (Minnich et al. 2001). The quality of the spray is more critical with DIN techniques than with any other introduction system, as the spray is formed directly at the base of the plasma, and large droplets are not discarded as with a spray chamber. Injection of large droplets into the plasma leads to temperature increase and eventually torch melting. DIN has been used for ICP-MS or ICP-OES analysis (LaFreniere et al. 1986; LaFreniere et al. 1987; Wiederin et al. 1991; Reinhardt et al.; Westphal et al. 2004). Improvements by McLean et al. (1998) have led to Direct Injection High Efficiency Nebulizer (DIHEN) and lastly its demountable version (d-DIHEN, Westphal et al., 2004).

DIN techniques are of great interest for analysis of elements with high affinity for quartz surfaces, such as boron, but also iodine and mercury (Wiederin et al., 1991), as they drastically shorten the wash times. In that sense, DIN has already proven to be suitable for boron analysis, for concentrations (Smith et al. 1991) as well as for isotopic ratio measurements by MC-ICP-MS (Aggarwal et al. (2003) with a Cetac Microneb 2000). Other elements with strong memory effect such as thorium could benefit from this development (McLean et al. 2001).

Boron isotopes are broadly used in geosciences. They provide a proxy for paleo-pH variations in seawater (e.g. Hemming and Hanson, 1992; Vengosh et al., 1991; Sanyal et al., 2000; Hönisch et al., 2004), even if all difficulties are not surmounted yet (e.g. Pagani et al. 2005). Boron isotopes can also trace fluid circulation in accretion prisms (You et al. 1995), as well as sources of anthropogenic pollution (Chetelat and Gaillardet 2005; Chetelat et al. 2005) or fluid-rock interactions (Lemarchand and Gaillardet 2006). They are also implied in geothermal and environmental studies (Aggarwal et al. 2003; Peltola and Astrom 2006; Pennisi et al. 2006; Millot and Négrel 2007). The light mass of boron isotopes leads to a very high relative mass difference between ^{11}B and ^{10}B and thus to very important and variable mass fractionation in MC-ICP-MS as well as during separation chemistry. The instrumental mass bias is corrected through a sample – standard bracketing method (SSB). Boron isotopic composition is usually not expressed but relatively to the average of the measured surrounding standards during a bracketing sequence, as $\delta^{11}\text{B}$ (in ‰):

$$\delta^{11}\text{B} = \left(\frac{\left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{std1}} + \left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{std2}}} \times 2 - 1 \right) \times 1000$$

The reference boron solution used is the international standard NBS SRM 951. Confrontation of inter-comparison exercises between 2003 and 2009 (Gonfiantini et al. 2003; Aggarwal et al. 2004; Aggarwal et al. 2009) assesses for the analytical advances of MC-ICP-MS boron isotope measurements, now with similar or even better precisions and accuracy than with TIMS, and an increasing number of users. However, the last inter-comparison tests of Aggarwal et al. (2009) proved the ever-lasting need of certified natural standard materials in order to tune boron isotope measurements in terms of accuracy among the different MS laboratories.

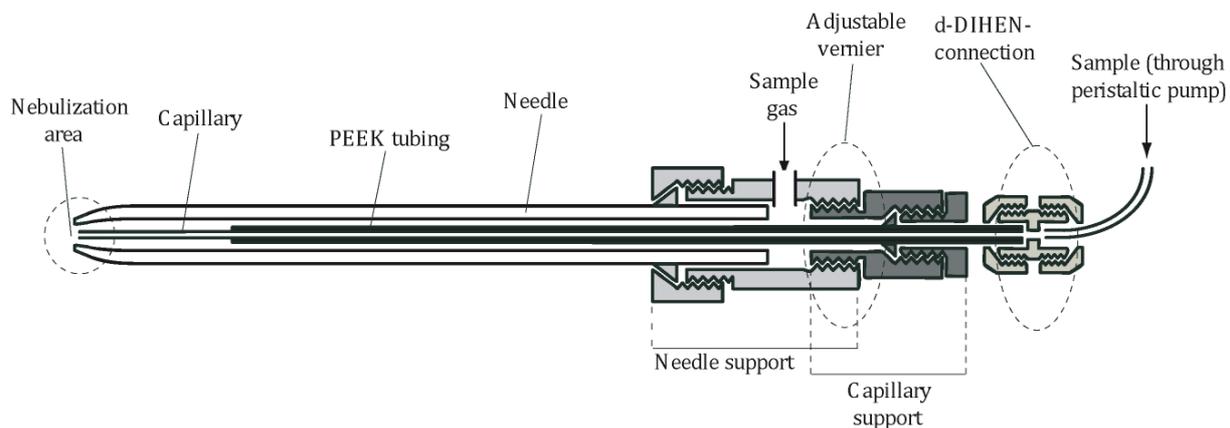
Boron isotopes have for long been measured using P-TIMS (Xiao et al. 1988; Nakamura et al. 1992; Gaillardet and Allègre 1995; Lemarchand et al. 2000) or N-TIMS (Spivack et al., 1987; Hemming and Hanson, 1992; Pearson and Palmer, 1999; Hönisch and Hemming, 2004; Foster et al., 2006) techniques. The main advantage of the former is its high reproducibility, whereas the latter allows processing amount of sample as low as a few ng. For paleo-pH reconstruction, precise analyses are needed, and most coral or carbonate rock samples available are large enough to yield several tens of ng of boron. Recently, boron isotopic ratios have also been measured by ICP-MS (e.g. Lécuyer et al., 2002) and MC-ICP-MS (e.g. Aggarwal et al., 2003; Foster, 2008). Boron ionization yields are higher in plasma than in P-TIMS, decreasing the quantity of sample needed to obtain a given reproducibility (0.29 ‰ in 1σ (n=9, Lécuyer et al., 2002), 0.19‰ in 1σ (n=7, Aggarwal et al., 2003) and 0.23 ‰ in 2σ (n=7, Foster, 2008)). Moreover, MC-ICP-MS offers a more stable mass bias than TIMS that allows for an easy correction of instrumental isotopic fractionation using a sample-standard bracketing method (Aggarwal et al., 2003). Nevertheless, analysis of boron isotopes on ICP-MS is hampered by the slow washout of the volatile $B(OH)_3$ species. Foster (2008, supplementary information) recently published one way to overcome this issue by adding a NH_3 gas flux into a Teflon spray chamber, thus reducing boron to the less volatile $B(OH)_4^-$ species. Another way to decrease boron memory effect is to use inlet systems that offer less contact surface area with the introduced solution, such as DIN systems (Aggarwal et al., 2003).

We report in this paper a feasibility study concerning the use of d-DIHEN (Analab) for isotopic measurements with MC-ICP-MS Neptune (ThermoFischer Scientific), and detail its performances for boron isotopes. MC-ICP-MS sensitivity to boron is enhanced using this technique compared to the standard spray chamber introduction system. Accuracy and reproducibility are better and allows a higher throughput of sample analysis. A comparison between N-TIMS and d-DIHEN MC-ICP-MS boron isotope analysis for 4 corals validates this d-DIHEN method. We also propose a separation technique of boron from carbonate samples, optimized for MC-ICP-MS measurements

VI-5.1. d-DIHEN description and spray optimization

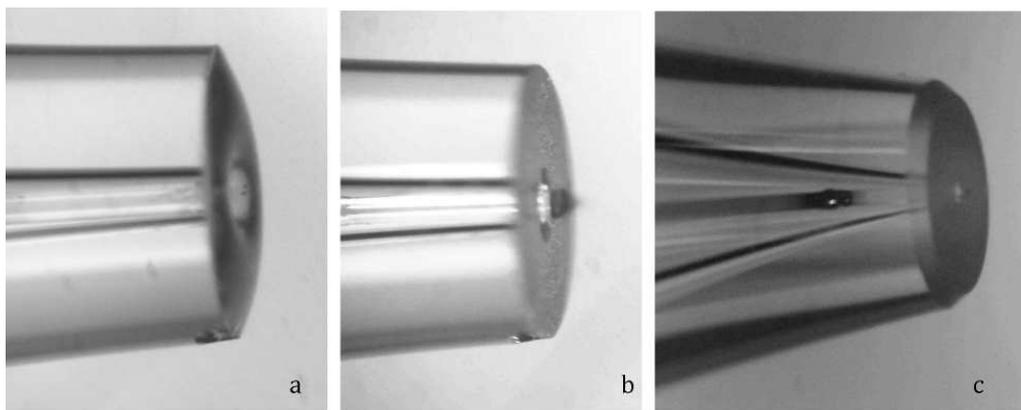
Direct injection nebulization consists in injecting the sample spray directly in the plasma, the nebulizer (a long Meinhard-like nebulizer) being introduced into the torch in place of the injector. One disadvantage of the DIHEN (Direct injection high efficiency nebulizer) was its price and readiness to melt, discouraging many one-time users. With the d-DIHEN (demountable DIHEN), the spray is adjustable and both needle and capillary can be changed apart from the whole system, thus reducing the utilization cost.

Westphal et al. (2004) give a very detailed description of the d-DIHEN. Briefly, it consists in a long borosilicate glass needle mounted in a Teflon tee support that also carries the nebulizer gas and a capillary in an adjustable vernier (Fig. VI-9). The 100 μm i.d. fused silica capillary in the middle of the nebulizer needle (polyimide coated except for the last 5 mm of the “spray” extremity) is continuous from the peristaltic pump Tygon tube to the nebulizer tip.



FigVI-9. The d-DIHEN device. It is introduced into the plasma torch, so as the needle tip is 4 mm in retreat from the end of the torch intermediate tube. Needle and capillary supports are totally demountable. The relative position of the capillary to the needle extremity is adjustable.

The d-DIHEN spray was always optimized outside of the torch. This optimization was purely visual with correct lightning of the spray: a spray as “light” as possible was required (with very small droplets), but relatively dense at the same time, and without pulsation. The needle tip – capillary distance was adjusted under a 4-times enlarging binocular microscope. Nebulizer gas flow rate was set to 0.2 l/min and tuned afterwards to optimize signal intensity and stability. Sample uptake was made through a 12 roller peristaltic pump with a 0.19 mm i.d. Tygon tube. After successive tests, we decided to work with a sample uptake rate of 15 to 60 $\mu\text{l}/\text{min}$, with most of the tests presented in this paper at 50 $\mu\text{l}/\text{min}$. The major parameter for the spray quality was the capillary – needle tip distance; it controlled the droplet size, the spray strength and its regularity. In Figure 2, three capillary – needle tip positions are shown.



FigVI-10. Optimization of the d-DIHEN spray before its introduction into the plasma torch. (a) Nebulizer capillary in retreat from the needle extremity: water meniscus at the needle extremity surface, strong yet pulsated spray, longer wash time. (b) Nebulizer capillary protruding from the needle tip: water cone at the end of the capillary, frail spray with large droplets like a light rain. (c) Nebulizer capillary almost at the end of the needle (a few 10^{th} of mm in retreat): small water cone, no meniscus, very stable spray although not so strong as (a). (NB: for this last picture a new needle, a little bit different, was used. With the new needle geometry the spray was much easier to optimize).

- In Figure VI-10.a the capillary was too far from the needle tip; the spray was powerful and consisted in relatively small droplets but it was unstable, it pulsed; under the binocular microscope we observed a large water meniscus on the needle tip surface, this meniscus being clearly pulsated; running ICP-MS measurement with such conditions led to unstable signal and longer wash times.

- Figure VI-10.b shows a capillary protruding outside of the needle tip; the spray aspect was not satisfying with large droplets looking like a fine rain; under such conditions, the torch would have melted.

- Figure VI-10.c shows the optimal capillary position (compared to figure 2a and 2b, please note that we used a new type of needle, this was however not the reason why this position was optimal): almost at the needle tip, a few tens of μm in retreat; the spray was formed of fine droplets, not so strong as for Figure VI-10.a but very regular (no pulses); under the binocular microscope the solution made a small cone out of capillary/needle, and there was no water meniscus on the needle tip surface. This was the optimal spray configuration.

Depending on both the needle type and the needle – capillary assemblage, achievement of this optimization was more or less rapid (quicker with the needle in Figure VI-10c), and got longer when the capillary – needle assemblage aged.

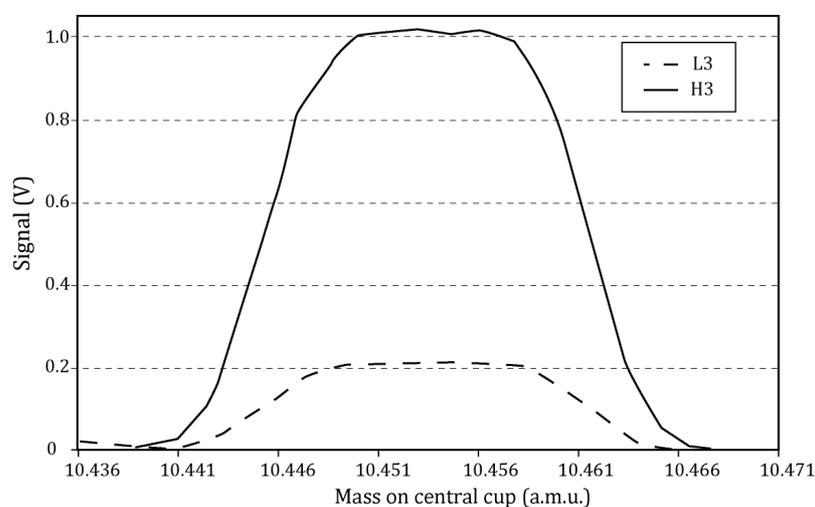
Another important parameter for d-DIHEN ICP-MS measurements was the distance between the end of the intermediate gas tube of the torch and the d-DIHEN needle tip: how close to the plasma must the direct injection nebulizer be? With the previous nebulizer gas flow and spray

optimization, we have determined that a distance of 4 mm was optimal for both sensibility and stability of the signal, similar to the 5 mm reported by Westphal et al. (2004). At 2 mm the plasma sputtering sounded dangerous for the torch and for distances larger than 6 mm a loss of sensitivity was clearly observed.

VI-5.2. MC-ICP-MS optimization and measurements

VI-5.2.1. Optimization and sensitivity

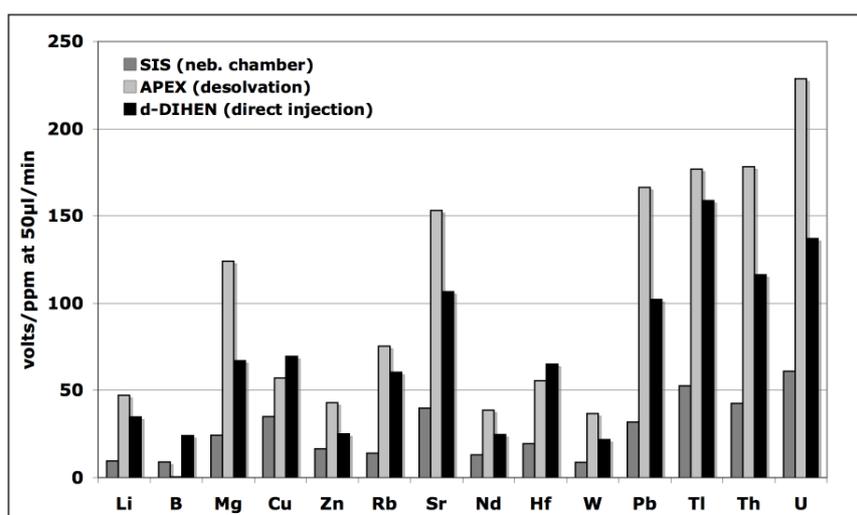
Once the d-DIHEN device had been introduced into the plasma torch, the plasma lit up (with an operating power of 1200 W and a cool gas flow of 15 l/min) and the vacuum stabilized, the peristaltic pump was started and a boron sample solution was introduced into the plasma. Signal intensity and stability were optimized by adjusting sample and auxiliary gas flows (respectively around 0.2 and 1.3 l/min), torch position, extraction and focalization lenses voltages. For a 100 ppb B solution, the sensitivity was about 1 to 1.5 V on ^{11}B (10^{11} ohms Faraday cup amplifier resistance), which is comparable to the sensitivity reported by Foster (2008) (10-15 V/ppm). ^{11}B peak was then centered, and shape optimized by focus (zoom) adjusting. Peaks were slightly rounder than those obtained with the stable introduction system (SIS: double Scott / cyclonic spray chamber; Fig. VI-11). This probably resulted from space charge effects and larger ion energy dispersion, as more water was introduced into the plasma.



FigVI-11. Peak shape of optimized ^{11}B (cup H3) and ^{10}B (cup L3) signal for MC-ICP-MS measurements. The peak is a little bit rounder than with SIS (spray chamber).

In order to estimate d-DIHEN sensitivity gain, multi-elementary solution (Li, B, Mg, Ca, Cu, Zn, Sr, Nd, Hf, Pb, Th, U) signals were measured and compared to those with SIS and APEX (Fig. VI-12). For most elements, a 2 to 3-fold increase in sensitivity, compared to SIS, was observed (after signals have been scaled to the same uptake rate and solution concentrations). However, d-

DIHEN sensitivities were comparable to APEX or even lower. It can be surprising that, despite almost 100% of the uptaken sample is introduced into the plasma by direct injection; sensitivities were only increased by a factor of 2 to 3 compared to SIS. The higher velocity and larger size of the spray droplets in the case of d-DIHEN induces lower ionization efficiency within the plasma (e.g. Lawrence et al., 1984). We tested d-DIHEN at higher torch power (up to 1600W) and observed that sensitivity was enhanced for most elements, but the plasma got really unstable demanding repeated focalization and was not usable for precise isotope measurements.



FigVI-12. Comparison of sensitivities for many elements between ${}^7\text{Li}$ and ${}^{238}\text{U}$ for 3 introduction systems: SIS (stable introduction system = double Scott / cyclonic spray Chamber, APEX desolvation system and direct injection nebulization d-DIHEN). Sensitivities are in V/ppm of the element (10^{11} ohms amplifiers) and for 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ solution uptake rate.

Apart from sensitivity gain, sample uptake rates as low as 15 $\mu\text{L}/\text{min}$ can be of high interest for some elements for which the available quantity of sample is critical (e.g. cosmochemistry samples, mineral separates in geochemistry, or Foraminifera). Moreover, sensitivity did not decrease linearly with uptake rate, and was comparatively better with d-DIHEN at lower uptake rates: a 2-fold decrease of uptake rate gave approximately three fourth of the previous signal.

Oxide production was controlled by measuring NdO^+/Nd^+ . Ratios up to 30 % (6 to 30 %, mostly depending upon the torch-cones distance) were measured, much higher than those obtained by SIS or APEX (respectively typically 9 % and 3 %), and than those reported by Westphal et al. (2004) on Ce for quadrupole ICP-MS with direct injection (4 % at 85 $\mu\text{L}/\text{min}$ sample uptake rate). Doubly-charged ion production, estimated through U^{2+}/U^+ ratio, was 0.5 to 1 %, which is a little bit lower than SIS and APEX values (respectively 1.5 and 3 %), and comparable to Westphal et al. (2004) for $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$.

VI-5.2.2. Performances for neodymium isotope measurement

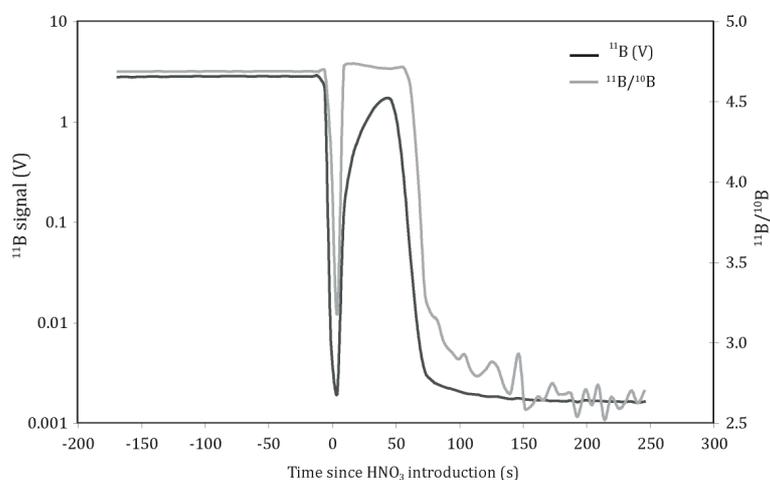
As neodymium isotope ratios are measured very precisely on MC-ICP-MS Neptune (external long-term 2σ of 10 to 20 ppm for $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ over 3 years), due to its optical geometry, Nd served as reference element for testing the quality of isotope measurements with d-DIHEN. A 200 ppb standard solution yielded a 12V signal on ^{142}Nd . The same solution of JMC standard was measured with d-DIHEN on Neptune and on TIMS Triton leading to $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511457$ on Triton and 0.511454 on Neptune, with an internal 2σ reproducibility (standard error) of 5 ppm (10 min measurement, with $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ as normalization ratio and exponential mass fractionation law). Other Nd isotopic ratios were also comparable between TIMS and MC-ICP-MS, except for $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (and this is also the case with SIS or APEX, due to the limits of the exponential mass fractionation law correction in MC-ICP-MS compared to TIMS). Nd isotope ratios were accurate using d-DIHEN, and internal standard errors were identical to those obtained with SIS or APEX as introduction systems. The general optical transmission and signal collection performances of Neptune MC-ICP-MS are thus not affected by direct injection of the spray in the plasma. Only the isotope peak shape was slightly rounder with d-DIHEN than with the classical SIS inlet system.

VI-5.2.3. Wash and bracketing procedure

A critical point concerning boron measurement in ICP inlet systems is the memory effect. With SIS, 15 to 20 minutes-long 0.5 HNO_3 washes were needed to reach ^{11}B residual signal equal to 1% of the initial signal. With d-DIHEN, 100 second 0.5 HNO_3 wash times are sufficient to reach residual ^{11}B signal as low as 1‰ of the initial signal (Fig. VI-13). The much lower contact surface area between the sample and the inlet system has a large impact upon the wash time necessary between samples. Foster (2008) ruled out the boron washout problem by using NH_3 in the spray chamber to decrease the volatility of boron in the inlet system. The use of gaseous NH_3 however requires some precautions of use, because of its toxicity towards users and reactivity towards metals and alloys present in the spectrometer. This technique is not necessarily suitable for other elements with long washout times. The use of d-DIHEN, however, by design, may decrease the wash time for other elements, and is potentially useful for those with high memory effect, such as Th (McLean et al. 2001) or Hg (Powell et al. 1992).

To account for mass discrimination and its variation through time, boron isotopes were measured by sample-standard bracketing, using the NBS SRM 951 standard (0 ‰), at either 100 or 200 ppb. Sample and standard were measured using the same method: baseline by defocusing the signal for 10s, ^{11}B and ^{10}B measurement during 2 minutes. A peak center is performed every hour. Between two consecutive solutions to be analyzed, when the

introduction capillary was moved from a vial to another, the peristaltic pump was switched off, to avoid any aspiration of air bubbles that lead to plasma extinction. The automation of the technique in this regard is under development.



FigVI-13. d-DIHEN wash in HNO₃ 2% after B NBS 951 standard at 200ppb measurement for 10 minutes (black line for ¹¹B intensity and grey line for ¹¹B/¹⁰B isotopic ratio).

Combined with the necessary wash and uptake times, the standard-sample-standard sequence lasts for 10 to 12 minutes, a time lapse on which the variation of instrumental mass fractionation is small (0.1‰ on average) and can be considered as linear. Our technique allowed five to six sample $\delta^{11}\text{B}$ to be measured per hour, which is more than twice as much samples as processed by Foster (2008) in the same time lapse, one sample being measured each 30 min. Accuracy of $\delta^{11}\text{B}$ measurements was verified by measuring an enriched standard at -43.15 ‰ and seawater NASS-5 processed through chemistry every 10 samples. Performances of our technique for boron isotope analysis are presented in the after-next paragraph.

VI-5.3. Boron chemical separation

Before isotope measurements, boron was extracted from seawater and carbonate samples by ionic chromatography following a method adapted from Gaillardet and Allègre (1995) and Lemarchand et al. (2002). Two modifications of the previous methods were carried out: 1/ replacement of HCl and NaCl by HNO₃ and NaNO₃ during the whole process, and 2/ no final “micro-sublimation” for organic matter (OM) removal (Gaillardet et al., 2001), which was strictly necessary for TIMS measurements. Elimination of HCl avoided a possibly critical evaporation step at the end of the separation in order to change from HCl media into HNO₃ (introduction medium in ICP-MS). The potential influence of organic matter in the sample on isotopes measurement has however been tested: it appeared not critical. Skipping micro-sublimation also has reduced the chance of losing boron and made the whole process easier.

Concerning seawater, in which boron concentration allows for the extraction of sufficient boron with a small amount of solution, 50 to 100 μl of sample (200 to 500 ng B) at pH 7-9 (adjusted with distilled ammonia) were directly loaded onto a 10 μl Amberlite IRA-743 column. After H_2O and $0.6 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaNO}_3$ washing steps, boron was eluted with 50 μl of 0.5M and 100 μl of $0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$. The final 150 μl were diluted to 100-200 ppb B solutions (in HNO_3 0.05 mol l^{-1}), ready to be measured by MC-ICP-MS. For carbonate samples, matrix was first removed on an AGW-50X8 resin (which does not retain boron) and the fraction containing boron was then passed through a 50 μl Amberlite IRA-743 column, with proportional volumes of the same wash and elution reagents as for 10 μl columns

The validity of the extraction procedure has been tested for each new column by purifications of standard NBS SRM 951 and seawater NASS-5. Boron isotopic measurements for these tests are presented in Table VI-2. NASS-5 separation replicates gave $\delta^{11}\text{B}=39.85 \pm 0.34 \text{ ‰}$ (2σ , $n = \text{XXX}$). Foster (2008) reports an external reproducibility of 0.25 ‰ on seawater (2σ , $n=7$). For NBS SRM 951 boron standard solution, the replicates lead to $\delta^{11}\text{B}=-0.02 \pm 0.36 \text{ ‰}$. This 2σ is only 0.09 ‰ higher than the external reproducibility without chemical separation. The potential bias induced by chemical purification is thus not an obstacle at this precision level.

Std	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	Std	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	NASS_5 Nr	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)
1	0.13	9	-0.23	1*	39.85
2	-0.09	10	-0.09	2*	39.72
3	0.14	11	0.22	3*	39.87
4	0.00	12	0.01	4*	39.83
5	-0.08	13	-0.20	5*	39.85
6	0.07	14	-0.03	6	39.69
7	0.19	15	-0.12	7	39.89
8	-0.03	16	-0.18	8	39.97
				9	40.02
				10	40.15
Av. Std		-0.02±0.28		Av. NASS_5	
				39.88±0.27	

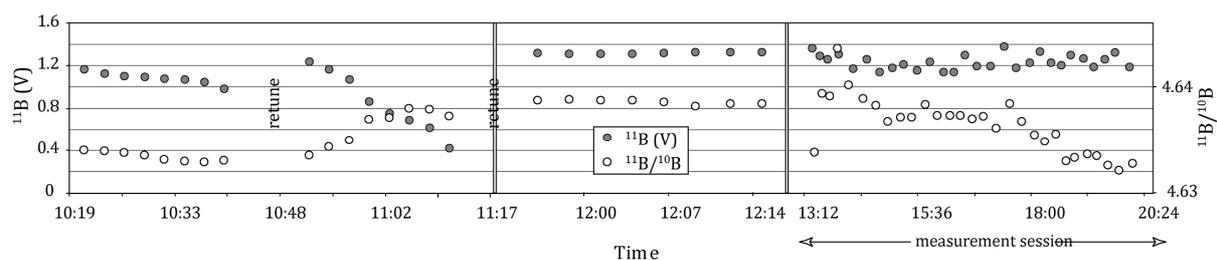
Table VI-2. $\delta^{11}\text{B}$ values for 10 different chemical extractions of boron from seawater NASS-5 and NBS 951 standard through 10 μl Amberlite IRA-743 columns.

Extraction blanks for the 10 μl column purification step were $0.25 \pm 0.05 \text{ ng}$ of boron (2σ , $n = 4$). As we generally extract at least 100 ng of boron from our samples, this blank represents less than 0.3% of the sample. We measured an average $\delta^{11}\text{B}$ of approximately -2 ‰ for these extraction blanks. A simple calculation shows that the $\delta^{11}\text{B}$ of 200 ng boron seawater samples would be lowered by -0.06 ‰ at this blank level (which gathers purification and instrument blanks).

VI-5.4. Performances of MC-ICP-MS boron measurement with d-DIHEN

a. Stability of the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio

Generally, a loss of 30 % of the signal was observed during the first hour after plasma ignition and first signal optimization, with a drift of around -2 ‰ in the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio of a boron standard solution (Fig. VI-14). After a stabilization time (approx. two hours after plasma ignition), during which signal was regularly re-optimized when ^{11}B intensity drops, the instrument was ready for sample boron isotope measurement, as $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ only varies of 0.1 to 0.3 ‰ per hour. The ion beam might have to be refocused 2 to 3 hours later (torch position, not gas flows or optical lenses). During one measurement session the bracketing of standards relatively to their two closest standard neighbors gave a mean value of 0.0 ± 0.25 ‰ (2σ). The internal standard error of one measurement varied between 0.00007 and 0.00025 for 200 ppb sample and standard solutions (2 min measurement time). It was rather included between 0.00020 and 0.00050 for 50 ppb sample solutions. This is close to the internal reproducibility given by Foster (2008) on a similar instrument.



FigVI-14. Evolution of ^{11}B intensity and measured $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio during one measurement session. (NB: discontinuous time scale). Filled circles represent ^{11}B intensity (V) and open circles $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio. Two hours after plasma lighting up, ^{11}B intensity and $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio of a standard solution are stable enough to start sample measurement. During a measurement session (approx. 10 hours), standard solution $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio varies of less than ± 0.5 ‰. Internal errors for standard solution $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio (2σ) are between 8.10^{-5} and 23.10^{-5} , smaller than the dots.

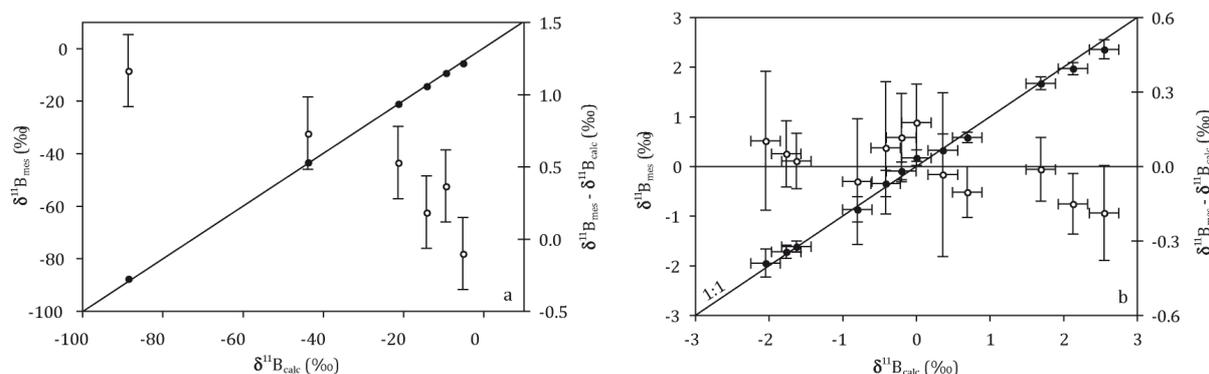
b. External and internal reproducibility

In order to evaluate the best external reproducibility of the standard-sample-standard bracketing technique with d-DIHEN, we bracketed the standard solution over itself for one night, without any peristaltic pump shutdown or retuning of the instrument. During this 12 hours experiment, the ^{11}B intensity and $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio had drift of respectively 7 % and 0.5 ‰. We then gathered the measurements by 30 cycles of 2s in order to simulate our classical sample/standard measurement and calculated bracketed $\delta^{11}\text{B}$ values of the standard for intervals of 6, 12, 18, 24 and 30 minutes. Statistics results are given in table 2. We observed a good stability of the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$, as no higher external reproducibility is calculated for longer time intervals between bracketing standards. It is worth noticing that gathering the measurement

cycles by blocks of 60 or even 120s lead to a slightly better reproducibility of 0.2 ‰ (instead of 0.25 ‰ for 12 min between 2 standards).

c. Enriched standards

We tested the accuracy of our boron isotopic measurements with d-DIHEN by analyzing a set of “enriched standards”. Boron isotopic standard NBS SRM 951 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.04362 \pm 0.00137$, Catanzaro et al., 1970) was mixed in various proportions with boron spike NBS SRM 952 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 0.05348$, Nakamura et al. 1992) on one hand, and with purified NASS-5 seawater on the other hand. This resulted in solutions having known $\delta^{11}\text{B}$ between -90 ‰ and 40 ‰. Measured and calculated $\delta^{11}\text{B}$ agreed, within analytical and weighing uncertainties, as shown in Figure V-21a. Another series of enriched standards with $\delta^{11}\text{B}$ isotopic ratios from -2.0 to +2.5 ‰ was prepared in order to confirm our capacity to discriminate isotopic compositions as close as 0.2 ‰. Results (average of 3 measurements) are presented in Figure VI-15b.



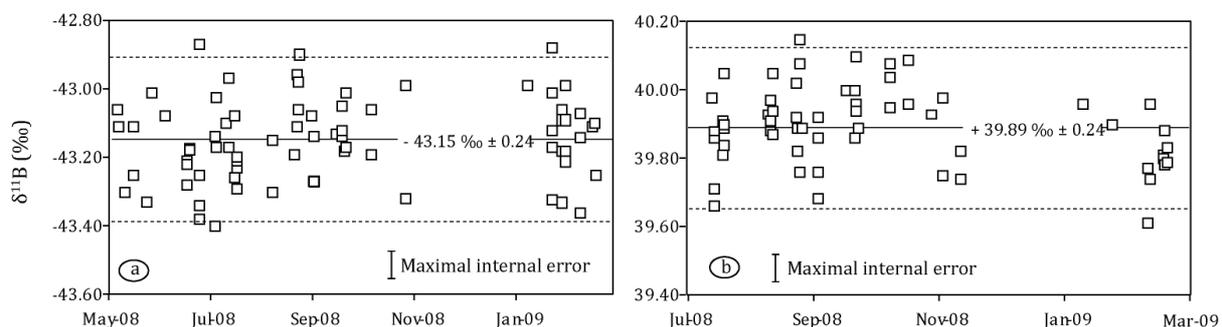
FigVI-15. Accuracy of MC-ICP-MS boron isotopic measurements with the d-DIHEN tested by “enriched standards”: calculated and measured $\delta^{11}\text{B}$ of standard-spike weighted mixtures are compared for two $\delta^{11}\text{B}$ ranges: (a) from -90 to 0 ‰ and (b) from -2 to 2.5 ‰. Closed symbols are for measured $\delta^{11}\text{B}$ and open ones for the difference between measured and calculated $\delta^{11}\text{B}$. For both series the agreement is very good (even excellent for the second one). This proves our ability to distinguish $\delta^{11}\text{B}$ as close as 0.2 ‰.

We observed an excellent correlation between measured and calculated $\delta^{11}\text{B}$ for this second series of enriched standards, with a linear correlation coefficient R^2 higher than 0.99; all points fell on the 1:1 slope. Even if the external instrumental reproducibility is as high as 0.25 ‰, we are perfectly able to discriminate values as close as 0.2 ‰.

d. Long-term instrumental external reproducibility

Accuracy of our method was also daily verified by bracketing a synthetic standard at -43.1 ‰ (SE43) and a NASS-5 seawater sample (processed through separation chemistry) every ten

samples. Long-term measurements are reported in Figure VI-16 (over 10 months for SE43 and 9 months for NASS-5).



FigVI-16. $\delta^{11}\text{B}$ values evolution of SE43 synthetic standard (8a) and NASS-5 seawater (8b) (processed through purification chemistry). These two solutions were measured at the beginning of each measurement session and then every ten samples. Solid lines represent the average ratios and dotted lines the 2σ intervals.

External reproducibility for these 2 reference samples is identical (0.25‰) and is also the same as for the standard alone (Table VI-3, for 12 min between 2 standards).

bracketing interval	6min	12 min	18 min	24min	30 min
mean $\delta^{11}\text{B}$ (‰)	0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00
2σ (SD) (‰)	0.23	0.25	0.27	0.29	0.25
highest $\delta^{11}\text{B}$ (‰)	0.31	0.29	0.32	0.27	0.35
lowest $\delta^{11}\text{B}$ (‰)	-0.30	-0.33	-0.33	-0.40	-0.23

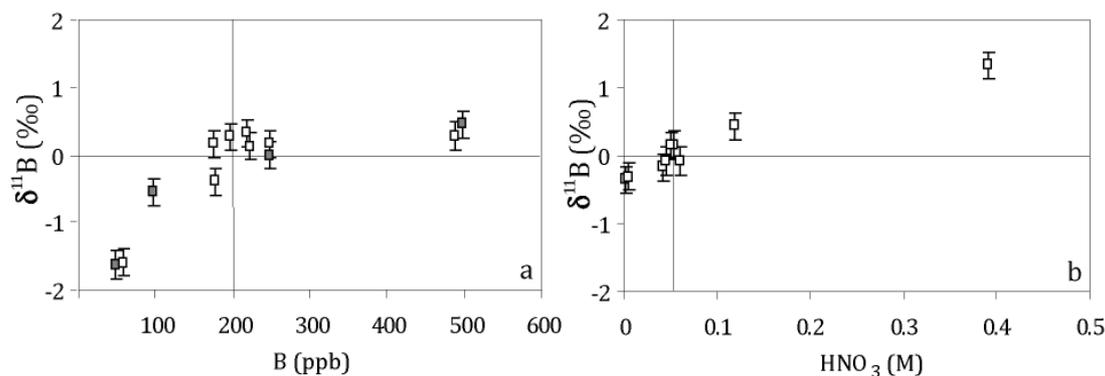
Table VI-3. Bracketing of the NBS SRM 951 B standard over itself during one night. We calculated mean bracketed standard $\delta^{11}\text{B}$ for 30 cycles measured every 6, 12, 18, 24 and 30 minutes. Best external reproducibility we can expect for B measurement with our actual d-DIHEN setup is 0.23‰ . During this 12 hours experiment, ^{11}B intensity and $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio had drift by respectively 7% and 0.5‰ .

Chemically purified seawater boron does not give less reproducible results than a synthetic standard, not processed through purification chemistry. There is therefore no apparent matrix effect due to chemical extraction, which is moreover efficient enough for removing ions that could perturb the measurement. We propose a NASS-5 seawater $\delta^{11}\text{B}$ value of $39.89 \pm 0.24\text{‰}$. This value is consistent with already published seawater $\delta^{11}\text{B}$ (Vengosh, Starinsky et al. 1991; Hemming and Hanson 1992; Gaillardet and Allègre 1995; Barth 1997; Spivack and You 1997) (Lécuyer et al. 2002) (Aggarwal, Sheppard et al. 2003; Hönisch, Bijma et al. 2003; Foster 2008), ranging from 39.4 to 40.26‰ , with an average of 39.70‰ . It is in the upper part of the range. NASS-5 could be used as reference sample in future seawater boron studies, and inter-compared to other precise $\delta^{11}\text{B}$ determinations by other laboratories.

VI-5.5. Acidity, concentration and matrix effects

A set of standard solutions with B concentrations ranging from 50 ppb to 300 ppb was bracketed by the “reference” standard solution at 200 ppb (Fig. V-23a). Deviation of the $\delta^{11}\text{B}$ from the internal variability of the instrument was more than 0.25 ‰ when the concentrations differed for more than 10 to 20 % from the bracketing standard. It even reached 10 ‰ at 10 ppb, instrumental blank effect being then not negligible anymore. However, bracketing of the previous SE43 solution at 200, 100, 50 and 25 ppb by standard solutions at the same concentrations gave fairly reproducible $\delta^{11}\text{B}$ measurements: respectively -43.1, -43.3, -42.9 and -42.7 ‰. It is of primary importance to use the same concentration for standard and sample solutions. Measurements are still accurate (but less precise) even at low concentration; the instrumental blank does not influence the measurement as it annihilates during bracketing.

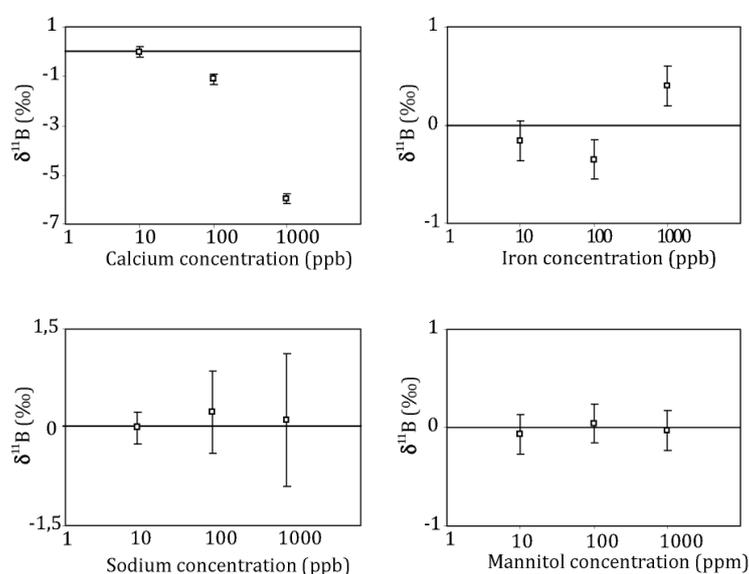
Standard solutions with HNO_3 concentrations from 0.01 mol l⁻¹ to 0.09 mol l⁻¹ were also bracketed with the “reference” standard solution at 0.05 mol l⁻¹ HNO_3 (Fig. VI-17b). Measured $\delta^{11}\text{B}$ are linearly correlated to the HNO_3 concentration. A variation in HNO_3 concentration of $\pm 20\%$ is tolerated provided the analytical precisions.



FigVI-17. NBS 951 standard $\delta^{11}\text{B}$ variations with (a) boron and (b) HNO_3 concentrations. Open squares are bracketed relatively to a 200 ppb solution and closed squares relatively to a 250 ppb solution. Best bracketing measurements are achieved when sample and standard solutions have similar boron concentration and acidity (within 20%). Internal errors calculated by error propagation are lower than 0.06 ‰.

Finally, we assessed matrix effects by measuring standard boron solutions in which various quantities of Fe, Ca, Na and mannitol were added. Fe and Ca are likely to be released in the final elution fraction of the chemical boron separation of carbonate samples. Mannitol is used as an analogue of organic matter. Na is added as NaNO_3 during the separation chemistry and may be present in the purified sample. Na-enriched measurements have been triplicated. Results of these experiments are represented in Figure VI-18. Reported error bars are external 2σ for the Na-spiked solutions and internal 2σ for the other points (Fe, Ca and mannitol). Iron, sodium and

mannitol enriched standards do not systematically deviate from the $\delta^{11}\text{B}$ of the “reference” standard with increasing concentration but tend to give less reproducible measurements. This is particularly evident for Na, for which triplicate measurements give increasing external standard deviations with increasing concentrations. The $\delta^{11}\text{B}$ of the standard solution is shifted towards more and more negative values with increasing Ca concentration in the standard solution. Wash times after mannitol enriched solutions are longer than usual, but the absence of $\delta^{11}\text{B}$ shift compared to the reference standard confirms the possibility of skipping the final microsublimation step of Gaillardet et al. (2001) purification protocol (dedicated to the removal of potentially present organic matter, which would have led to isobaric interferences for B isotopic measurement by P-TIMS). We also tested acetic acid as an organic matter analogue (and used for carbonate dissolution), and no shift of $\delta^{11}\text{B}$ has been observed with increasing concentrations of acetic acid added (0.002 to 0.01 mol l⁻¹).

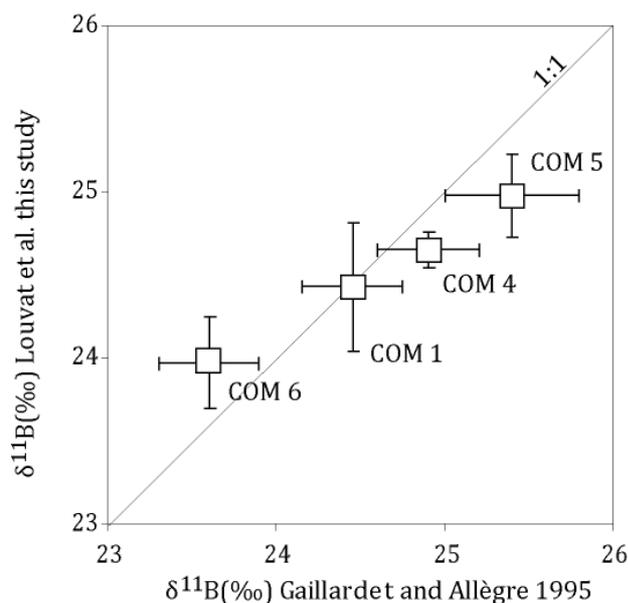


FigVI-18. NBS 951 standard $\delta^{11}\text{B}$ variations with addition of different compounds (Fe, Ca, Na and mannitol as an organic matter analog). These ions could potentially pollute the boron fraction after its chemical separation. For sodium, samples have been measured twice and error bars represent the external reproducibility. For the other added elements, error bars on $\delta^{11}\text{B}$ represent the internal 2σ error.

VI-5.6. Application to modern corals

Three modern corals, already analyzed by Gaillardet and Allègre (1995), have been chosen for a comparison between P-TIMS and d-DIHEN MC-ICP-MS boron isotope measurement. A detailed description of corals COM1, COM4, COM5 and COM6, all with different origins, can be found in Gaillardet and Allègre (1995). 10 to 20 milligrams of finely crushed samples were washed in distilled H₂O and dissolved in 0.100 ml of 4M HNO₃ in a closed beaker plunged for half-an-hour in an ultrasonic tank. The resulting solution is diluted with 0.4 ml of H₂O and centrifuged. For

carbonate samples, it is necessary to purify the solution from its carbonate matrix before extracting boron. It is thus first passed through Dowex AG50X8 cationic resin, which retains the carbonate matrix but not boron. The boron fraction is then purified onto a 50 μl Amberlite IRA-743 column, as explained in paragraph 4. In order to test the reproducibility of this B separation on carbonate samples, we performed 3 different chemical separations for sample COM6. Boron isotopic compositions have been measured at least three times for each sample. Results are given in Table VI-4 and represented in Figure VI-19.



FigVI-19. $\delta^{11}\text{B}$ of four different corals measured by MC-ICP-MS with d-DIHEN (this study) and by N-TIMS (Gaillardet and Allègre, 1995). Vertical error bars represent instrumental reproducibility for COM1, COM4 and COM5 and total external reproducibility (3 different separation chemistries) for COM6.

MC-ICP-MS and P-TIMS data are in good agreement; differences are smaller than 0.4 ‰ between our determinations and Gaillardet and Allègre (1995) P-TIMS values. These data validate our MC-ICP-MS measurement with d-DIHEN. The boron isotopic measurements we carried out on carbonates concerned samples for which the amount of sample was not an issue (modern corals). We did not try to measure the smallest possible boron quantity. For a duplicated analysis, 400 μl of solution at a minimum concentration of 50 ppb are needed; those correspond to 20 ng of boron. 50 to 100 ng of boron is a comfortable amount to perform high quality boron isotope analysis by MC-ICP-MS with direct injection. This is comparable to Foster (2008) performances: he performed boron analyses on 1-3 mg foraminifera carbonate yielding 30-50 ng of boron.

$\delta^{11}\text{B}$	this study	n	Gaillardet & Allègre, 1995
COM1	24.41 \pm 0.35	4	24.45 \pm 0.3
COM4	24.65 \pm 0.11	3	24.90 \pm 0.3
COM5	25.01 \pm 0.20	7	25.40 \pm 0.3
COM6	23.97 \pm 0.28	11	23.60 \pm 0.3

Table VI-4. $\delta^{11}\text{B}$ of four modern corals already measured by Gaillardet and Allègre (1995). n is the number of measurements. 3 different chemical separations have been processed for COM6. Errors are in 2σ .

VI-5.7. Conclusions

The boron measurement protocol with d-DIHEN direct injection nebulization we detail in this paper is accurate and precise. One major advantage of d-DIHEN for boron analysis is the shorter wash times, reducing the time interval between sample and standard in the bracketing procedure. For most elements between Li and U masses, the 3 to 4 fold sensitivity gain with d-DIHEN relative to classical spray chamber is similar or a little bit smaller than that with APEX desolvation system. The measurement protocol is the following: 1/ the spray is optimized before its introduction into the torch to get a fine and stable cloud of non-discernable droplets, 2/ after plasma ignition, the signal is optimized both in term of stability and intensity, 3/ a delay of one or two hours is necessary to warm the ICP-MS source, delay during which ratio and signal variations are checked, 4/ reference enriched standard (at -43.1 ‰) and NASS-5 purified seawater are measured to ensure that $\delta^{11}\text{B}$ are accurate.

Accuracy was tested by measuring boron in two series of enriched standards of known isotopic compositions between -90 and 40 ‰ and between -2 and 2.5 ‰. We assess a resolving power of 0.2 ‰. External reproducibility of one enriched standard SE43 and of NASS-5 seawater measured every ten samples during many months gave a 2σ standard deviation 0.25 ‰, which is also the reproducibility of a standard solution bracketed over itself for 12 hours. We propose a $\delta^{11}\text{B}$ mean value for NASS-5 seawater of 39.90 ± 0.23 ‰. Replicate chemical separations of standard and seawater solutions both gave $\delta^{11}\text{B}$ reproducibility of 0.28 ‰. With increasing precision of boron isotope measurements, boron chemical separation becomes the critical point. The P-TIMS previously published data on 4 modern corals and our d-DIHEN MC-ICP-MS are in good agreement, and our protocol led to a total external reproducibility (chemistry plus analysis) between 0.1 and 0.5 ‰ (2σ). Finally, preliminary sensitivity tests on other elements than boron and the accuracy of Nd isotopes measurements demonstrate the potential for using d-DIHEN for a large range of applications on MC-ICPMS.

VI-5.8. Acknowledgements

We are thankful to M. Gärtner (Analab) for technical support and collaboration for d-DIHEN improvement. Supportive discussions with G. Manhès, J.-L. Birck and J. Gaillardet helped our analytical development. Thanks to Eric Douville (LSCE, Saclay, France), who first enthusiastically tried our method for seawater and carbonate samples. Our manuscript benefited from constructive remarks by J. Moureau, E. Douville and J. Gaillardet. This work was partly funded through IFP-IPGP convention 31-231 and by INSU (CNRS) PHARE project. This is IPGP contribution number XXX.

Conclusion

Les propriétés physico-chimiques du bore en font un traceur des variations de la valeur du pH d'une solution. Les variations de composition isotopique du borate ne dépendent en effet que du pH dans la gamme de pressions et de températures de l'eau de mer. Le borate est très probablement incorporé dans les carbonates sans fractionnement supplémentaire. Par conséquent, la composition isotopique du bore de carbonates biologiques permet d'accéder à la valeur du pH de l'eau de mer dans laquelle l'organisme a vécu. Cependant, les difficultés analytiques entraînent de larges discordances entre laboratoires. Des améliorations sont encore à apporter mais les interprétations en termes de pH sont néanmoins significatives, au moins en termes de variations relatives.

Nos tests de justesse sont pour l'instant convaincants et les comparaisons entre données PTIMS et MC-ICP-MS pour quelques coraux fournissent une cohérence bien meilleure que celle aujourd'hui affichée par la littérature. Il serait pertinent de réaliser des tests précis d'ajouts dosés. Ceux-ci permettent l'évaluation fine d'un éventuel effet de matrice qui affecterait la mesure du rapport isotopique (Tipper et al. 2008).

Le deuxième point d'amélioration est l'acquisition d'un système permettant l'automatisation des analyses. En effet, l'extinction de la pompe péristaltique permet d'éviter l'introduction d'air dans le système entre deux analyses, mais elle semble nuire à sa stabilité du fractionnement et donc à la reproductibilité des mesures. Nous avons bon espoir de voir cette étape se réaliser très prochainement.

**Chapitre VII - Etude de la crise de la
sédimentation carbonatée du Bajocien et
implications pour le cycle Jurassique du carbone.**

Introduction

L'étude de la composition isotopique des carbonates permet donc de tracer des variations de pH océanique dans les temps anciens. Nous avons étudié dans la partie 1 des perturbations à court terme du cycle du carbone (inférieur à 1 Ma). Sur le moyen terme (10^6 ans), nous avons vu au chapitre I que les organismes carbonatés avaient évolué, l'apparition du phytoplancton calcaire au Jurassique ayant probablement entraîné une modification majeure dans le cycle du carbone. Cependant, le Jurassique est également marqué par un hiatus de 22 Ma dans la production carbonatée au niveau de la Téthys occidentale. Durant ce hiatus, les sédiments sont marqués par une forte occurrence de radiolarites.

Nous avons voulu étudier la composition isotopique de carbonates du Bajocien pour deux raisons : vérifier la faisabilité de l'étude des isotopes du bore en roche totale et explorer les variations de pH associées à cette perturbation de la production carbonatée dans un contexte d'eutrophisation du bassin Téthysien.

Cette étude est présentée sous la forme d'un article anglais soumis à *Chemical Geology*.

VII-1. Boron isotopes in middle Jurassic limestones: constraint on a carbonate crisis

Guillaume PARIS, Annachiara BARTOLINI, Yannick DONNADIEU, Valérie BEAUMONT and Jérôme GAILLARDET

Abstract

Boron isotopes provide a powerful tool for seawater pH reconstructions. Nevertheless, their application on bulk rocks has never been clearly investigated. Herein, boron isotopes were measured in early Bajocian samples from the Terminilietto section (Italy) to assess the interest of bulk rock $\delta^{11}\text{B}$ values measurement in paleoenvironmental investigations. Boron extracted from carbonate from the Terminilietto section has isotopic composition ranging from 10 ‰ to 12 ‰ and boron content between 0.75 and 1.45 ppm, clearly lower than modern carbonates ranges, suggesting a lower $\delta^{11}\text{B}$ value for middle-Jurassic seawater. In the southwestern Tethys, the early Bajocian is marked by a change in sedimentation from calcareous to radiolaritic lithologies, concomitant with a $\delta^{13}\text{C}$ positive excursion and hiatus in several sections. Boron isotopic compositions are compared to major and trace element analyses to investigate potential alteration of the carbonate primary signal. Fe and Al contents provide useful information on clay contamination and sedimentation style. Once determined how much the measured bulk rock $\delta^{11}\text{B}$ could be interpreted as seawater paleo-pH proxy, pH evolution of seawater during the early Bajocian is investigated. The $\delta^{11}\text{B}$ values measured in carbonates constrain the middle Jurassic seawater boron isotopic composition, which might have been lower in the past than the modern one. The $\delta^{11}\text{B}$ values suggest a seawater alkalinization that reflects the atmospheric CO_2 decrease following a probable phase of volcanism intensification prior to the Aalenian-Bajocian boundary. The carbonate crisis itself might also have promoted pH rise through progressive $[\text{CO}_3^{2-}]$ accumulation in seawater. The $\delta^{13}\text{C}$ positive excursion is delayed with respect to the pH increase, suggesting that the biological pump response has been delayed until hypothetical processes such as modification of oceanic dynamics triggers an increase of radiolarian flux, resulting in a more efficient ballast of organic matter to sea-bottom.

Keywords: Boron Isotopes, MC-ICP-MS, Bulk Rock, Carbonate, Jurassic, Seawater

Introduction

The boron system in oceanic carbonates is a geochemical tool for paleo-seawater acidity reconstruction (Hemming and Hanson 1992). Nevertheless, it has been applied only on single species samples with the exception of the study of Neoproterozoic Snowball Earth aftermath carbonates (Kasemann et al. 2005). Boron isotopic composition in carbonates have been measured on brachiopods through the Phanerozoic (Lécuyer et al. 2002; Joachimski et al. 2005). The potential of bulk rock boron isotopes as a paleo-pH proxy has not been investigated for Phanerozoic times. The limestones from the early Bajocian are a good candidate for such investigation. The early Bajocian (from -171.6 to -167.7 My) is a period of sedimentological modifications in the southwestern Tethyan realm, expressed both by the onset of widely distributed radiolarite deposition and the drastic reduction of carbonate sedimentation rate. The sedimentological transition is coeval with a positive excursion in the carbon isotopic composition of the carbonates ($\delta^{13}\text{C}$) from the Tethyan margins. Recorded in several sections of sub-Mediterranean and sub-Boreal provinces, this excursion is generally interpreted as an increase of organic carbon sequestration connected to seawater eutrophication (Bartolini et al. 1996; Bartolini and Cecca 1999; Jenkyns et al. 2002; Morettini et al. 2002; O'Dogherty et al. 2006).

Variations of pH values at that time could help to discriminate between the different triggers suggested for this sedimentological transition. (Winterer and Bosellini 1981) first suggested a deepening of the sedimentation basin, positioning the seafloor below the CCD. Also Dromart and coworkers (1996) propose that the CCD may have shallowed at this time as a result of increasing volcanic CO_2 degassing to the ocean-atmosphere system. Alternatively, volcanic CO_2 could promote weathering intensification and consequent nutrient delivery to the oceans, favoring siliceous over calcareous producers, without mentioning volcano-hydrothermal activity fertilizing ocean through biolimiting metals input (e.g. Fe, Ni, Cu; Bartolini et al., 1996; Racki and Cordey, 2000). In such a case, ecological factors are the triggers of the sedimentological transition (Baumgartner 1987; Baumgartner 1990; Gorican 1994; Bartolini et al. 1996). More recently, it has been suggested that eutrophication and radiolaritic sedimentation are due to modification of oceanic circulation patterns in western Tethys due to plate-tectonic motion (Muttoni et al. 2005).

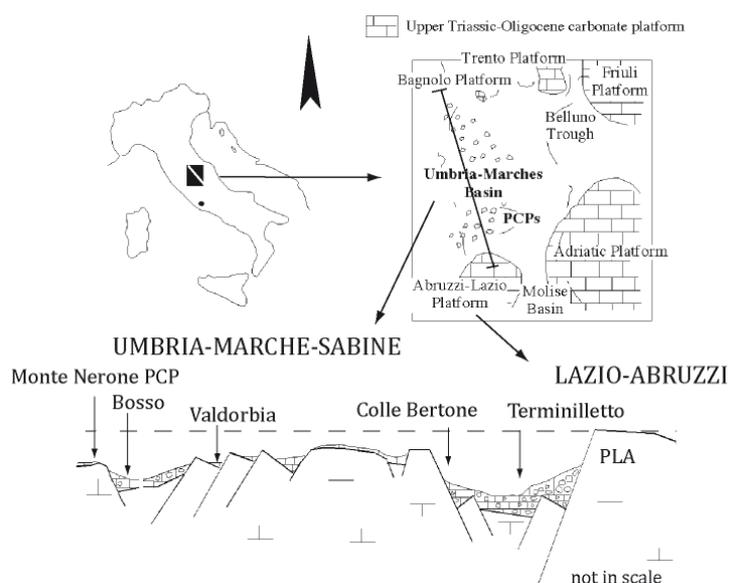
In the case where CO_2 volcanic degassing acidifies the sea-water and inhibits the carbonate factory, a clear decrease in seawater pH should be observed. Hence, in order to discriminate between previous scenarios, we report here the first bulk rock analyses for boron isotopic composition ($\delta^{11}\text{B}$) in Jurassic limestones. We used a recently developed method incorporating a MC-ICP-MS equipped with a d-DIHEN system (Louvât et al. submitted) allowing determination

of boron isotopic ratios with a precision better than 0.3 ‰. Yet, interpretation of boron isotopic composition in bulk rock is not trivial as different components are present and diagenesis has to be evaluated. We therefore present trace and major element analyses that are of interest regarding primary vs. diagenetic signals or detritic influence. We unravel the respective evolution of seawater pH and $\delta^{11}\text{B}$ evolution, as both affect the isotopic values measured on carbonates to interpret data in terms of paleoenvironmental implications.

VII-1.1. Geological setting and summary of previous investigations

During the Mesozoic, the Umbria-Marche-Sabina basin (UMS basins, Fig. 1) was part of the southwestern continental margin of the Tethyan seaway. This basin formed in the early Liassic, following the drowning of parts of the large Triassic carbonate platform. The post-drowning submarine rift topography consisted of fault-bounded structural highs (pelagic carbonate platforms, PCPs (Santantonio 1993) and basinal settings. The UMS basin was distant from detrital-terrigenous continental inputs and surrounded by remaining shallow water carbonate platforms. Carbonate production and export in platforms, thus largely determined basinal facies evolution during Jurassic times.

The studied Middle-Late Jurassic Terminilletto section outcrops in the southern part of the UMS Apennines. It is close to the Lazio-Abruzzi carbonate platform from which it received abundant shallow-water carbonate particles. This is why the section is much more calcareous and thicker than those distal from carbonate-platforms. The studied part of the Terminilletto section concerns the Calcari e Marne a Posidonia member, described as a well-bedded micritic limestone (a combination of calcareous nannoplankton and periplatform ooze) with local cherts (Bartolini et al. 1996).



FigVII-1. Geological settings and geographical localization of the Terminilletto section (Bartolini et al. 1999). The section (c) is located on map (a) (white line) and geological sketch (b) (black line)

During latest Aalenian-early Bajocian time interval, carbonate export from the nearby platform shows a marked increase of crinoids. Crinoids can be favored by high trophic conditions and indicate degradation phases of carbonate platform production (Föllmi et al. 1994). In the UMS basin PCPs, early Bajocian sediments contain very low diversity biological assemblages, dominated alternatively by *Bositra buchii*, crinoids and blooms of protoglobigerinids, altogether mirroring a level of abundant nutrients in seawater. Increase of visible cherts, paralleling the $\delta^{13}\text{C}$ positive excursion (Fig. 2), and changes in composition of radiolarian assemblages (e.g. increase of *Nasellaria* respectively to *Spumellaria*) were interpreted as reflecting a rise in biosiliceous flux (Bartolini and Cecca 1999) or better radiolarian preservation (O'Dogherty et al. 2000). Both interpretations are potentially similar, with radiolarian preservation being favored by an increase in biosiliceous flux linked to high nutrient concentrations in the surface seawater (Kennett 1982; Honjo 1984; Takahashi 1991; Caulet et al. 1992; Milliam and Takahashi 1995). Maximum values of $\delta^{13}\text{C}$ have been correlated with the onset of a major hiatus lasting for 20.5 ± 1.5 Myr on PCPs in the UMS basin (Bartolini and Cecca 1999; Morettini et al. 2002). On the PCPs, the carbonate production crisis culminates with the presence of microbial hard-grounds.

In summary, the UMS basin and nearby carbonate platform sediments during the latest Aalenian-early Bajocian time interval are marked by a progressive increase of trophic conditions that favored the proliferation and preservation of radiolarians and disfavored calcareous organism production.

VII-1.2. Material and methods

We select 13 samples between 50 and 110 m to cover parts of the section before and during the carbon isotope positive excursion and also providing lithological homogeneity. The micritic sampling points are carefully selected under a stereomicroscope to avoid material containing stylolites, calcite veins, and bioclasts. The samples are finely crushed in an agate mortar. Rock-Eval analyses are completed to evaluate their mineral carbon content. Selected samples contain primarily calcite but some clay cannot be avoided. 200 mg of powder are dissolved with 1.1 ml of 4M HNO_3 and ultrasonicated in a closed beaker for one hour. The solution is cooled to room temperature for one hour before centrifugation for 45 minutes at 4400 rpm. The supernatant is removed and diluted to reach a volume of 4 ml with a HNO_3 concentration of about 0.1 M. This solution is then loaded into 3 ml of Dowex AG50X8 cationic resins to remove Ca, Al and Fe from the solution. The boron separation protocol is then basically similar to that developed by (Lemarchand et al. 2002), except that to avoid the use of chloride within the plasma torch, Cl was replaced by NO_3 and HNO_3 and NaNO_3 were used in place of HCl and NaCl, respectively). The solution eluted from the Dowex resin is concentrated and purified using two sizes of columns (50 μl and 10 μl) containing H_2O conditioned Amberlite IRA 743 resin. Prior loading onto

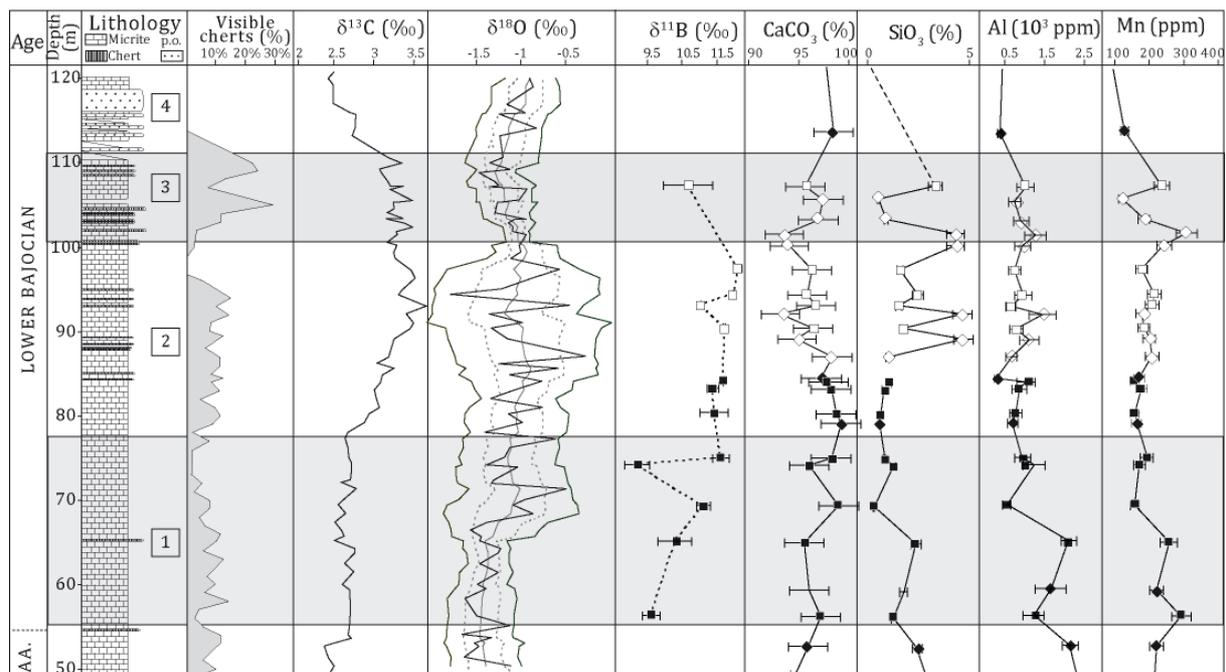
Amberlite, solution pH is increased to a value between 8 and 10 using distilled ammoniac to optimize the affinity of boron for Amberlite 743. The resin is then washed with H₂O and NaNO₃, to elute the remaining cations and anions. Boron is eluted using successively 0.5 and 0.1 M HNO₃. The final elution volume is 150 µl, which is then diluted to reach 1 ml of HNO₃ 0.05 M.

Boron isotopes were measured utilizing a ThermoFinnigan MC ICP-MS Neptune. We used a d-DIHEN (demountable- Direct Injection High Efficiency Nebulization) injection system providing a typical instrumental reproducibility of 0.3 ‰ (given as a 2σ confidence interval). The system is described in (Louvat et al. submitted). The total contamination blank of this procedure is 3 ng ± 1 with an isotopic composition of roughly 0 ‰, not precisely measured. This represents 1.5% of analyzed boron. Because the boron isotopic composition of the blank is not known precisely, no attempt to correct the measured isotopic composition was made. The range of blank propagation on δ¹¹B is probably 0.1 ± 0.05 ‰, less than analytical reproducibility. Seawater NASS 5 measurements over 10 month yields δ¹¹B values of 39.89 ± 0.24 ‰.

Boron concentration measurements have been performed either on MC-ICP MS Neptune directly or ICP MS X-series II, with a reproducibility better than 10 %. Boron concentrations have been determined after application of the above given purification process that was shown by Lemarchand et al. (2002) to be quantitative. Bulk rock trace element concentrations were determined at the “Centre de Recherche Pétrographiques et Géochimiques” of Nancy (SARM, CRPG-CNRS). Samples were fused with LiBO₂, dissolved with HNO₃ and analyzed using a Perkin-Elmer ELAN 5000 ICP-MS. Precision was checked by repeated measurements of reference materials.

VII-1.3. Results

Boron isotopic composition and boron concentrations of Bajocian carbonates are presented in Table 1 and in Figure 2, where CaCO₃, SiO₂, Al and Mn content are also shown. Boron concentrations range between 0.75 and 1.45 ppm. This is significantly lower than boron concentrations reported in modern carbonates (Vengosh et al. 1991; Hemming and Hanson 1992) and in Phanerozoic brachiopods (Lécuyer et al. 2002); these publications report ranges from a few ppm to 80 ppm. Isotopic abundances in Bajocian limestones span a relatively narrow range of values, between 10 ‰ and 12 ‰. Such values are found in the lower part of the boron isotopic composition range measured in modern carbonates, which range from 13.3 ‰ for modern Miliolids to 38 ‰ for deep sea settings. These values are significantly heavier than the few values reported for Phanerozoic limestones, measured in Cenomanian and Turonian samples from Israel and ranging between 1.5 ‰ and 8.4 ‰ in corals (Vengosh et al. 1991; Hemming and Hanson 1992; Blamart et al. 2007).



FigVII-2. Geological and geochemical data for the Terminilletto section. Lithology, visible cherts, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values for carbonates are from (Bartolini et al. 1996). Diamonds are for points where no $\delta^{11}\text{B}$ measurements have been performed. Black squares correspond to data where a strong correlation between Al and SiO_2 contents is observed (Cf. Fig. 3). AA. Stands for Aalenian and P.O. (lithology) stands for periplatform ooze.

Boron isotopic values are characterized by an increase from 10 ‰ to 12 ‰ between 55 and 105 m, preceding the $\delta^{13}\text{C}$ signal excursion (Fig. 2). The isotopic composition of oxygen from carbonates ($\delta^{18}\text{O}$) is rather scattered. Specifically, we note four geochemically distinct parts in the section:

- (1) Between 55 m and 77 m, $\delta^{11}\text{B}$ values demonstrate a marked increase, while $\delta^{13}\text{C}$ values remain quite stable with little fluctuation between 2.5 - 2.7 ‰. In the same interval, SiO_2 , Al and Mn contents show each a general decreasing trend while CaCO_3 content increases.
- (2) From 77 m to 101 m, $\delta^{11}\text{B}$ reaches maximum values and $\delta^{13}\text{C}$ values rise from 2.7 to 3.5 ‰. Concentrations of CaCO_3 decrease, while SiO_2 contents generally increase. Al and Mn values remain low.
- (3) From 101 m to 111 m, $\delta^{11}\text{B}$ values tend to decrease while $\delta^{13}\text{C}$ values remain high.
- (4) The end of the $\delta^{13}\text{C}$ excursion at 111 m is concomitant with a marked lowering of SiO_2 content and a second increase of CaCO_3 .

Depth (m)	$\delta^{11}\text{B}$ (‰) ^a	2σ ^b	[B] ppm
56.36	9.57	0.26	0.85
65.13	10.28	0.5	1.05
69.4	11.14	0.22	0.82
74.25	9.17	0.35	1.45
75.03 ^c	11.65	0.25	1.1
80.3	11.44	0.41	0.9
83.2	11.39	0.18	0.91
84.05	11.69	0.25	0.85
90.42	11.74	0.1	0.78
93.05 ^c	11.05	0.25	0.74
94.3 ^c	12.00	0.25	0.88
97.3	12.15	0.11	0.89
107.2	10.66	0.6	0.63

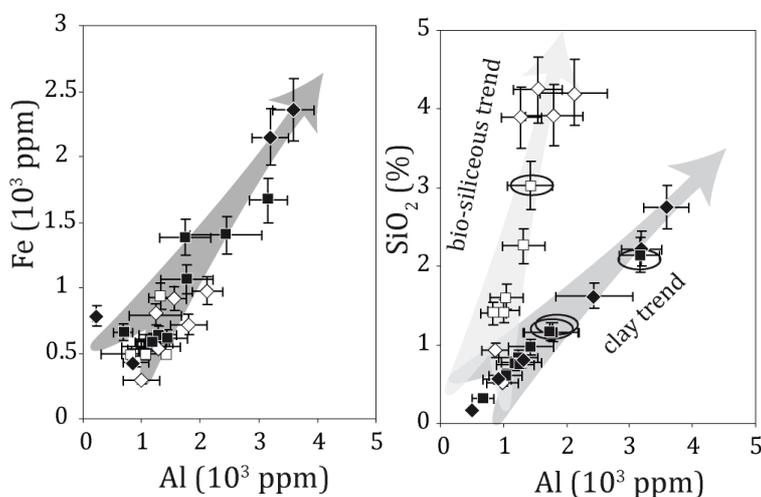
^apermil deviation from NIST SRM 951

^b2 sigma uncertainty based on 2 standard errors (2sd) of repeat measurements of individual samples. Whenever displayed reproducibility is better than our long-term reproducibility on seawater (0.24 ‰) a value of 0.25‰ is used for pH error calculation through equation (1)

^cSample on which boron extraction process has not been repeated, 2σ value is set to 0.25

Table 1. Boron isotopic composition and concentration in Terminillette limestones

Figure 3 presents correlations between Fe, Al and SiO_2 contents. Inspection of SiO_2 vs. Al concentration diagram (Fig. 3b) reveals two groups of samples. In the first group, Al and SiO_2 are strongly correlated (black squares and black diamonds, $R^2 > 0.9$), which suggests both Al and Si originate from a clay component (“clay trend” in Fig. 3). This corresponds to samples between 50 and 85 m in the section. From 85 m up (Figs. 2 and 3, white squares and white diamonds), the correlation is weaker ($R^2 = 0.75$) and shows that these samples are enriched in Si with respect to Al compared to the previous set of samples. This suggests that in this interval, Si is likely biogenic in origin (“bio-siliceous” trend in the Fig. VII-3b).



FigVII-3. Correlations between bulk rock Al and Fe contents (left diagram) and Al and SiO_2 contents (right diagram). Diamonds are for samples with no $\delta^{11}\text{B}$ measurement. Open symbols are for the lower part of the section from TM48 to TM84.45, while closed symbols are for the uppermost part of the section (see also Fig. 2). Only one general trend is observed between Al and Fe whereas two distinct trends are observed between Al and SiO_2 . The four circled points lie on the “clay trend”. They display the lowest $\delta^{11}\text{B}$ values and are the same as in figure 4. They represent samples with the highest Al-content within samples on which $\delta^{11}\text{B}$ been measured.

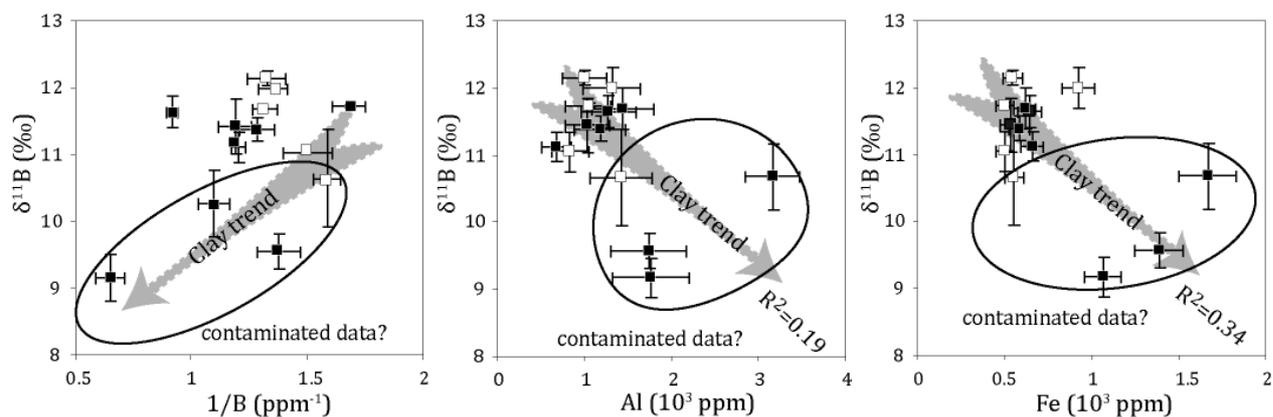
There is no correlation between boron and oxygen isotopic compositions ($R^2 = 0.12$) or between oxygen and carbon isotopic composition. Concerning trace elements, there is no clear correlation between $\delta^{11}\text{B}$ values and Al concentrations, even though the highest Al concentrations are associated with the lowest boron isotopic compositions. No correlation between $\delta^{11}\text{B}$ values and Mn concentration or Mn/Ca ratio is observed (Figs. 4 and 5).

VII-1.4. Potential alteration of primary isotopic signal

In paleoenvironmental studies, preservation of geochemical signals is of primary importance. We focus here on two potential sources of primary signal alteration: contamination by clays and diagenesis.

VII-1.4.1. Clay contamination

Contamination between laboratory mixtures of natural clays and carbonates has already been explored (Deyhle and Kopf 2004). They showed that it is necessary to react the sample with 30 M HF to release the constitutive boron in the clay end member and significantly alter the $\delta^{11}\text{B}$ values. In this study, we explore the influence of the presence of a small clay fraction (<1%) on the estimation of carbonate $\delta^{11}\text{B}$ values. Desorbable boron (B_{desorb}) concentration onto clays is about 10 ppm for $\delta^{11}\text{B}$ values between 13-15 ‰ measured in modern marine sediments (Spivack et al. 1987) in equilibrium with seawater ($\delta^{11}\text{B} = 39.5$ ‰). Al concentrations of the limestones used for $\delta^{11}\text{B}$ measurement are below 1500 ppm except three samples between 1800 and 3200 ppm Al. For a typical $B_{\text{desorb}}/\text{Al}$ of 10^{-4} (10 pm/90000 ppm), the maximum contribution of clay leaching in our samples is 0.15 ppm B for an Al concentration of 1500 ppm. This represents a potential contamination of 10 to 15 % of the boron concentrations measured in our samples. For Al-rich samples, this contribution reaches 30 %. Given the lower isotopic composition of boron from clay compared to boron from carbonates in modern samples, this could potentially lower measured $\delta^{11}\text{B}$ values. These proportions are probably high estimates because the time necessary to desorb boron is longer than one hour (Palmer et al. 1987). It appears that the highest Al contents roughly correspond to the most elevated $\delta^{11}\text{B}$ reproducibility, reflecting the difficulty of getting reproducible boron extraction during rock dissolution due to the impact of B_{desorb} contamination for these samples. To avoid interpretation of potentially contaminated data, the four $\delta^{11}\text{B}$ values corresponding to samples with the higher Al contents and circled in Figures 3 and 4, will not be further discussed. Even though one of them lie on the “biosiliceous trend, its high Al content reflect high clay content.

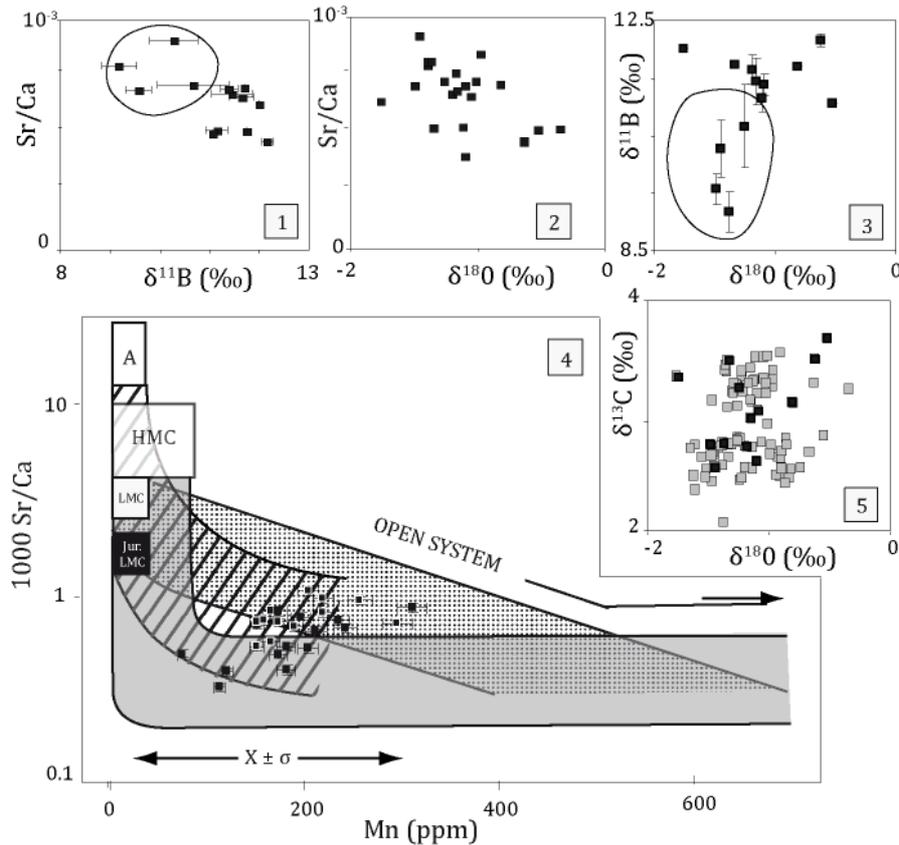


FigVII-4. Crossplots of isotopic values and elemental concentrations to investigate affects of diagenesis and clay contamination on boron isotopic values. Black squares and white squares are for samples lying on Si-Al “clay trend” and “bio-siliceous trend” from Fig. 3, respectively. Circled values appear to be potentially enriched in boron derived from an end-member with lower $\delta^{11}\text{B}$ values. This end-member correlates with the bulk rock Al content and is interpreted as being the bulk rock desorbable boron from the clay component.

VII-1.4.2. Diagenesis

Carbon and oxygen isotopic composition for carbonates of Terminilletto section fall within those documented for marine limestones that have undergone minor diagenesis (Marshall 1992) and are consistent with results obtained from diagenetically screened belemnites (Jenkyns et al. 2002). No correlation trend is observed between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values and $\delta^{18}\text{O}$ values remain higher than -2.5‰ , excluding late burial diagenetic overprinting (Fig VII-5.1). Diagenesis tends to lower boron isotopic composition through recrystallization of secondary carbonates with a ^{11}B content less than primary carbonates (You et al. 1996). In the case of diagenetic alteration by sediment burial and/or meteoric water contamination, the fluid circulating within the sediments has a lower oxygen isotopic composition compared to seawater. The values of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{11}\text{B}$ would be concomitantly lowered and no such trend is observed in the data (Fig.VII-5.2). Open or partly closed diagenetic systems and/or single or multiple dissolution-reprecipitations events tend to decrease Sr and increase Mn (Brand and Veizer 1980). A strong diagenetic re-equilibration of CaCO_3 with meteoric waters would lower Sr/Ca together with $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{11}\text{B}$. On the contrary, Sr/Ca increases while $\delta^{18}\text{O}$ or $\delta^{11}\text{B}$ decrease in our samples (Figs VII-5.3 and 5.4). In Jurassic seawater and marine carbonates, Sr concentration was significantly lower than modern concentrations (Steuber and Veizer 2002). Therefore, Sr content appears to be only slightly lower than the Low Magnesian Calcite end member (Fig. VII-5.5).

This suggests that our samples have been submitted only to a light diagenesis. Absolute Mn concentrations below 500 ppm indicate no meteoric overprint (Brand and Veizer 1980). All these arguments suggest that the micrite samples of Terminillette are only affected by a light diagenetical perturbation and do not reach the open system field as defined by these authors. A shift of absolute $\delta^{11}\text{B}$ values towards lower values can not be totally excluded, although in this case the relative variations remain indicative of initial $\delta^{11}\text{B}$ changes in the Terminillette limestones.



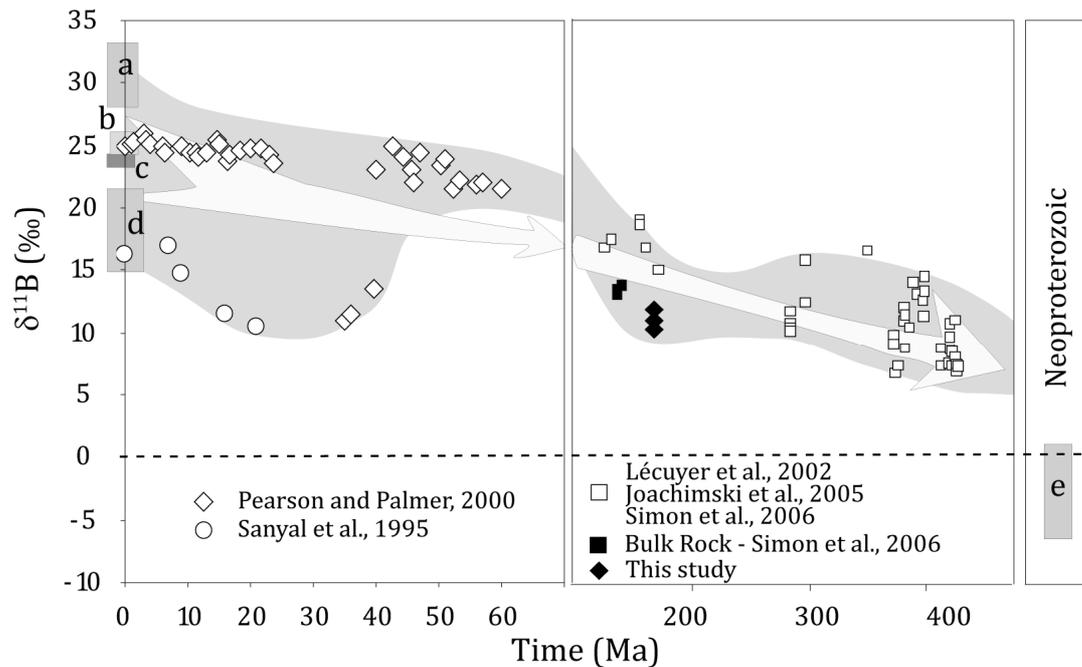
FigVII-5. Crossplot of (1) $\delta^{11}\text{B}$ vs. Sr/Ca, (2) $\delta^{18}\text{O}$ vs. Sr/Ca (3) $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{11}\text{B}$, (4) $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ and (5) Mn concentration vs. Sr/Ca. $\delta^{11}\text{B}$ vs. Sr/Ca, $\delta^{18}\text{O}$ vs. Sr/Ca indicates an increase in Sr/Ca ratio while $\delta^{11}\text{B}$ and $\delta^{18}\text{O}$ decrease. Diagenetic evolution for aragonite (A), high-Mg calcite (HMC) and low-Mg calcite (LMC) are after Brand and Veizer (1980). Surrounding values (Figs 5.1 and 5.3) are data discarded because of potential clay contamination. No correlation or trends are observed in these crossplots. Mn concentrations are lower than 300 ppm and 1000Sr/Ca is close to unity. The combination of the two values shows diagenesis does not clearly reflect an open-system condition. We assume the samples to be originally LMC for the Bajocien during a time of calcitic sea (Sandberg 1983; Sandberg 1985; Wilkinson and Algeo 1989; Hardie 1996), therefore favoring precipitation of LMC. Furthermore, the low concentration of Sr reflects the low concentration of Sr in seawater during Jurassic times (Jur. LMC, Steuber and Veizer, 2002). Black squares are for the points on the Si-Al clay trend and white squares are for the points on the Si-Al bio-siliceous trend.

VII-1.5. Changes in seawater boron isotopic composition or paleo-acidity conditions?

Once the data are filtered from potential contamination, we focus on the environmental signification of the $\delta^{11}\text{B}$ signal. Boron isotopic composition of a carbonate depends primarily on the boron isotopic composition of the fluid from which it precipitates. In the modern boron cycle, main sources of oceanic boron are riverine discharge (38.10^{10} g/yr; +10 ‰) and ridge hydrothermalism (4.10^{10} g/yr; $+6.5\pm 8$ ‰). Fluid expulsion from accretion prisms may represent a lower flux (2.10^{10} g/yr; $+25\pm 5$ ‰). The main boron sinks in the ocean are oceanic crust alteration (27.10^{10} g/yr; + 4‰), adsorption on sediments (13.10^{10} g/yr; $+15\pm 1$ ‰) and coprecipitation in carbonates (6.10^{10} g/yr; $+20\pm 5$ ‰) (Spivack and Edmond 1987; Spivack et al. 1987; You et al. 1995; Lemarchand et al. 2002). Based on these fluxes, the estimation of oceanic boron residence time is about 11 – 17 Ma (Lemarchand et al. 2000), much longer than the 1500 years mixing time of the ocean. Boron isotopic composition of seawater ($\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$) is homogeneous in the modern ocean and constant at the typical Myr timescale. Boron isotopic compositions have been measured in foraminifera culture experiments at different pH (Sanyal et al. 1996) or on planktonic foraminifera or corals from Quaternary and late Cenozoic time intervals (Spivack et al. 1993; Gaillardet and Allègre 1995; Sanyal et al. 1995; Palmer et al. 1998), revealing a large data scatter (Fig. VII-6).

This demonstrates that carbonate $\delta^{11}\text{B}$ values depend also on vital effects and fluid pH. Boron is indeed an element with two hydrated species in seawater, boric acid and a conjugate base borate ion. Relative proportions of boron hydrated species change with seawater pH. Boron isotopes fractionated between boric acid and borate ion, exhibit a modification of isotopic compositions as a function of seawater pH. The isotopic composition of borate records seawater pH variations according to equation (1), where $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ is the isotopic composition of seawater contemporaneous of carbonate precipitation, $\delta^{11}\text{B}_4$ is the isotopic composition of seawater borate, α is the fractionation factor between borate and boric acid and pKa the dissociation constant of boron in seawater (Hemming and Hanson 1992). The pKa is set to 8.6 (Dickson and Goyet 1994). The intensity of the fractionation between boric acid and borate is still a matter of debate with values for α varying from 0.968 to 0.981. (Kakihana et al. 1977; Sanyal et al. 2000; Hönisch et al. 2003; Zeebe et al. 2003). Recent agreement appears to focus on a value of 0.974 (Pagani et al. 2005; Klochko et al. 2006; Foster 2008) and this value will be used in the following discussion. The value of $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ is assumed to equal the $\delta^{11}\text{B}_4$ value, boron being thought to be incorporated in calcite through coprecipitation, exclusively as borate (Vengosh et al. 1991; Hemming et al. 1995; Hemming et al. 1998).

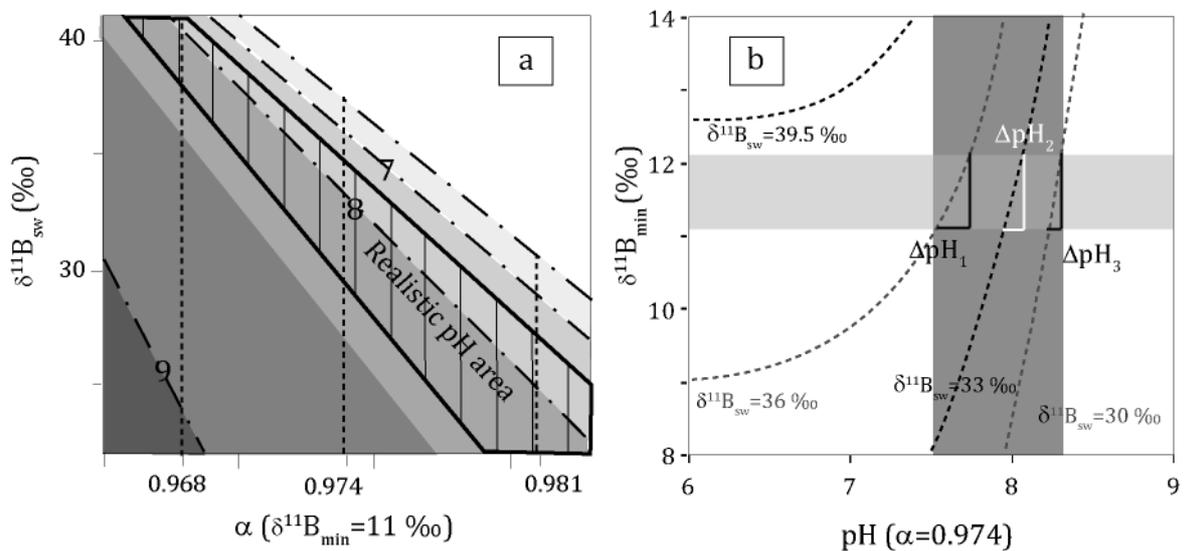
$$\text{pH} = \text{pKa} - \log \left[\frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} - \delta^{11}\text{B}_4}{\alpha^{-1}\delta^{11}\text{B}_4 - \delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} + 10^3(\alpha^{-1} - 1)} \right] \quad (\text{VII-1})$$



FigVII-6. Comparison of our $\delta^{11}\text{B}$ data to the entire set of previously published data for different kind of carbonates. Please note the changes in horizontal scales. All previously published analyses are single-species analyses with the exception of the Neoproterozoic samples and ours. a: Corals (Vengosh et al. 1991); b: Aragonite from Corals (Hemming and Hanson, 1992; Gaillardet and Allègre, 1995; Lécuyer et al., 2002); c: Planktonic Foraminifera (Vengosh et al., 1991); d: Planktonic Foraminifera (Spivack et al. 1993), Benthic Foraminifera (Hönisch et al., 2008); Calcite from Brachiopods (Lécuyer et al., 2002, Joachimski et al., 2005) and Calcareous sediments (Lécuyer et al., 2002) and e: Dolostones (Kasemann et al., 2005). An apparent long term evolution trend of boron isotopic composition in carbonate is observed, which can be due in first order to $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ evolution and/or seawater pH evolution through time. Scattering can be attributed to short term pH variations or vital effects. Regarding the dispersion of current values and given the general trend in $\delta^{11}\text{B}$ evolution through time, our data appear consistent with Phanerozoic carbonates.

Boron isotopic composition of seawater is not known for Bajocian times. Phanerozoic brachiopods exhibit lower $\delta^{11}\text{B}$ values than those measured in modern carbonates (Lécuyer et al. 2002; Joachimski et al. 2005). Such isotopic compositions suggest lower $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ values during Phanerozoic times considering a roughly buffered ocean through geological times. This is consistent with numerical models based on the knowledge of the modern boron cycle which showed that significant isotopic composition variations are likely on a geological timescale (Lemarchand et al. 2000; Joachimski et al. 2005; Simon et al. 2006). Considering existing timescale (Gradstein et al. 2005) with conservative estimates of the sedimentation rate, the time span covered by our section is not longer than 2 Ma. Such a time span is much shorter than boron residence time in seawater and none of the previously mentioned numerical models account for $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ values changes as important as 1 ‰ in 2 Ma. As such this allows us to suggest that the boron isotopic compositions measured at Terminillette might have recorded changes in seawater pH rather than potential variations in the $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ values. We do also conclude that $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ value was likely lower than the present day value.

Regarding these limitations, it appears to us that exploring the general trend of the pH values is more relevant than focusing on specific values. Therefore, the relatively low value at 93.05 m will not be discussed as such. The variable of interest is the variation of pH values, ΔpH , calculated from the bottom to the top of the sedimentary pile. We explored different possibilities of $\delta^{11}\text{B}$ -based pH calculations based a range of $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ values lower than 39 ‰ and checked the possible influence of the value of α (Fig. VII-7a). Realistic values for seawater pH are assumed to be included between modern pH value (8.3) and a more acidic pH value (7.5). The $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ range corresponding to the α value of 0.974 is bracketed by 30 ‰ and 36 ‰. As a consequence, the ΔpH value changes as a function of the chosen $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ value (Fig. 7b). For the range from 30‰ to 36 ‰, ΔpH values increase from 0.08 ± 0.01 to 0.19 ± 0.06 pH units and in any case suggest a seawater alkalization trend.

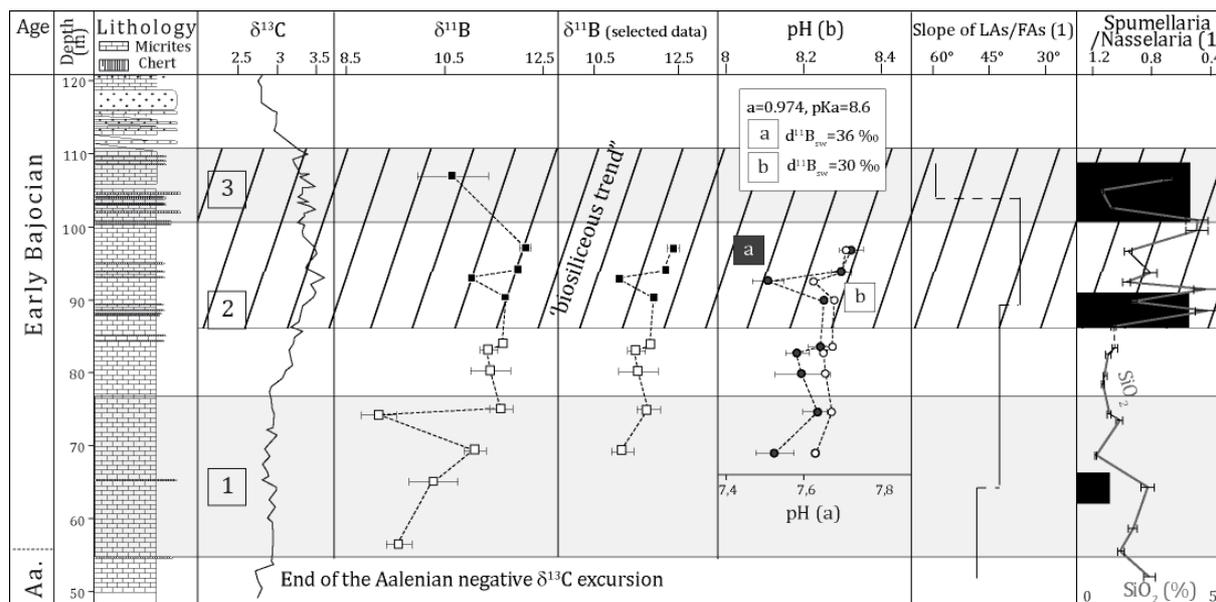


FigVII-7. Influence of the choice of α and $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ on both absolute pH values and variation intensities. Boron isotopic composition in carbonates is written $\delta^{11}\text{B}_{\text{min}}$ (for distinction with boron isotopic composition in seawater $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$). Figure 7a presents the realistic pH area as a function of both α and $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ values (for a mean $\delta^{11}\text{B}$ value of 11 ‰). For each value of α , the range of $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ values is read on the y-axis. If $\alpha = 0.968$, then the range for $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ is [35 ‰, 42 ‰]. Reaching an absolute seawater pH between 7.9 and 8.4 with $\alpha = 0.974$ implies that the range for $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ is [30 ‰, 36 ‰]. The value for $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ have to be lower than 28 ‰ to allow a pH calculation if $\alpha = 0.981$. Figure 7b presents $\delta^{11}\text{B}_{\text{min}}$ vs. seawater pH values for $\alpha = 0.974$. Light grey area represents the range of measured $\delta^{11}\text{B}$ and dark grey area represents the realistic pH range (see section 6). The crossing of these areas represents a reconciliation of the field with the realistic pH range and our measured $\delta^{11}\text{B}$ values. The ΔpH indicated in figure 7b corresponds to the difference between measured pH at points 69.40 and 97.30. The intensity of the pH variation along the section depends on the isotopic composition of seawater boron. ΔpH_1 is calculated with $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} = 34$ ‰ and ΔpH_2 is calculated with $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} = 30$ ‰ and $\Delta\text{pH}_1 > \Delta\text{pH}_2 > \Delta\text{pH}_3$ (respectively 0.19 ± 0.06 , 0.10 ± 0.02 and 0.08 ± 0.01 pH units).

VII-1.6. Paleoenvironmental implications

VII-1.6.1. Phase shift between seawater pH and $\delta^{13}\text{C}$ excursion

The pH increase precedes the $\delta^{13}\text{C}$ excursion as observed in figures 2 and 8. Through the studied interval, three factors display comparable general trend. These factors are pH global evolution, Spumellaria over Nassellaria ratio and last occurrence over first occurrence ratio (LAs/FAs). These trends are consistent with the SiO_2 content increase lying on the “biosiliceous trend” (Bartolini et al., 1999; this study, Figs. VII-2 and VII-8).



FigVII-8. Evolution of calculated seawater pH along the section for different values of α and $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$. The values of pH are calculated with parameters described in the text. Data excluded from table 1 (transition from “ $\delta^{11}\text{B}$ ” to “ $\delta^{11}\text{B}$ (selected data)” curves, values in ‰) correspond to samples with high Al-content and low $\delta^{11}\text{B}$ reflecting a potential clay contamination. Data for radiolarian evolution are reported from Bartolini et al. (1999). Please note the two different pH scales (a for black circles and b for white circles) and the reverse scale for the Spumellaria/Nassellaria ratio.

The Spumellaria/Nassellaria ratio decrease has been interpreted as reflecting the nutrient content in seawater and primary productivity increase. The LAs/FAs trend shows a diversification in radiolarians contrasting with low diversity assemblages characterizing calcifying organisms. As a conclusion, the pH increase during the early Bajocian is correlated with a progressive rise of trophic level favoring biosiliceous over calcareous organisms. The lower part of the section (interval 1, Fig. 8) is marked by an increase in trophic level while stable $\delta^{13}\text{C}$ values remain low, implying an efficient recycling and no significant burial of organic matter. The incipient carbonate crisis and consequent accumulation of $[\text{CO}_3^{2-}]$ in the seawater provides a further explanation for the delay between $\delta^{13}\text{C}$ and pH signals. On the basis of experimental measurements on living plankton foraminifera, it has been shown that $\delta^{13}\text{C}$ values

of the calcite shells decrease with increasing seawater $[\text{CO}_3^{2-}]$ or pH increase (Spero et al. 1997). As a consequence, modest organic matter export leading to small carbonate enrichment in ^{13}C is potentially balanced by the decrease of $\delta^{13}\text{C}$ values due to increased $[\text{CO}_3^{2-}]$ in seawater. In other words, two hypotheses are likely, either both pH increase and OM export result in a steady-state mineral carbon isotopic signature or pH values are controlled by an overriding factor, such as atmospheric pCO_2 explored in the next section. During the early Bajocian (interval 2, Fig. VII-8), maximum values of pH are reached and $\delta^{13}\text{C}$ starts to increase. This $\delta^{13}\text{C}$ values increase may reflect the biosiliceous flux increase as shown as well by the biosiliceous trend and both visible cherts and Spumellaria/Nasellaria ratio increase (Figs. VII-3 and VII-8). In this case, the increase in radiolarian production may have induced larger organic matter export by a more efficient ballast effect and organic matter burial inducing a positive shift in $\delta^{13}\text{C}$ values.

VII-1.6.2. Environmental changes

Different potential triggers have been suggested for early Bajocian carbonate crisis. The first is a deepening of the sedimentation basin positioning the seafloor below the CCD, leading to dissolution of carbonates and preferential preservation of radiolarians (Winterer and Bosellini 1981). The second is a shallowing of the CCD, as a consequence of seawater saturation state decrease due to a volcanic event (Dromart et al. 1996). A third one is the increase of nutrient input to the basin altering the calcareous vs. siliceous production ratio (Baumgartner 1987; Baumgartner 1990; Gorican 1994; Bartolini et al. 1996). Finally, the fourth potential trigger is a modification of oceanic circulation patterns in western Tethys due to tectonics (Bill et al. 2001; Muttoni et al. 2005).

High-resolution stratigraphic correlations between basins and platforms in western Tethys have shown that the radiolaritic sedimentation is not controlled by sedimentation depth, ruling out the first hypothesis (Baumgartner 1987; Baumgartner 1990; Gorican 1994; Bartolini et al. 1996). Our dataset appears to rule out the second hypothesis as both increase of biosilica and decrease of carbonates correspond to maximum values of pH. Even though the CCD shallowing hypothesis is not consistent with our data, volcanism might have played a role in the early Bajocian carbonate crisis, by contributing indirectly to the evolution of the calcareous vs. siliceous bioproduction. The similarity between terrestrial and marine carbon isotope signals might imply that the late Aalenian negative excursion recorded both in fossil wood and marine $\delta^{13}\text{C}$ values mirrors a high atmospheric pCO_2 of volcanic origin for this period (Hesselbo et al. 2003; O'Dogherty et al. 2006). A major plate tectonic reorganization such as opening of the Pacific ocean, acceleration Pangea breakup and major pulses of subduction-related magmatism (Bartolini and Larson 2001) may be responsible for such late Aalenian atmospheric pCO_2 increase. Whenever high levels of volcanic CO_2 in the atmosphere occurred during the late

Aalenian, early Bajocian sediments record the subsequent decrease of atmospheric CO₂, consistent with seawater pH increase inferred by our study. In summary, the pH trend may be explained by the decrease of atmospheric CO₂ following the reduction of volcanic activity and the impact of feedback mechanisms. This CO₂ pumping alters the trophic conditions in the UMS basin, the greenhouse effect generated by the volcanism enhancing the continental weathering fluxes and the nutrient input in the ocean (interval 1). A phosphate accumulation would disadvantage calcareous organisms (Dove and Hochella Jr 1993; Hoch et al. 2000). The ¹³C enrichment occurs later (interval 2). This lag between the increase of nutrient input and radiolarian bloom may occur as a consequence of weakened oceanic dynamics resulting from warming. The radiolarian bloom is thus the consequence of increased ocean dynamics with decreasing CO₂ or the result of a local fertilization due to plate motions beneath high productivity equatorial upwelling belt (Muttoni et al. 2005) or opening of the Liguro-Piemontese ocean (Bill et al. 2001). Alternatively, oceanic ridge hydrothermalism could deliver biolimiting metals to the basin (Bartolini et al. 1996; Racki and Cordey 2000). Altogether these mechanisms allow a better efficiency in using phosphate accumulated in the ocean during enhanced weathering linked to volcanic activity with the radiolarian bloom acting as and a more efficient ballast effect the UMS basin.

VII-1.7. Conclusions

Boron isotopes are a powerful tool for exploring seawater pH variations during times of environmental change, but the signal is susceptible to alteration by diagenesis or interactions with other components of the bulk rock. The Terminilletto section has not been strongly affected by diagenesis, and so the results provide information on primary variations of the δ¹¹B signal providing such that mixing between carbonate and clay boron is taken into account. We report in this paper that the micritic limestones from middle Jurassic of the southwestern Tethys have boron isotopic composition between 10 ‰ and 12 ‰ and B content between 0.75 and 1.45 ppm. These values are very different from modern carbonates, implying a much lower boron isotopic composition of Jurassic seawater. Nevertheless, given the scatter of modern values, our results are consistent, although a bit lower, with the range of values found in the Phanerozoic brachiopod record. The results presented also provide information on the sequence of events occurring in the early Bajocian. We observe a slight increase of δ¹¹B values that is initiated slightly earlier than the δ¹³C positive excursion. On such timescales, the δ¹¹B is interpreted in terms of pH. The observed pH increase mirrors decrease in atmospheric pCO₂ and/or raise of seawater [CO₃²⁻], due to a carbonate crisis. A likely pCO₂ increase occurs at the Aalenian-Bajocian boundary and subsequent feedback activation during the early Bajocian would lead to the seawater pH increase as observed in the Terminilletto section. Phosphate accumulation in seawater inhibits calcareous organism growth. Later reorganization of oceanic currents are

likely a further fertilizing factor favoring primary production and radiolarian population growth while further inhibiting carbonate production. This study provides a better understanding of the mechanisms involved in carbon cycle perturbation. Application of boron isotopes on bulk rock samples will aid understanding mechanisms involved in carbon isotopic excursions during Mesozoic times and bringing new constraints on seawater chemical evolution through Phanerozoic events of carbon cycle perturbation.

VII-1.8. Acknowledgements

We are thankful to Pascale Louvat for technical support. Our manuscript has benefitted from constructive remarks by Julien Bouchez and Magali Ader. We are also thankful to Daniel M. Jarvie for his careful revision of English. This work was funded through IFP-IPGP convention 31-231. This is IPGP contribution number XXX.

Conclusion

Nous avons analysé les compositions isotopique du bore des carbonates de la coupe de Terminilletto par injection directe, après extraction et purification du bore grâce au protocole mis au point durant cette thèse.

L'étude des carbonates de la coupe de Terminilletto nous a donc permis de mettre en évidence la possibilité de travailler sur les isotopes du bore en roche totale. La première étape a été de s'assurer de la préservation du signal géochimique. La cohérence de la composition isotopique du carbone et de l'oxygène minéral avec les autres enregistrements du bassin Téthysien indiquent une diagenèse secondaire globalement peu importante. Les concentrations en strontium et manganèse sont compatibles avec des calcites peu magnésiennes primaires du Jurassique. Les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ que nous mesurons ne sont pas en désaccord avec les valeurs mesurées dans les carbonates de brachiopodes du Jurassique, plus basses que dans l'océan moderne. Les faibles concentrations sont en accord avec celles mesurées dans des carbonates calcitiques actuels.

Cependant, les échantillons contiennent de faibles traces d'argiles, suffisantes pour risquer d'altérer les valeurs mesurées du $\delta^{11}\text{B}$. En nous basant à la fois sur les teneurs en aluminium des échantillons et sur la reproductibilité totale, certaines valeurs ont été mises de côté dans le cadre de la discussion paléo-environnementale.

Les valeurs restantes dessinent une tendance à l'augmentation de la valeur du $\delta^{11}\text{B}$ des carbonates au cours du Bajocien, entre un épisode volcanique (fin de l'Aalénien) et un évènement d'eutrophisation océanique. Cette augmentation des valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ des carbonates est parallèle à une diminution de la production carbonatée observée dans tout le bassin ouest-Téthysien. Cette crise des carbonates aboutit à un hiatus de la production carbonatée des plateformes pélagiques qui démarre au Bajocien moyen et dure ensuite 22 Ma. Cette augmentation des valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ des carbonates s'explique en partie par une augmentation du pH océanique due à cette baisse de la production carbonatée, parallèle à l'eutrophisation progressive du bassin. La matière organique est les phosphates étant des inhibiteurs de la production de carbonates, l'eutrophisation du bassin, probablement une conséquence de l'augmentation d'activité volcanique de l'Aalénien, perturbe la synthèse de carbonates et favorise l'invasion du bassin par les radiolaires qui vont remplacer alors les organismes planctoniques dans leur rôle de ballaste de la matière organique.

Une partie des variations des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ des carbonates peut également s'expliquer par une modification de la valeur du $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer. C'est pourquoi il est nécessaire d'explorer les variations de ce signal au cours du Phanérozoïque pour améliorer l'interprétation des valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ des carbonates au cours des temps géologiques.

Conclusion de la deuxième partie

L'ion borate est majoritairement incorporé dans les carbonates et la composition isotopique du bore des carbonates marins enregistre les variations de pH de l'océan. Cependant, les difficultés analytiques et l'absence de carbonate certifié entraîne une dispersion importante des résultats pour une même espèce analysée. Par-dessus cet état de fait se greffe le problème des effets vitaux. Ces effets vitaux entraînent que, pour un pH donnée, la composition isotopique du bore dépend de l'espèce considérée. Ces effets vitaux sont dus aux interactions entre la surface du carbonate et le bore de l'eau de mer lors de l'adsorption de celui-ci. De plus, certains organismes contrôlent le pH de la solution à partir de laquelle ils précipitent le carbonate.

Nous proposons une nouvelle méthode d'injection pour l'analyse de la composition isotopique du bore sur le MC-ICP-MS Neptune. Les résultats obtenus nous permettent d'obtenir une reproductibilité parmi les meilleures existantes mais l'absence de matériel certifié ne nous permet pas d'être certains de la justesse de nos mesures. Cependant, nous sommes capables de discriminer des variations de composition isotopique de l'ordre de 0.2 ‰. De plus, la comparaison entre les résultats obtenus pour la composition isotopique de l'exosquelette de coraux récents par cette méthode et par PTIMS est l'une des plus précises de la littérature.

Nous avons étudié les conséquences de la perturbation de la production carbonatée au Jurassique Moyen (Bajocien) dans le bassin Téthysien occidental sur le pH océanique lors d'un évènement d'eutrophisation. Pour cela, nous avons mesuré la composition isotopique du bore de calcaires micritiques lithologiquement homogènes. Une évolution de la composition isotopique est observée mais, pour certaines des valeurs mesurées, une contamination par la fraction de bore adsorbé sur les traces d'argile présentes dans la roche totale a été mise en évidence. Les compositions en éléments traces excluent une perturbation majeure du signal par la diagenèse. Une tendance à l'augmentation de la composition isotopique du bore est observée, que nous interprétons comme un signal primaire. Deux interprétations sont alors possibles : (1) une variation du pH océanique, (2) une évolution de la composition isotopique du bore de l'eau de mer dans laquelle ont précipité les carbonates.

Dans le premier cas, nous concluons que cette alcalinisation de l'océan est le reflet de la crise de la production carbonatée, entraînant une accumulation d'alcalinité dans l'océan. La crise de la production carbonatée en elle-même peut s'expliquer par l'eutrophisation, l'accumulation de matière organique dans le bassin ayant inhibé la synthèse de carbonates.

Il existerait donc là une boucle supplémentaire possible face aux perturbations du cycle du carbone : la hausse de carbone dans l'atmosphère associée à l'activité volcanique de l'Aalénien entraînerait à la fois une hausse de la productivité primaire et une invasion du bassin par les radiolaires et une baisse de la production de carbonates, permettant un stockage plus efficace du carbone dans l'océan. La possible hausse simultanée d'alcalinité et du ΣCO_2 (carbone inorganique dissous) se traduirait alors par une faible augmentation du pH.

Dans le deuxième cas, qui ne contredit pas nécessairement les conclusions précédentes, la composition isotopique du bore de l'eau de mer a évolué. Cependant, l'intensité du changement observé (2 ‰ en 1 Ma) est supérieure aux prédictions existantes. Cela est donc peu probable. Néanmoins, les compositions isotopiques du bore mesurées sont plus basses que celles des carbonates actuelles mais néanmoins cohérentes avec d'autres analyses de carbonates du Phanérozoïque. Cela nous paraît compatible avec l'existence d'une variation séculaire de la composition isotopique du bore dans l'eau de mer au cours du Phanérozoïque. C'est pourquoi nous allons, au cours de la troisième et dernière partie, explorer les variations géologiques de la composition isotopique du bore de l'eau de mer.

Bibliographie de la deuxième partie

- Aggarwal, J.K., Böhm, F., Foster, G.L., Halas, S., Hönisch, B., Jiang, S.Y., Kosler, J., Liba, A., Rodushkin, I. and Sheehan, T.** (2009). How well do non-traditional stable isotope results compare between different laboratories: results from the interlaboratory comparison of boron isotope measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24(6): 825-831.
- Aggarwal, J.K., Mezger, K., Pernicka, E. and Meixner, A.** (2004). The effect of instrumental mass bias on $\delta^{11}\text{B}$ measurements: a comparison between thermal ionisation mass spectrometry and multiple-collector ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry* 232(3): 259-263.
- Bartolini, A., Baumgartner, P.O. and Guex, J.** (1999). Middle and Late Jurassic radiolarian palaeoclimatology versus carbon-isotope stratigraphy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 145: 43-60.
- Bartolini, A., Baumgartner, P.O. and Hunziker, J.** (1996). Middle and Late Jurassic carbon stable-isotope stratigraphy and radiolarite sedimentation of the Umbria-Marche basin (Central Italy). *Eclogae Geologicae Helveticae* 89(2): 811-844.
- Bartolini, A. and Cecca, F.** (1999). 20 My hiatus in the Jurassic of Umbria-Marche Apennines (Italy): carbonate crisis due to eutrophication *C.R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des planètes* 329: 587-595.
- Bartolini, A. and Larson, R.** (2001). The Pacific microplate and Pangea supercontinent in the Early-Middle Jurassic. *Geology* 29(8): 735-738.
- Baumgartner, P.O.** (1987). Age and genesis of Tethyan Jurassic radiolarites. *Eclogae Geologicae Helveticae* 80(3): 831-879.
- Baumgartner, P.O.** (1990). Genesis of Jurassic Tethyan radiolarites. *Eclogae Geologicae Helveticae* 80: 831-879.
- Bill, M., O'Dogherty, L., Guex, J., Baumgartner, P.O. and Masson, H.** (2001). Radiolarite ages in Alpine-Mediterranean ophiolites: Constraints on the oceanic spreading and the Tethys-Atlantic connection. *Bulletin of the Geological Society of America* 113(1): 129-143.
- Blamart, D., Rollion-Bard, C., Meibom, A., Cuif, J.P., Juillet-Leclerc, A. and Dauphin, Y.** (2007). Correlation of boron isotopic composition with ultrastructure in the deep-sea coral *Lophelia pertusa*: Implications for biomineralization and paleo-pH. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 8(12).
- Bouchez, J.** (2005). Fractionnement isotopique du bore par les végétaux d'un écosystème forestier tempéré : implications pour le cycle géochimique du bore. Master.
- Brand, U. and Veizer, J.** (1980). Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system; 1, Trace elements. *Journal of Sedimentary Research* 50(4): 1219-1236.
- Byrne, R.H., Yao, W., Klochko, K., Tossell, J.A. and Kaufman, A.J.** (2006). Experimental evaluation of the isotopic exchange equilibrium $^{10}\text{B}(\text{OH})_3 + ^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- = ^{11}\text{B}(\text{OH})_3 + ^{10}\text{B}(\text{OH})_4^-$ in aqueous solution. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 53(4): 684-688.

- Catanzaro, E.J., Champion, C.E., Garner, E.L., Marinenko, G., Sappenfield, K.M. and Shields, W.R.** (1970). Boric acid: isotopic and assay standard reference materials. *National Bureau of Standards (US) Special Publication* 260: 17-70.
- Calet, J.P., Venec-Peyre, M.T., Vergnaud-Grazzini, C. and Nigrini, C.** (1992). Variation of South Somalian upwelling during the last 160 ka: radiolarian and foraminifera records in core MD 85674. *Geological Society London Special Publications* 64(1): 379.
- Chaussidon, M. and Albarede, F.** (1992). Secular boron isotope variations in the continental crust: an ion microprobe study. *Earth and Planetary Science Letters* 108(4): 229-241.
- Chaussidon, M. and Koeberl, C.** (1995). Boron content and isotopic composition of tektites and impact glasses: Constraints on source regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(3): 613-624.
- Chaussidon, M. and Libourel, G.** (1993). Boron partitioning in the upper mantle: An experimental and ion probe study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57(23-24): 5053-5062.
- Chaussidon, M. and Robert, F.** (1995). Nucleosynthesis of ^{11}B -rich boron in the pre-solar cloud recorded in meteoritic chondrules. *Nature* 374(6520): 337-339.
- Chetelat, B. and Gaillardet, J.** (2005). Boron Isotopes in the Seine River, France: A Probe of Anthropogenic Contamination. *Environmental Science & Technology* 39(8): 2486-2493.
- Chetelat, B., Gaillardet, J., Freydisier, R. and Negrel, P.** (2005). Boron isotopes in precipitation: Experimental constraints and field evidence from French Guiana. *Earth and Planetary Science Letters* 235(1-2): 16-30.
- Deyhle, A. and Kopf, A.** (2004). Possible influence of clay contamination on B isotope geochemistry of carbonaceous samples. *Applied Geochemistry* 19(5): 737-745.
- Dickson, A.G.** (1990). Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. *Deep Sea Research* 37(5): 755-766.
- Dickson, A.G. and Goyet, C.** (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. Version 2, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Report ORNL/CDIAC-74, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
- Dove, P.M. and Hochella Jr, M.F.** (1993). Calcite precipitation mechanisms and inhibition by orthophosphate: In situ observations by Scanning Force Microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57(3): 705-714.
- Dromart, G., Allemand, P., Garcia, J.P. and Robin, C.** (1996). Variation cyclique de la production carbonatée au Jurassique le long d'un transect Bourgogne-Ardèche, Est-France. *Bulletin de la Société géologique de France* 167(3): 423-433.
- Föllmi, K.B., Weissert, H., Bisping, M. and Funk, H.** (1994). Phosphogenesis, carbon-isotope stratigraphy, and carbonate-platform evolution along the Lower Cretaceous Northern Tethyan margin. *Geological Society of America Bulletin* 106: 729-746.
- Foster, G.L.** (2008). Seawater pH, pCO_2 and $[\text{CO}_3^{2-}]$ variations in the Caribbean Sea over the last 130 kyr; a boron isotope and B/Ca study of planktic foraminifera. *Earth and Planetary Science Letters* 271(1-4): 254-266.
- Foster, G.L., Ni, Y., Haley, B. and Elliott, T.** (2006). Accurate and precise isotopic measurement of sub-nanogram sized samples of foraminiferal hosted boron by total evaporation NTIMS. *Chemical Geology* 230(1-2): 161-174.
- Furst, M., Lowenstam, H.A. and Burnett, D.S.** (1976). Radiographic study of the distribution of boron in recent mollusc shells. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40(11): 1381-1386.
- Gaillardet, J.** (1995). Géochimie comparée de deux grands systèmes fluviaux tropicaux : le Congo et l'Amazone. Géochimie isotopique du bore dans les coraux. Erosion des continents et pH de l'océan. *Géochimie Doctorat*: 427.
- Gaillardet, J. and Allègre, C.J.** (1995). Boron isotopic compositions of corals: Seawater or diagenesis record? *Earth and Planetary Science Letters* 136: 665-676.
- Gaillardet, J., Lemarchand, D., Gopel, C. and Manhès, G.** (2001). Evaporation and sublimation of boric acid: Application for boron purification from organic rich solutions. *Geostandards and Geoanalytical Research* 25(1): 67-75.

- Gonfiantini, R., Tonarini, S., Groning, M., Adorni-Braccesi, A., Al-Ammar, A.S., Astner, M., Bachler, S., Barnes, R.M., Bassett, R.L. and Cocherie, A.** (2003). Intercomparison of Boron Isotope and Concentration Measurements. Part II: Evaluation of Results. *Geostandards and Geoanalytical Research* 27(1): 41-57.
- Gorican, S.** (1994). Jurassic and Cretaceous radiolarian biostratigraphy and sedimentary evolution of the Budva Zone (Dinarides, Montenegro).
- Gradstein, F.M., Ogg, J.G. and Smith, A.G.** (2005). A Geologic Time Scale 2004. *A Geologic Time Scale 2004, Edited by Felix M. Gradstein and James G. Ogg and Alan G. Smith*: 610.
- Hardie, L.A.** (1996). Secular variation in seawater chemistry; an explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 my. *Geology* 24(3): 279-283.
- Hemming, N.G. and Hanson, G.N.** (1992). Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(1): 537-543.
- Hemming, N.G. and Hanson, G.N.** (1994). A procedure for the isotopic analysis of boron by negative thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology* 114(1-2): 147-156.
- Hemming, N.G., Reeder, R.J. and Hanson, G.N.** (1995). Mineral-fluid partitioning and isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(2): 371-379.
- Hemming, N.G., Reeder, R.J. and Hart, S.R.** (1998). Growth-step-selective incorporation of boron on the calcite surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(17): 2915-2922.
- Hershey, J.P., Fernandez, M., Milne, P.J. and Millero, F.J.** (1986). The ionization of boric acid in NaCl, Na-Ca-Cl and Na-Mg-Cl solutions at 25 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50: 143-148.
- Hesselbo, S.P., Morgans-Bell, H.S., McElwain, J.C., Rees, P.M.A., Robinson, S.A. and Ross, C.E.** (2003). Carbon-Cycle Perturbation in the Middle Jurassic and Accompanying Changes in the Terrestrial Paleoenvironment. *The Journal of Geology* 111(3): 259-276.
- Heumann, K.G.** (1982). Isotopic analyses of inorganic and organic substances by mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 45: 87-110.
- Hoch, A.R., Reddy, M.M. and Aiken, G.R.** (2000). Calcite crystal growth inhibition by humic substances with emphasis on hydrophobic acids from the Florida Everglades. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(1): 61-72.
- Hönisch, B., Bickert, T. and Hemming, N.G.** (2008). Modern and pleistocene boron isotope composition of the benthic foraminifer *Cibicides wuellerstorfi*. *Earth and Planetary Science Letters* 272(1-2): 309-318.
- Hönisch, B., Bijma, J., Russell, A.D., Spero, H.J., Palmer, M.R., Zeebe, R.E. and Eisenhauer, A.** (2003). The influence of symbiont photosynthesis on the boron isotopic composition of foraminifera shells. *Marine Micropaleontology* 49: 87-96.
- Hönisch, B. and Hemming, N.G.** (2004). Ground-truthing the boron isotope-paleo-pH proxy in planktonic foraminifera shells: Partial dissolution and shell size effects. *Paleoceanography* 19(4).
- Hönisch, B. and Hemming, N.G.** (2005). Surface ocean pH response to variations in $p\text{CO}_2$ through two full glacial cycles. *Earth and Planetary Science Letters* 236(1-2): 305-314.
- Hönisch, B., Hemming, N.G., Archer, D., Siddall, M. and McManus, J.F.** (2009). Atmospheric Carbon Dioxide Concentration Across the Mid-Pleistocene Transition. *Science* 324(5934): 1551-1554.
- Hönisch, B., Hemming, N.G., Grotoli, A.G., Amat, A., Hanson, G.N. and Bijma, J.** (2004). Assessing scleractinian corals as recorders for paleo-pH: Empirical calibration and vital effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(18): 3675-3685.
- Honjo, S.** (1984). Study of ocean fluxes in time and space by bottom-tethered sediment trap arrays: A recommendation. *Global ocean flux study. US Natl. Acad*: 305-324.
- Ichikuni, M. and Kikuchi, K.** (1972). Retention of boron by travertines. *Chemical Geology* 9(1): 13-21.
- Inghram, M.G.** (1946). The Isotopic Constitution of Tungsten, Silicon, and Boron. *Physical Review* 70(9-10): 653-660.

- Jenkyns, H.C., Jones, C.E., Gröcke, D.R. and Hesselbo, S.P.** (2002). Chemostratigraphy of the Jurassic System: applications, limitations and implications for palaeoceanography. *Journal of the Geological Society* 159: 351-378.
- Joachimski, M.M., Simon, L., van Geldern, R. and Lécuyer, C.** (2005). Boron isotope geochemistry of Paleozoic brachiopod calcite: Implications for a secular change in the boron isotope geochemistry of seawater over the Phanerozoic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(16): 4035-4044.
- Kakihana, H. and Kotaka, M.** (1977). Equilibrium constants for boron isotope-exchange reactions. *Bulletin Research Laboratory Nuclear Reaction* 2(1).
- Kakihana, H., Kotaka, M., Satoh, S., Nomura, M. and Okamoto, M.** (1977). Fundamental Studies on the Ion-Exchange Separation of Boron Isotopes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 50(1): 158-163.
- Kasemann, S.A., Hawkesworth, C.J., Prave, A.R., Fallick, A.E. and Pearson, P.N.** (2005). Boron and calcium isotope composition in Neoproterozoic carbonate rocks from Namibia: evidence for extreme environmental change. *Earth and Planetary Science Letters* 231(1-2): 73-86.
- Kasemann, S.A., Schmidt, D.N., Bijma, J. and Foster, G.L.** (2009). In situ boron isotope analysis in marine carbonates and its application for foraminifera and palaeo-pH. *Chemical Geology* 260(1-2): 138-147.
- Kennett, J.P.** (1982). *Marine geology*, Prentice-Hall Englewood Cliffs, NJ.
- Kiss, E.** (1988). Ion-exchange separation and spectrophotometric determination of boron in geological materials. *Analytica chimica acta*. 211(1-2): 243-256.
- Kitano, Y., Okumura, M. and Idogaki, M.** (1978). Coprecipitation of borate-boron with calcium carbonate. *Geochem. J* 12: 183-189.
- Klochko, K., Cody, G., Tossell, J.A., Dera, P. and Kaufman, A.J.** (2009). Re-evaluating boron speciation in biogenic calcite and aragonite using ^{11}B MAS NMR. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(12).
- Klochko, K., Kaufman, A.J., Yao, W., Byrne, R.H. and Tossell, J.A.** (2006). Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 248(1-2): 276-285.
- LaFreniere, K.E., Fassel, V.A. and Eckels, D.E.** (1987). Elemental speciation via high-performance liquid chromatography combined with inductively coupled plasma atomic emission spectroscopic detection: application of a direct injection nebulizer. *Analytical Chemistry* 59(6): 879-887.
- LaFreniere, K.E., Rice, G.W. and Fassel, V.A.** (1986). Flow-injection analysis with inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy: Critical comparison of conventional pneumatic, ultrasonic and direct-injection nebulization *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 40(10/12): 1495-1504.
- Lécuyer, C., Grandjean, P., Reynard, B., Albarede, 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. *Chemical Geology* 186(1-2): 45-55.
- Leeman, W.P., Vocke, R.D., Beary, E.S. and Paulsen, P.J.** (1991). Precise boron isotopic analysis of aqueous samples: Ion exchange extraction and mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55: 3901-3907.
- Lemarchand, D.** (2001). Géochimie isotopique du Bore : Erosion continentale, bilan océanique et paléo-pH. *Géochimie*: 354.
- Lemarchand, D. and Gaillardet, J.** (2006). Transient features of the erosion of shales in the Mackenzie basin (Canada), evidences from boron isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 245(1-2): 174-189.
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Gopel, C. and Manhes, G.** (2002). An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples. *Chemical Geology* 182(2-4): 323-334.

- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, E. and Allegre, C.J.** (2002). Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic. *Chemical Geology* 190(1-4): 123-140.
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, E. and Allègre, C.J.** (2000). The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH. *Nature* 408: 951-954.
- Lemarchand, E., Schott, J. and Gaillardet, J.** (2005). Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(14): 3519-3533.
- Lemarchand, E., Schott, J. and Gaillardet, J.** (2007). How surface complexes impact boron isotope fractionation: Evidence from Fe and Mn oxides sorption experiments. *Earth and Planetary Science Letters* 260(1-2): 277-296.
- Liu, Y. and Tossell, J.A.** (2005). Ab initio molecular orbital calculations for boron isotope fractionations on boric acids and borates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(16): 3995-4006.
- Louvat, P., Bouchez, J. and Paris, G.** (accepted). Boron isotopes measurements by MC-ICP-MS and direct injection nebulization (d-DIHEN): optimization and application to carbonate and seawater samples. *Geostandard and Geoanalytical Reseach.*
- Louvat, P., Bouchez, J. and Paris, G.** (submitted). Boron isotopes measurements by MC-ICP-MS and direct injection nebulization (d-DIHEN): optimization and application to carbonate and seawater samples. *Geostandard ans Geoanalytical Reseach.*
- Marshall, J.D.** (1992). Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation. *Geological Magazine* 129(2): 143-160.
- Mas, R.** (2004). La crise de la sédimentation carbonatée au Bajocien inférieur (jurassique moyen) en Ombrie Marches (Italie). Master: 33.
- McLean, J.A., Becker, J.S., Boulyga, S.F., Dietze, H.J. and Montaser, A.** (2001). Ultratrace and isotopic analysis of long-lived radionuclides by double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry using direct liquid sample introduction. *International Journal of Mass Spectrometry* 208(1-3): 193-204.
- Milliam, J.D. and Takahashi, K.** (1995). Carbonate and opal production and accumulation in the ocean. *Global Surficial Geofluxes: Modern to Glacial*. T. M. Usselman, National Academy Press.
- Minnich, M.G., McLean, J.A. and Montaser, A.** (2001). Spatial aerosol characteristics of a direct injection high efficiency nebulizer via optical patteration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56(7): 1113-1126.
- Morettini, E., Santantonio, M., Bartolini, A., Cecca, F., Baumgartner, P.O. and Hunziker, J.C.** (2002). Carbon isotope stratigraphy and carbonate production during the Early-Middle Jurassic: examples from the Umbria-Marche-Sabina Apennines (central Italy). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 184(3): 251-273.
- Muttoni, G., Erba, E., Kent, D.V. and Bachtadse, V.** (2005). Mesozoic alpine facies deposition as a result of past latitudinal plate motion. *Nature* 434: 59-63.
- Nakamura, E., Ishikawa, T., Birck, J.L. and Allegre, C.J.** (1992). Precise boron isotopic analysis of natural rock samples using a boron-mannitol complex. *Chemical Geology. Isotope geoscience section* 94(3): 193-204.
- O'Dogherty, L., Sandoval, J., Bartolini, A., Bruchez, S., Bill, M. and Guex, J.** (2006). Carbon-isotope stratigraphy and ammonite faunal turnover for the Middle Jurassic in the Southern Iberian palaeomargin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 239(3-4): 311-333.
- O'Dogherty, L., Sandoval, J. and Vera, J.A.** (2000). Ammonite faunal turnover tracing sea-level changes during the Jurassic (Betic Cordillera, southern Spain). *Journal of the Geological Society* 157: 723-736.
- Oi, T.** (2000). Calculations of reduced partition function ratios of monomeric and dimeric boric acids and borates by the ab initio molecular orbital theory. *Journal of Nuclear Science and Technology* 37(2): 166-172.

- Oi, T. and Yanase, S.** (2001). Calculations of reduced partition function ratios of hydrated monoborate anion by the ab initio molecular orbital theory. *Journal of Nuclear Science and Technology* 38(6): 429-432.
- Pagani, M., Lemarchand, D., Spivack, A. and Gaillardet, J.** (2005). A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(4): 953-961.
- Palmer, G.H.** (1958). The thermal-emission ion source in solid-source mass spectrometry. *J. Nucl. Energy* 7: 1-12.
- Palmer, M., R., Pearson, P., N. and Cobb, S., J.** (1998). Reconstructing Past Ocean pH-Depth Profiles. *Science* 282: 1498-1471.
- Palmer, M.R. and Pearson, P.N.** (2003). A 23,000-Year Record of Surface Water pH and pCO₂ in the Western Equatorial Pacific Ocean. 300(5618): 480-482.
- Palmer, M.R., Spivack, A.J. and Edmond, J.M.** (1987). Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51(9): 2319-2323.
- Pearson, P., N. and Palmer, M., R.** (1999). Middle Eocene Seawater pH and Atmospheric Carbon Dioxide Concentrations. *Science* 284: 1824-1826.
- Pearson, P., N. and Palmer, M., R.** (2000). Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years. *Nature* 406(6797): 695-699.
- Powell, M.J., Quan, E.S.K., Boomer, D.W. and Wiederin, D.R.** (1992). Inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization for mercury analysis of drinking water. *Analytical Chemistry* 64(19): 2253-2257.
- Racki, G. and Cordey, F.** (2000). Radiolarian palaeoecology and radiolarites: is the present the key to the past? *Earth Science Reviews* 52(1-3): 83-120.
- Reinhardt, E.G., Cavazza, W., Timothy Patterson, R. and Blenkinsop, J.** (2000). Differential diagenesis of sedimentary components and the implication for strontium isotope analysis of carbonate rocks. *Chemical Geology* 164: 331-343.
- Reynaud, S., Hemming, N.G., Juillet-Leclerc, A. and Gattuso, J.P.** (2004). Effect of pCO₂ and temperature on the boron isotopic composition of the zooxanthellate coral *Acropora* sp. *Coral reefs* 23(4): 539-546.
- Rollion-Bard, C. and Erez, J.** (in press). Intra-shell boron isotope ratios in benthic foraminifera: Implications for paleo-pH reconstructions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Rose, E.F., Chaussidon, M. and France-Lanord, C.** (2000). Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(3): 397-408.
- Sanchez-Valle, C., Reynard, B., Daniel, I., Lecuyer, C., Martinez, I. and Chervin, J.-C.** (2005). Boron isotopic fractionation between minerals and fluids: New insights from in situ high pressure-high temperature vibrational spectroscopic data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(17): 4301-4313.
- Sandberg, P.A.** (1983). An oscillating trend in Phanerozoic non-skeletal carbonate mineralogy. *Nature* 305(5929): 19-22.
- Sandberg, P.A.** (1985). Nonskeletal aragonite and pCO₂ in the Phanerozoic and Proterozoic. *The carbon cycle and atmospheric CO₂: Natural variations archean to present; Proceedings of the Chapman Conference on Natural Variations in Carbon Dioxide and the Carbon Cycle, Tarpon Springs, FL, January 9-13, 1984 (A86-39426 18-46). Washington, DC, American Geophysical Union, 1985, p. 585-594.*
- Santantonio, M.** (1993). Facies associations and evolution of pelagic carbonate platform/basin systems: examples from the Italian Jurassic. *Sedimentology* 40(6): 1039-1067.
- Sanyal, A., Bijma, J., Spero, H.J. and Lea, D.W.** (2001). Empirical relationship between pH and the boron isotopic composition of *G. sacculifer*: Implications for the boron isotope paleo-pH proxy. *Paleoceanography* 16(5): 515-519.
- Sanyal, A., Hemming, N., Hanson, G. and Broecker, W.** (1995). Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera. *Nature* 373(6511): 234-236.

- Sanyal, A., Hemming, N.G., Broecker, W.S., Lea, D.W., Spero, H.J. and Hanson, G.N.** (1996). Oceanic pH control on the boron isotopic composition of foraminifera: evidence from culture experiments *Paleoceanography* 11(5): 513-518.
- Sanyal, A., Nugent, M., Reeder, R.J. and Bijma, J.** (2000). Seawater pH control on the boron isotopic composition of calcite: evidence from inorganic calcite precipitation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(9): 1551-1555.
- Sen, S., Stebbins, J.F., Hemming, N.G. and Ghosh, B.** (1994). Coordination environments of B impurities in calcite and aragonite polymorphs; A ^{11}B MAS NMR study. *American Mineralogist* 79(9-10): 819-825.
- Simon, L., Lécuyer, C., Maréchal, C. and Coltice, N.** (2006). Modelling the geochemical cycle of boron: Implications for the long-term $\delta^{11}\text{B}$ evolution of seawater and oceanic crust. *Chemical Geology* 225(1-2): 61-76.
- Smith, F.G., Wiederin, D.R., Houk, R.S., Egan, C.B. and Serfass, R.E.** (1991). Measurement of Boron Concentration and Isotope Ratios in Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Direct Injection Nebulization *Analytica chimica acta* 248(1): 229-234.
- Spero, H.J., Bijma, J., Lea, D.W. and Bemis, B.E.** (1997). Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature* 390: 497-500.
- Spivack, A., J. and You, C.-F.** (1997). Boron isotopic geochemistry of carbonates and pore waters, Ocean Drilling Program Site 851. *Earth and Planetary Science Letters* 152: 113-122.
- Spivack, A.J. and Edmond, J.M.** (1986). Determination of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of the dicesium metaborate cation. *Analytical Chemistry* 58(1): 31-35.
- Spivack, A.J. and Edmond, J.M.** (1987). Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51(5): 1033-1043.
- Spivack, A.J., Palmer, M.R. and Edmond, J.M.** (1987). The sedimentary cycle of the boron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51: 1939-1949.
- Spivack, A.J., You, C.F. and Smith, J.** (1993). Foraminiferal boron isotope ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr. *Nature* 363: 149-151.
- Steuber, T. and Veizer, J.** (2002). Phanerozoic record of plate tectonic control of seawater chemistry and carbonate sedimentation. *Geology* 30(12): 1123.
- Stokes, R.H. and Robinson, R.A.** (1959). *Electrolyte solutions*. London, Butterworths Scientific.
- Takahashi, K.** (1991). *Radiolaria: Flux, Ecology, and Taxonomy in the Pacific and Atlantic*, Woods Hole Oceanographic Institution.
- Thode, H.G., MacNamara, J., Lossing, F.P. and Collins, C.B.** (1948). Natural variations in the isotopic content of boron and its chemical atomic weight. *Journal of the American Chemical Society* 70(9): 3008-3011.
- Tipper, E.T., Louvat, P., Capmas, F., Galy, A. and Gaillardet, J.** (2008). Accuracy of stable Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition method. *Chemical Geology* 257(1-2): 65-75.
- Todolí, J.L. and Mermert, J.M.** (2002). New torch design with an in-built chamber for liquid sample analysis by ICP-AES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17(4): 345-351.
- Trémillon, B.** (1965). *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*.
- Vengosh, A., Kolodny, Y., Starinsky, A., Chivas, A.R. and McCulloch, M.T.** (1991). Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55(10): 2901-2910.
- Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y. and Chivas, A.R.** (1991). Boron isotope geochemistry as a tracer for the evolution of brines and associated hot springs from the Dead Sea, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55(6): 1689-1695.
- Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y., Chivas, A.R. and Raab, M.** (1992). Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water; new constraints on the marine vs. nonmarine debate. *Geology* 20(9): 799-802.

- Waskowiak, R.** (1962). Geochemische Untersuchungen an rezenten Molluskenschalen mariner Herkunft. *Freiberger Forschungs-Hefte, C* 136: 7-155.
- Westphal, C.S., Kahen, K., Rutkowski, W.F., Acon, B.W. and Montaser, A.** (2004). Demountable direct injection high efficiency nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59(3): 353-368.
- Westphal, C.S. and Montaser, A.** (2006). Direct solution introduction using conventional nebulizers with a short torch for plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 61(6): 705-714.
- Wiederin, D.R., Smith, F.G. and Houk, R.S.** (1991). Direct injection nebulization for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 63(3): 219-225.
- Wilkinson, B.H. and Algeo, T.J.** (1989). Sedimentary carbonate record of calcium-magnesium cycling. *American Journal of Science* 289(10): 1158-1194.
- Winterer, E.L. and Bosellini, A.** (1981). Subsidence and sedimentation on Jurassic passive continental margin, Southern Alps, Italy. *AAPG Bulletin* 65(3): 394-421.
- Xiao, Y., Beary, E.S. and Fassett, J.D.** (1988). An improved method for the high-precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 85(2): 203-213.
- Xiao, Y. and Lan, W.** (2001). The effect of pH and temperature on the isotopic fractionation of boron between saline brine and sediments. *Chemical Geology* 171(3-4): 253-261.
- You, C.-F., Spivack, A.J., Gieskes, J.M., Martin, J.B. and Davisson, M.L.** (1996). Boron contents and isotopic compositions in pore waters: a new approach to determine temperature induced artifacts--geochemical implications. *Marine Geology* 129(3-4): 351-361.
- You, C.F., Chan, L.H., Spivack, A.J. and Gieskes, J.M.** (1995). Lithium, boron, and their isotopes in sediments and pore waters of Ocean Drilling Program Site 808, Nankai Trough; implications for fluid expulsion in accretionary prisms. *Geology* 23(1): 37-40.
- You, C.F., Spivack, A.J., Gieskes, J.M., Rosenbauer, R. and Bischoff, J.L.** (1995). Experimental study of boron geochemistry: implications for fluid processes in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(12): 2435-2442.
- Zeebe, R.E., Wolf-Gladrow, D.A., Bijma, J. and Hönisch, B.** (2003). Vital effects in foraminifera do not compromise the use of $\delta^{11}\text{B}$ as a paleo-pH indicator: Evidence from modeling. *Paleoceanography* 18(2): 21-21.

Troisième partie

Géochimie de l'océan et de
l'atmosphère à l'échelle du

Phanérozoïque :

Etude des variations

séculaires du $\delta^{11}\text{B}$

océanique et implications

géodynamiques

Introduction à la troisième partie

Nous avons vu se mettre en place la possibilité d'une variation de la composition isotopique du bore océanique au cours du Phanérozoïque. Nous allons essayer de contraindre cette variation par l'étude d'enregistrements directs de la composition isotopique du bore dans les halites formées lors de grands évènements de formations d'évaporites à partir de l'eau de mer.

Nous commencerons par présenter le cycle du bore et l'enregistrement des variations de la composition isotopique du bore de l'eau de mer avant de réfléchir aux implications que cela entraîne sur notre compréhension de la géodynamique globale. Nous verrons alors comment les derniers progrès en termes de compréhension de cette géodynamique pourraient remettre en cause notre vision des variations de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique au cours du Phanérozoïque.

Chapitre VIII - Mesure des isotopes du bore dans les inclusions fluides de halites marines

Introduction

Une inconnue de taille demeure présente dans les reconstructions de pH à partir de la composition isotopique du bore des carbonates : la composition isotopique du bore océanique lors de la précipitation des carbonates. Nous avons vu au Chapitre VII que la composition isotopique du bore des carbonates avait clairement évolué au cours des temps géologiques. Les seules variations de pH ne peuvent expliquer l'amplitude de cette évolution. Partant du cycle actuel du bore, le temps de résidence de celui-ci dans l'océan a été estimé compris entre 10 et 20 Ma, similaire à celui d'éléments tels que le strontium. Cela permet de faire l'hypothèse que la valeur du $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer serait au premier ordre constante à l'échelle du million d'années. Cela fait du bore un traceur des événements géodynamiques sur le long terme et permet probablement d'apporter des éléments supplémentaires à la compréhension des mécanismes de contrôle des variations de la chimie des enveloppes fluides externes.

Dans la gamme des compositions isotopiques du bore des réservoirs terrestres, la composition de l'océan (autour de 40 ‰) est la plus élevée. La composition isotopique de l'océan ne reflète donc pas celle d'un simple mélange du bore de différentes sources mais d'un équilibre isotopique permanent. A l'équilibre, la composition isotopique du bore est le reflet du fractionnement des flux de sorties par rapport aux flux d'entrée. Il est indispensable d'établir une description des principaux flux et réservoirs de bore à la surface du globe pour comprendre la composition isotopique du bore océanique.

Dans ce chapitre, nous présentons la première tentative de reconstruction de la composition isotopique du bore au cours des temps géologiques à partir de l'étude d'évaporites et de l'exploitation de valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ mesurées dans des coquilles de brachiopodes, existantes dans la bibliographie.

Nous allons dans un premier temps présenter les grandes lignes du cycle externe du bore, permettant de replacer la composition isotopique de l'océan et la formation des évaporites dans ce contexte. Nous présenterons les résultats l'étude de la composition isotopique d'évaporites marines océaniques du Cénozoïque et du Dévonien sous forme d'un article en anglais à soumettre au journal *Nature*.

VIII-1. Le cycle océanique du bore, un cycle dominé par les apports continentaux et les échanges avec la croûte océanique

Il n'existe pour l'instant pas de mesure directe de la composition isotopique du bore océanique au cours des temps géologiques. Néanmoins, l'étude précise de la composition isotopique des rivières a permis de compléter le cycle du bore océanique et d'établir le premier modèle des variations du $\delta^{11}\text{B}$ océanique (Lemarchand et al. 2000). Les flux sont modélisés en fonction des reconstructions existantes : flux d'apports clastiques à l'océan, débit des fleuves, quantité de carbonates précipités et taux de production de croûte océanique. Le résultat du modèle montre clairement une variation de la composition isotopique du bore au cours du Cénozoïque (Fig. VIII-1).

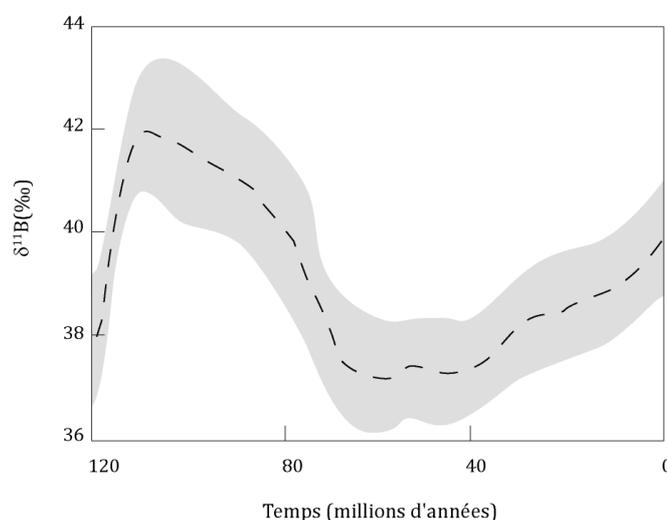


Fig. VIII-1. Variations de la composition isotopique du bore océanique (Lemarchand et al., 2002)

Pour comprendre la composition isotopique du bore dans l'océan actuel, nous devons d'abord exposer le cycle externe du bore. Il existe des contrastes notables de concentration en bore au sein des enveloppes externes du globe (Table VIII-1). Cela reflète le comportement soluble du bore qui a tendance à se concentrer dans les fluides.

Réservoir	Quantité de bore	Concentration en bore
Croûte continentale	$2,29 \cdot 10^{17}$ kg	10 ppm
Sédiments marins	$1,40 \cdot 10^{16}$ kg	1-100 ppm
Océan	$6,35 \cdot 10^{15}$ kg	4,5 ppm
Croûte océanique	$1,35 \cdot 10^{13}$ kg	5,2 ppm
Atmosphère	$3,00 \cdot 10^8$ kg	$> 10 \text{ ng/m}^3$

Table VIII-1. Quantités et concentrations de bore dans les enveloppes externes du globe

VIII-1.1. La croûte continentale

Au sein des enveloppes externes, la croûte continentale est le plus important réservoir de bore en termes de quantité. La quantité totale de bore y est d'ailleurs comparable à celle contenue dans le manteau terrestre (à savoir $3,16 \cdot 10^{17}$ kg ; Leeman and Sisson, 1996). La concentration moyenne est de 10 ppm dans la croûte continentale contre 0.05-0.1 ppm dans le manteau. Cela implique une extraction du bore hors du manteau supérieur au cours de l'histoire de la Terre, sans fractionnement isotopique notable (Chaussidon and Albarede 1992).

VIII-1.1.1. Vision globale de la croûte continentale

La concentration moyenne proposée pour la croûte continentale cache de grandes disparités. Les concentrations s'étalent de 1,5 ppm dans la croûte inférieure à 15 ppm dans la croûte supérieure (Taylor and McLennan 1985 ; Leeman and Sisson 1996). Il ne s'agit là encore que de concentrations moyennes. Les teneurs varient en réalité sensiblement selon les minéraux, le bore se concentrant notamment dans les tourmalines et les évaporites. Tourmalines et évaporites ont en commun d'avoir une cristallisation nourrie par une phase fluide. On observe pour ces minéraux des concentrations supérieures à 10000 ppm, jusqu'à 50% pour certains borates. Le fait que ces minéraux présentent d'importantes teneurs en bore traduit en réalité leur affinité pour les fluides. Ce sont ensuite les argiles marines et enfin les micas qui contiennent le plus de bore, entre 50 et 100 ppm.

VIII-1.1.2. Etude des tourmalines : vision historique de la composition isotopique du bore de la croûte continentale

Les tourmalines actuelles jouent probablement un rôle intégrateur dans la composition isotopique des roches de la croûte continentale. En effet, elles sont relativement abondantes et riches en bore. La composition isotopique des tourmalines reflétant à peu de choses près celle de leur source, une première étude a permis de supposer une composition isotopique du bore de la croûte continentale comprise entre -15 ‰ et 0 ‰ (Palmer and Slack 1989). Par la suite, les compositions isotopiques de tourmalines provenant de différentes roches, crustales (granites, pegmatites) ou métapélitiques ont été mesurées par sonde ionique, révélant une relative homogénéité, tant au sein d'un cristal que d'une même roche (Chaussidon and Albarede 1992). En couplant ces analyses à celle de la composition chimique des tourmalines, une corrélation a été mise en évidence avec les teneurs en Mg, Fe et Li. Les tourmalines riches en Li présentent une composition isotopique moyenne variant de - 20 ‰ à - 7 ‰, dessinant une tendance à l'augmentation au cours des temps géologiques. Cette tendance est par ailleurs compatible avec un modèle d'extraction progressif de la croûte continentale au cours des temps géologiques (Chaussidon and Albarede 1992).

VIII-1.2. Le cycle sédimentaire du bore : étude des argiles

Les argiles sont également des minéraux riches en bore avec des concentrations potentielles de 100 ppm de bore. Il est intéressant de noter que les argiles sont enrichies en bore par rapport aux roches mères de la dégradation desquelles elles sont issues (Goldschmidt and Peters 1932), alors que l'altération des roches tend à solubiliser le bore (Spivack et al. 1987). Vis-à-vis du bore, ces minéraux combinent à la fois les problèmes d'interactions bore-surface et de la spéciation du bore en solution. La quantité de bore adsorbé à la surface des argiles va dépendre au premier ordre de la valeur du pH de la solution. Le maximum de fixation est atteint pour un pH entre 7 et 11 selon les minéraux considérés (Palmer et al. 1987). A pH élevé, le borate sera l'espèce dominante et donc le bore présentera plus d'affinité pour l'argile. Cette teneur dépend enfin de la concentration en bore de la solution. Le bore étant aisément mobilisé par la phase liquide, si la concentration en bore est faible et/ou le rapport eau/roche élevé, la quantité de bore fixée sera d'autant moins importante. Si le bore est adsorbé sur les surfaces des minéraux de manière plus ou moins réversible, l'incorporation au sein de la matrice silicatée s'effectuera lorsque la température dépasse les 100°C, soit lors de l'enfouissement de l'argile au sein des sédiments. (Williams et al. 2001; Williams et al. 2001). Leur composition isotopique est donc variable mais généralement négative, liée au fractionnement isotopique du bore entre la solution et l'argile (Chapitre V).

VIII-1.3. Bore et évaporites

VIII-1.3.1. Bore, borate, évaporation

La fin de la séquence évaporitique aboutit à la précipitation de borates, qui constituent des gisements de bore d'intérêt économique. Assez tôt dans l'étude du cycle du bore, les systèmes évaporitiques ont constitué un objet géologique important. La composition isotopique des borates a été étudiée pour tracer leur origine, marine ou continentale, révélant que la composition isotopiques des borates d'origine marine est plus élevée que la composition isotopiques des borates d'origine continentale (Swihart and Moore 1986). De même, les saumures d'origine marine auraient une composition isotopique élevée que l'eau de mer, supérieure à 40 ‰ (Vengosh et al. 1991). L'étude de la composition isotopique du bore tant des saumures que des évaporites pourrait alors servir de traceur de l'origine de celles-ci et notamment de discriminer leur origine, marine ou non. Afin de mieux contraindre l'interprétation des mesures des valeurs du $\delta^{11}\text{B}$, des expériences d'évaporation d'eau de mer ont été réalisées. L'examen des teneurs et compositions isotopiques du bore dans des saumures et les sels coprécipités au cours de l'évaporation indiquent une perte progressive du bore au cours de la séquence d'évaporation (Vengosh et al. 1992). Cette perte de bore intervient pour ces auteurs avant la précipitation de sels intégrant du bore dans leur structure tels que des sels

boro-magnésiens (qui intervient plutôt vers la fin de la séquence évaporitique). Si une ancienne étude indique que le bore est contenu dans les inclusions fluides de la halite (Dong, 1984 cité dans Liu et al., 2000), Vengosh et collaborateurs suggèrent néanmoins une incorporation du bore dans la structure cristalline du gypse, de l'anhydrite et de la halite sous forme de $B(OH)_4^-$. En effet, les sels précipités en début de séquence d'après leurs résultats sont enrichis en bore léger ($\delta^{11}B = +10 \text{ ‰}$ à $+15 \text{ ‰}$ dans le gypse et la halite) tandis que les saumures résiduelles deviennent de plus en plus lourdes par rapport à l'eau de mer ($\delta^{11}B = +41 \text{ ‰}$ à $+45 \text{ ‰}$ pour les saumures contre $\delta^{11}B = +39,5 \text{ ‰}$ pour l'eau de mer). Les auteurs suggèrent donc que les évaporites marines, y compris la halite, coprécipitent le bore et que les valeurs isotopiques associées seront plus légères que celle de l'eau de mer. Cependant, ces résultats sont contredits par des résultats plus récents et nos propres observations.

VIII-1.3.2. Bore et halite

Il faut attendre les années 2000 pour voir apparaître des études plus clairement consacrées au bore dans l'halite (Liu et al. 2000). Une comparaison des teneurs et compositions isotopiques du bore dans des halites artificielles et naturelles (lacs salés du bassin de Qaidam, Chine) permet de préciser les mécanismes d'intégration du bore et notamment de résoudre les problèmes d'incohérence entre l'interprétation de Dong (1984) et de Vengosh et collaborateurs (1992). Le résultat des analyses de Liu et collaborateurs met en évidence les points suivants :

- Dans la halite pure, le bore se trouve uniquement dans les inclusions fluides, aucun fractionnement n'est mesurable entre l'évaporite et la saumure.
- Si la halite se forme lentement à basse température, très peu d'inclusions fluides se forment et le bore coprécipite dans la matrice, se fractionnant par rapport à la saumure mère.
- Dans les cas intermédiaires, le bore inclus dans la halite consisterait en un mélange entre bore coprécipité et piégé dans les inclusions fluides, tout en retenant que dans le cas d'une solution mère de pH élevé et de teneur en Ca faible ($pH > 7,5$ et $[Ca] < 1 \text{ g.l}^{-1}$) le fractionnement est nul entre saumure et halite.

L'eau de mer ayant un pH supérieur à 7,9 et sa teneur en calcium étant faible, inférieure à 1 g.l^{-1} même après concentration par un facteur 10, le bore piégé dans les halites marines semble donc en mesure d'enregistrer les valeurs de la composition isotopique de l'eau de mer. Pour discuter plus avant l'éventuel fractionnement du bore lors de l'évaporation, nous allons nous utiliser les études du cycle atmosphérique du bore et de la composition isotopique des précipitations.

VIII-1.4. La croûte océanique

Les contrastes de teneur en bore sont encore plus marqués au sein la croûte océanique que dans la croûte continentale. La teneur moyenne en bore est estimée entre 4 et 8,5 ppm (Taylor and McLennan 1985 ; Chaussidon and Albarede 1992 ; Smith et al. 1995). Cependant, cette teneur varie de moins de 1 ppm à plus de 100 ppm de la partie inférieure vers la partie supérieure de la croûte océanique (Spivack and Edmond 1987 ; Ishikawa and Nakamura 1992). Les parties fraîches contiennent environ 0,5 ppm de bore avec une composition isotopique de -4 ‰ à -2 ‰ (suggérant là encore une absence de fractionnement isotopique lors de l'extraction des MORB) tandis que les basaltes altérés (et les péridotites serpentinisées) présentent des teneurs en bore de 9 à 69 ppm (50 ppm à 81 ppm) avec des compositions isotopiques de 0 ‰ à 9 ‰ (8 ‰ à 13 ‰). L'altération basse température de la croûte océanique est donc un piège de bore important et participe au maintien d'une valeur élevée du $\delta^{11}\text{B}_{\text{eau de mer}}$ (section VIII-2.3).

VIII-1.5. L'atmosphère et les précipitations

Dans l'atmosphère, 90 % du bore est sous forme gazeuse (acide borique) et le reste sous forme particulaire, aérosols ou poussières (Fogg and Duce 1985). Ce bore provient des échanges océan-atmosphère et du volcanisme. Les concentrations varient de 1 à 220 ng.m⁻³ pour le bore gazeux et 0,04 à 11 ng.m⁻³ pour le bore particulaire (Fogg and Duce 1985 ; Anderson et al. 1994). Son temps de résidence est estimé entre 19 et 36 jours pour la phase gazeuse contre seulement 2 à 6 jours pour la phase particulaire.

La totalité des données existantes pour les concentrations et compositions isotopiques du bore dans les précipitations révèle une gamme de concentrations comprises entre 0,01 et 3,6 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ pour des compositions isotopiques de 0 à +45 ‰ (Spivack et al. 1987 ; Xiao et al. 1992 ; Rose et al. 2000 ; Chetelat et al. 2005). Dans le cas d'une évaporation totale, l'acide borique est préférentiellement évaporé, enrichissant l'atmosphère en ¹¹B tandis que l'eau de mer résiduelle s'enrichit en ¹⁰B avec $\Delta_{\text{eau de mer-vapeur}} = -15 \text{ ‰}$ (Chetelat et al. 2005). Cela contredit les résultats expérimentaux de Vengosh et collaborateurs (1992).

Les valeurs isotopiques du bore des précipitations s'expliquent donc par le fractionnement lors de l'évaporation, puis un ou plusieurs processus parmi les suivants : fractionnement eau de pluie-vapeur lors des précipitations, évolution de la composition isotopique du bore atmosphérique lors des précipitations successives, contribution d'aérosols marins ou encore contribution de particules telles que le sel marin ou la poussière continentale (Rose-Koga et al. 2006). En ce qui concerne le bore des saumures marines, il est possible de supposer que la faible quantité de bore évaporé par rapport à la quantité de bore total avant la formation des halites n'entraîne pas de fractionnement.

VIII-2. Le cycle océanique du bore

VIII-2.1. L'océan

L'océan concentre la plus grande quantité de bore des enveloppes fluides. Le bore y séjourne avec un temps de résidence extrêmement long, de l'ordre de 11 à 17 Ma (Spivack and Edmond 1987 ; Lemarchand et al. 2000). Comparé au temps de mélange des eaux océaniques (autour de 1500 ans), ce temps de résidence est 4 ordres de grandeur au-dessus, ce qui entraîne une homogénéisation de la composition isotopique du bore dans l'océan (Table VIII-2).

Valeur mesurée	Référence
39,6 ± 0,4	(Spivack and Edmond 1987)
39,9 ± 2,5	(Vengosh et al. 1991)
39,0 ± 2,5	(Vengosh et al. 1992)
40,0 ± 0,2	(Hemming and Hanson 1992)
39,8 ± 0,3	(Gaillardet and Allègre 1995)
39,1 ± 1,5	(Spivack and You 1997)
39,7 ± 1,4	(Barth 1997)
39,5 ± 1,1	(Barth 1997)
39,7 ± 0,3	(Palmer et al. 1998)
39,5 ± 0,2	(Foster 2008)
39,9 ± 0,3	(Louvat et al., accepted)

Table VIII-2. Synthèse bibliographique des compositions isotopiques mesurées pour le bore de différentes eau de mer actuelles. Nous n'avons pas reporté l'origine géographique car elle n'est pas systématiquement mentionnée. Cependant, on peut noter que dans le cas de l'eau de mer de la Méditerranée, sa composition isotopique est proposée à $37,7 \pm 1,5 \text{ ‰}$ (Vengosh et al. 1991) ou à $40,3 \pm 0,6 \text{ ‰}$ (Lécuyer et al., 2002).

La composition isotopique du bore de l'océan est donc actuellement estimée autour de 39,5 ‰ - 40 ‰. Cependant, on note une relative dispersion des données. Cette dispersion reflète probablement d'une part la dispersion des eaux de mers analysées, indiquant donc que l'océan mondial n'est pas parfaitement homogène. En second lieu, elle indique également l'hétérogénéité des méthodes analytiques fournissant des résultats qui ne sont pas nécessairement comparables d'un laboratoire à l'autre.

VIII-2.2. Métamorphisme- hydrothermalisme-volcanisme

Le flux total de bore apporté à l'océan par les fluides hydrothermaux est difficile à estimer et la gamme de valeur proposé est compris entre 0,4 et $13.10^{10} \text{ gB.a}^{-1}$ (Seyfried Jr et al. 1984; You et al. 1993). Les valeurs les plus probables se situent autour de $4-8.10^{10} \text{ gB.a}^{-1}$ (Spivack and Edmond 1987 ; Park and Schlesinger 2002). Les émissions volcaniques, quant à elles, apportent

entre 17 et $22 \cdot 10^{10}$ gB.a⁻¹ de bore à l'atmosphère sous forme particulaire et dissoute. Le bore est relâché dans l'océan au niveau des prismes d'accrétion où la circulation de fluides tend à prélever le bore des sédiments (You et al. 1995 ; Deyhle et al. 2001). De plus, la mobilité du bore lui permet de s'échapper du slab subducté dans ces mêmes zones d'accrétion (You et al. 1995). Le flux total de bore retournant vers le manteau est extrêmement faible, estimé à $0,6 \cdot 10^{10}$ g/an (Leeman and Sisson 1996).

VIII-2.3. Altération de la croûte océanique

L'altération basse température enrichit la croûte océanique en bore tout en prélevant préférentiellement du ¹⁰B hors de l'océan. Le flux résultant est de $27 \cdot 10^{10}$ gB.a⁻¹ avec un fractionnement du bore de -36 ‰. Durant les interactions eau de mer-roche à basse température (<100°C) et rapport eau/roche supérieur à 5, le prélèvement de bore océanique entraîne des teneurs en bore de plus de 100 ppm et des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ de +15 ‰ dans la croûte altérée. Si la température est supérieure à 200°C et le rapport eau/roche inférieur à 1, l'enrichissement sera moindre. On observe même un appauvrissement en bore du basalte si la température est supérieure à 350°C (Ishikawa and Nakamura 1992). L'altération basse-température des basaltes océaniques entraîne la consommation de bore océanique et semble constituer le vecteur du retour du bore vers le manteau.

VIII-2.4. Adsorption sur les argiles

Les argiles s'enrichissent en bore dans l'océan avec un fractionnement dépendant du pH ainsi que détaillé dans l'étude de Palmer et collaborateurs (1987), déjà discuté au chapitre III. Le pH relativement élevé de l'eau de mer favorise cette adsorption. Il en résulte un piégeage de bore de $13 \cdot 10^{10}$ gB.a⁻¹. Le bore ainsi piégé est fractionné par rapport à l'eau de mer, avec une composition isotopique relativement basse (Schwarcz et al. 1969).

VIII-2.5. Coprécipitation dans les carbonates et diagenèse

La consommation de bore par la sédimentation des carbonates est de $6,4 \cdot 10^{10}$ gB.a⁻¹ (Vengosh et al. 1991). Les auteurs précisent que ce flux contribue, tout comme l'adsorption du bore sur les argiles, à maintenir une valeur élevée du $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer en prélevant préférentiellement du ¹⁰B. En ce qui concerne la diagenèse, ce flux comme éventuelle source de retour du bore à l'océan n'a pas été évalué.

En ce qui concerne la diagenèse, l'analyse de coraux montre qu'il existe une corrélation entre teneur en bore et composition isotopique (Gaillardet and Allègre 1995). Ceci suggère que les valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ mesurées résultent d'un mélange entre calcite primaire et calcite secondaire. La calcite secondaire précipite à partir d'une solution plus acide (pH de 7,5 pour le fluide interstitiel)

et de composition isotopique en bore plus basse puisque ce bore provient des carbonates dissous et non de l'eau de mer. L'étude de deux sites ODP (Spivack and You 1997; Lemarchand 2001) montre une évolution très rapide de la teneur en bore et de sa composition isotopique avec l'enfouissement dans la colonne sédimentaire, confirmant les résultats obtenus sur les coraux et les étendant aux foraminifères. Le flux de retour à l'océan n'est pas estimé.

VIII-2.6. Altération continentale et apport par les rivières

Dans les rivières, le bore est présent sous forme dissoute ou particulaire. Les principaux apports de bore aux rivières sont l'altération des roches de surface et les apports atmosphériques (Rose et al. 2000 ; Lemarchand et al. 2002; Chetelat et al. 2005). La phase dissoute provient de l'altération des roches silicatées, notamment des anciens sédiments marins, l'influence des carbonates et des évaporites se faisant essentiellement ressentir au niveau des petits bassins de drainage. Lemarchand et collaborateurs (2002) ont analysé les compositions isotopiques d'une cinquantaine de rivières représentant 40% de l'apport à l'océan et en déduisent une teneur comprise entre 0,1 et 18,6 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ pour des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ variant de -5,9 à +44 ‰. Cela en fait la plus grande contribution aux apports de bore à l'océan, soit $38.10^{10} \text{ gB.a}^{-1}$ avec un rapport moyen de +10 ‰ (Lemarchand et al. 2002). Par ailleurs, le bore transporté par la phase particulaire est entraîné par ces mêmes particules et sédiments dans l'eau. Il représente un flux de $50.10^{10} \text{ gB.a}^{-1}$.

VIII-2.7. Bilan

Le cycle actuel du bore océanique est résumé dans la figure VIII-2. Le temps de résidence du bore déduit de ce cycle est estimé entre 11 et 17 Ma (Lemarchand et al. 2002). Si des variations de la composition du bore de l'eau de mer existent, elles sont donc liées à des mécanismes de grande amplitude et d'une échelle de temps supérieure au million d'années. La question sous-jacente est celle des variations de la composition isotopique du bore de l'océan au cours des temps géologiques, indispensables pour contraindre l'évaluation du pH à partir de la composition isotopique du bore des carbonates. Nous proposons donc une reconstitution basée sur la composition du bore de halite laiteuse complétée par les compositions isotopiques du bore mesurées dans des carbonates synthétisés par des brachiopodes au cours du Phanérozoïque (Lécuyer et al. 2002; Joachimski et al. 2005; Simon et al. 2006).

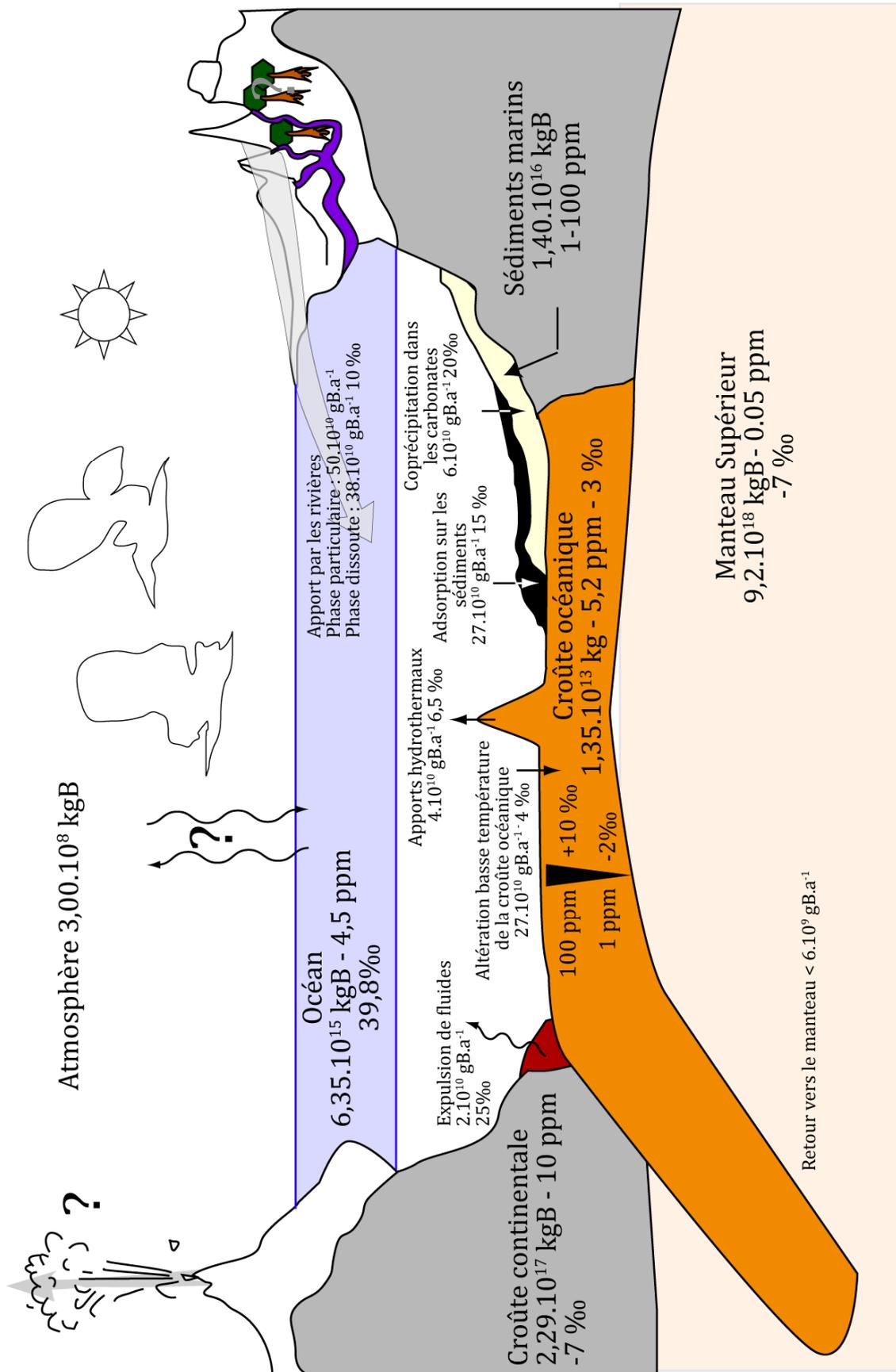


Fig. VIII-2. État des connaissances actuelles sur le cycle externe du bore. Les masses, concentrations et compositions isotopiques des principaux réservoirs sont reportées. Les flux de bore entre ces différents réservoirs sont représentés par des flèches.

VIII-3. Geological evolution of boron isotopes in the ocean recorded in evaporite

Guillaume PARIS, Jérôme GAILLARDET, Pascale LOUVAT

Reconstructing past atmospheric CO₂ level and elucidating its link with climate evolution is one of the most fundamental questions in Earth sciences. As oceanic pH and atmospheric partial pressure of CO₂ (pCO₂) are linked, a clue to unravel climate evolution is oceanic paleo-pH. Boron isotopic composition of oceanic carbonate ($\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$, ‰) has been proposed as a seawater paleoacidity proxy (Vengosh et al. 1991; Hemming and Hanson 1992) and many studies attempted to reconstruct atmospheric palaeo-pCO₂ using boron isotopes at different timescales (Spivack et al. 1993; Gaillardet and Allègre 1995; Sanyal et al. 1995; Palmer et al. 1998; Pearson and Palmer 2000; Demicco et al. 2003; Palmer and Pearson 2003; Kasemann et al. 2005; Hönisch and Hemming 2006; Foster 2008; Hönisch et al. 2009). Nevertheless, $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ also depends on the boron isotopic composition of the seawater ($\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$) from which carbonate mineral precipitates.

In this study, we show that boron isotopic composition from modern halite is similar to modern $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ values and use this property to explore $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ through geological times. Our record shows significant long-term boron isotopic variations in the ocean, consistent with the estimated seawater boron residence time. Any reconstruction of ocean paleo-pH for timescales longer than ca. 1 My has to take the secular evolution of boron isotopic composition into account. Our results highlight the consistency of $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ with other proxies of seawater Phanerozoic evolution and the control by global geodynamics.

In seawater, boron exists as boric acid and its conjugate base borate ion. Interestingly, ¹⁰B and ¹¹B isotopes are strongly fractionated between boric acid and borate ion species, borate ion being enriched in ¹¹B. Boron isotopic composition of boric acid or borate ion is thus pH-dependent for a given $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ ¹. Experimental calibrations show that B is coprecipitated in carbonates as a trace element and that borate ion is preferentially incorporated (Hemming et al. 1995). Consequently, at constant $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$, $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ records seawater pH (Hemming and Hanson 1992).

Boron isotopic composition of the ocean ($\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}=39.90\pm 0.3$ ‰, Table 1) results from the balance between input and output fluxes to the ocean and their respective isotopic composition. Inputs are dominated by riverine inputs (40.10^{10} gB.y⁻¹, $\delta^{11}\text{B}=10$ ‰; Lemarchand et al., 2002). Major

outputs are the incorporation of boron by low-temperature oceanic crust alteration (27.10^{10} gB.y⁻¹, $\delta^{11}\text{B}=4\text{‰}$; Spivack and Edmond, 1987) and adsorption on sediments (13.10^{10} gB.y⁻¹, $\delta^{11}\text{B} = 15\text{‰}$, Palmer et al., 1987). The resulting residence time of boron in seawater (11 to 17 My) is much longer than the 1500 years mixing time of the ocean. Modern $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ is homogeneous and secular variations, if any, should record long-term variations in geodynamical processes such as continental weathering or oceanic crust alteration and $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ can be used to deduce oceanic paleo-pHs at timescales for which $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ remained constant, presumably lower than 1 My (Lermachand et al., 2000).

Sample	Stratigraphic age	Location	My	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	2 σ	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ($\pm 25.10^{-6}$).
NASS 5	modern	Atlantic	0	39.90	0.30	0.70919
Guérande	modern	Atlantic	0	39.70	0.20	0.70918
Sicilia 1	modern	Mediterranean sea	0	39.60	0.20	0.70918
Sicilia 2	modern	Mediterranean sea	0	39.70	0.30	
L212	Messinian	Lorca (Spain)	5	35.70	0.20	0.70895
L226	Messinian	Lorca (Spain)	5	34.20	0.30	0.70893
L228	Messinian	Lorca (Spain)	5	35.50	0.30	0.70891
L229	Messinian	Lorca (Spain)	5	32.70	0.30	0.70893
Mess1	Messinian	Sicilia	5	35.70	0.30	0.70892
Pe3D	Messinian	Sicilia	5	32.70	0.40	0.70894
Pe6D	Messinian	Sicilia	5	36.10	0.20	0.70891
Catt5	Messinian	Sicilia	5	low boron		0.70893
wig2	Badenian	Poland	14	32.80	0.40	0.70889
wig4	Badenian	Poland	14	33.10	0.20	0.70888
Dr1	Eocene	Valence (France)	35	28.40	0.20	-
Dr2	Eocene	Valence (France)	35	28.60	0.20	0.70831
EZ1230	Eocene	Bresse (France)	35		0.30	0.71054
EZ1229	Eocene	Bresse (France)	35	12.70	0.20	-
EZ1400	Eocene	Bresse (France)	35	20.90	0.30	0.71018
BI427	late Eocene	Navarra (Spain)	37	31.80	0.20	0.70779
BI436	late Eocene	Navarra (Spain)	37	29.90	0.40	0.70780
Lausanne	Trias		230	low boron		0.70820
Har1	Permian	Zechstein	250	low boron		0.70722
coreII	Mid. Devonian	Canada	380	25.20	0.20	0.70788
coreIII	Mid. Devonian	Canada	380	23.20	0.20	0.70787

Table VIII-3 Boron and Strontium isotopic composition of geologic halite. Ages are from Horita et al., assuming that the given age is identical for evaporitic formation from a given evaporitic basin. $\delta^{11}\text{B} = ((^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{sample}} / (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{standard}} - 1) * 1000$. $\delta^{11}\text{B}$ values are given with respect to standard NIST SRM 951. The 2 σ reproducibility is given as the total reproducibility.

So far, the only attempted reconstruction, inferred from pore water analysis, concluded that $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ values remained constant over the last 21 My (Spivack et al. 1993). Contrastingly, numerical models, used to perform sensitivity tests forcing input and output fluxes to the ocean over the Phanerozoic, suggested significant variations of $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ values (Lemarchand et al. 2000;

Joachimski et al. 2005). To date, no straightforward measurement of $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ through geological times exists. Here, we investigated the boron isotopic composition of modern and Phanerozoic halite of different geological times (Tab. VIII-3) as they have proven to record coeval seawater composition (Zimmerman et al., 2001). Bulk samples were dissolved in distilled water and after extraction and purification, boron isotopic ratios were measured on the MC-ICP-MS Neptune in Paris, with a typical analytical reproducibility better than 0.3‰ (Louvat et al., in revision, Full Methods).

Modern halite were sampled from salt-marsh along Atlantic and Mediterranean coasts. Modern halite $\delta^{11}\text{B}$ are identical to modern $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ (Tab. VIII-3), suggesting that the evaporation path undergone by the brine does not affect its boron isotopic composition. Such fractionation between brine and halite disagrees with a step-by-step seawater evaporation experiment (Vengosh et al. 1992) reporting significant fractionation through a Rayleigh distillation process while in natural conditions brine is a likely infinite reservoir. Furthermore, halite-brine boron isotopic fractionation in modern salt lakes is lower than ± 1.4 ‰ for both pH higher than 7.3 and low Ca concentration in the brine (Liu et al. 2000), boron being in such case predominantly incorporated in fluid inclusions. Only cloudy halites from our sample set contain boron and no boron was detected in Triassic diaphanous samples (Tab. VIII-3). We conclude that boron is present mainly within fluid inclusions and that $\delta^{11}\text{B}_{\text{hal}}$ records the $\delta^{11}\text{B}$ of the seawater mass from which the brine derives. Excluding two samples with clearly lower $\delta^{11}\text{B}$ values (L229 and Pe3D, due to potential contamination by continental boron or further fractionation following brine calcium enrichment; Liu et al., 2000), Messinian $\delta^{11}\text{B}$ values are in a narrow range with an average at 35.4 ± 1.5 ‰ (2σ), a 1.5 ‰ variability being consistent with that reported for brine-halite boron isotopic fractionation by Liu et al. (2000). For other epochs, $\delta^{11}\text{B}$ variability also falls within this range of uncertainty (Tab. VIII-3). Regarding that $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ must be constant for a given age, we assume the highest $\delta^{11}\text{B}_{\text{hal}}$ to be within ± 1.5 ‰ that of the seawater from which brine evolves and halite precipitates.

The marine origin of the trapped brines was assessed by measuring Sr isotopes on the solution obtained after sample dissolution. Modern analyzed halite samples (Tab. VIII-3) display seawater-like $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, excluding significant contribution of any continental waters of higher isotopic ratio (Land et al. 1995; Palmer et al. 2004). All samples agree with the seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve defined from marine carbonates (Veizer et al. 1999) with the exception of samples from Bresse and Valence graben (Table 1) that have $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios higher than the coeval seawater ratio and will not be discussed further. Other samples display seawater-like $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios strongly suggesting no contamination by continental or secondary fluids. Observed under the microscope, primary fluids inclusions dominate within halite (Suppl. Mat.),

reinforcing our statement that $\delta^{11}\text{B}_{\text{hal}}$ is representative of ancient $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$. Regarding the narrow range of Messinian sample values (Table 1) and because $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ must be unique for a given age, we assume the highest measured value to be ± 1.5 ‰ that of the seawater from which brine evolves and halite precipitates².

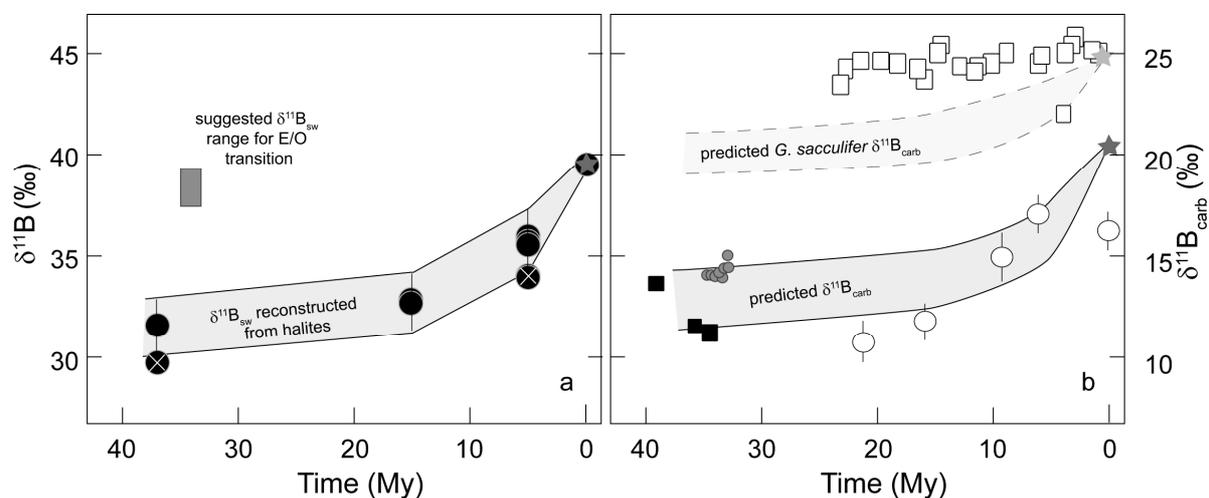


Fig. VIII-3. (a) Halite $\delta^{11}\text{B}$ and $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ reconstruction and (b) comparison of foraminifera $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ measured and predicted using proposed $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ values over the last 40 Myr (grey envelopes, constant seawater pH of 8.25). Halite values (black circles) with white cross are for discarded data. Experimental calibrations are used to predict $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ for *Turborotalia ampliapertura* (grey circles) (Pearson et al. 2009), *Hantkenina alabamensis* (closed squares, Pearson and Palmer, 2000), other planktonic foraminifera (open circles) and *Globigerinoides sacculifer* (open squares, Pearson and Palmer, 2000). Grey stars are for modern end-members.

Our results show that the boron isotopic composition of seawater has significantly changed through time. Over the last 40 Myr, the $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ curve (Fig. VIII-3, Tab. VIII-3) shows a monotonic increase from 31.5 ± 1.5 ‰ during late Eocene to 39.9 ± 0.3 ‰ in the modern ocean. Devonian samples reveal a $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ of 25 ± 1.5 ‰. These data confirm the significant past $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ changes predicted by numerical models (Lemarchand et al. 2000). In particular, steady increase of $\delta^{11}\text{B}$ for the last 40 Myr was predicted by Lemarchand et al. (2000). Using our proposed $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ reconstruction and the recently MC-ICP-MS-measured *Turborotalia ampliapertura* $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ (Pearson et al., 2009), we recalculate seawater pH¹ at the Eocene-Oligocene transition (~33.7 Myr). Assuming a linear variation between Badenian and Eocene $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ values, we find that at the Eocene-Oligocene transition $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ is 32 ± 1.5 ‰, in contrast with the 37-39 ‰ range used by Pearson et al. (2009). We calculate an average oceanic superficial layer pH of 8.35 ± 0.12 (Fig. VIII-3) while Pearson et al. (2009) suggest a pH of 7.5-7.9. The pH values presented here are not significantly different from the modern value (8.22 ± 0.13 over the last 100 ky, Hönisch and Hemming, 2005). This implies either that atmospheric pCO_2 was similar to present level or that seawater alkalinity was significantly higher to account for higher oceanic DIC (Dissolved Inorganic Carbon) and constant pH. Assuming a constant oceanic superficial layer pH (8.25), we

use our dataset to predict $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ and compare these values with measured foraminifera $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ over the last 40 My (Fig. VIII-4).

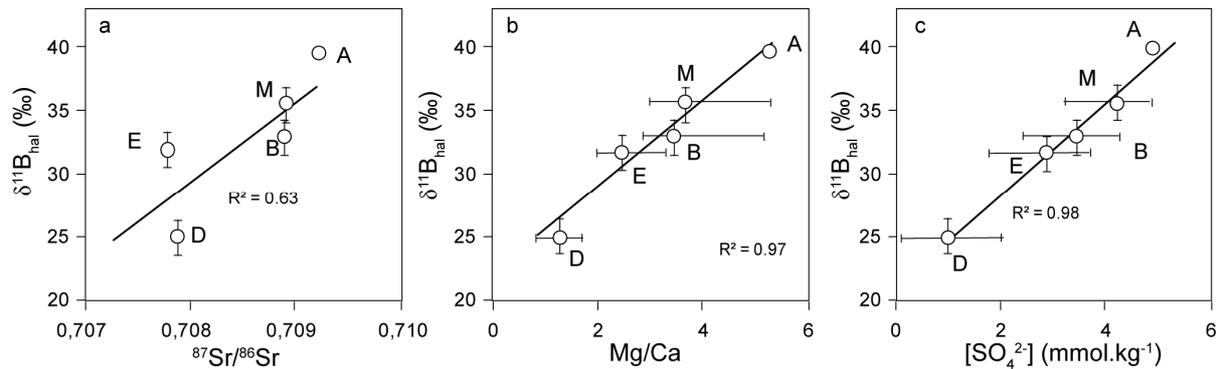


Fig. VIII-4. Correlations between $\delta^{11}\text{B}_{\text{hal}}$ values and (a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ measured in halite (Tab. VIII-3), (b) seawater Mg/Ca (Horita et al. 2002), (c) $[\text{SO}_4^{2-}]$ sulfate concentration (Horita et al. 2002). A=modern seawater, M=Messinian, B=Badenian, E=Eocene, D=Devonian. Correlations argue for a global significance of $\delta^{11}\text{B}_{\text{hal}}$ as $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Mg/Ca and $[\text{SO}_4^{2-}]$ have proven to be global signals (Horita et al. 1991; Veizer et al. 1999).

Measured and predicted $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ are then fully consistent, with the exception of *Globigerinoides sacculifer* data. Variations of $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ accounts for most of the $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ variation, suggesting no significant long term pH variation during Cenozoic times. By contrast, data from *G. sacculifer* show constant $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ values, 5-6 ‰ higher than those predicted. The peculiarity of *G. sacculifer* $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ data has previously been highlighted and is thought to present vital and/or analytical effects (Hönisch et al. 2003). The recent data generated by MC-ICP-MS (Foster 2008) confirm that technical inter-laboratory discrepancies exist for *G. sacculifer* and call for further inter-laboratory calibrations for geological samples $\delta^{11}\text{B}$ measurements. Halite $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ values are also compared with independently reconstructed chemical indexes of secular evolution in Phanerozoic seawater (Fig. VIII-5). Mg/Ca, sulfate concentration and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ are all sensitive to the evolution of the global ocean at the time when evaporites precipitated and are all influenced by global geodynamics (Horita et al. 2002). Such covariation is already highlighted for oxygen and strontium isotopic composition of seawater (Veizer et al. 1999). The consistency of boron isotopes with other proxies of long term seawater evolution reinforces the global reliability of our $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ reconstruction and indicates that the $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ signal also records global information.

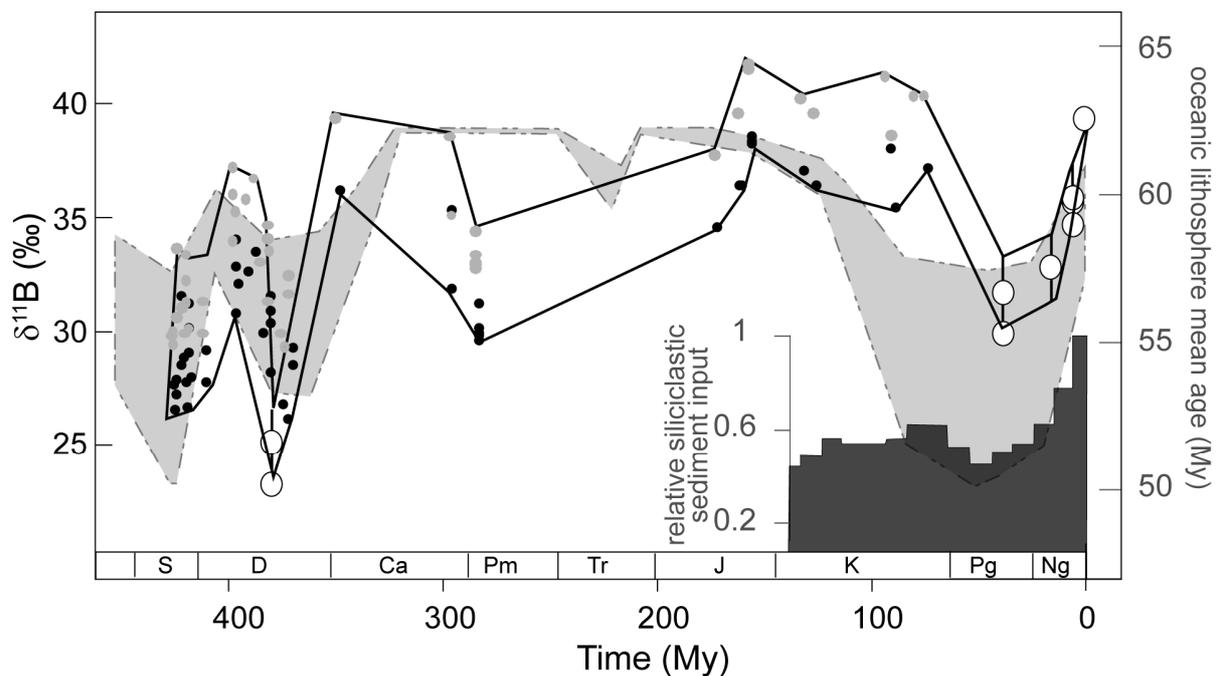


Fig. VIII-5. Secular variations of $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ based on evaporites (open circles) and calculated from brachiopods $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ (closed circles). Variations based on evaporites consider the higher $\delta^{11}\text{B}_{\text{hal}}$ values at each geological stage with a variability of $\pm 1.5\text{‰}$. Variations calculated from brachiopod shells $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}19,22-24}$ use the pH range in which modern brachiopods live (7.9, grey points - 8.35, black points). Grey envelope for oceanic lithospheric mean age (Cogné and Humler 2008) and histogram for relative siliciclastic sediment input (Goddéris 1997) are reported.

Having identified an $\sim 10\text{‰}$ $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ gradient during the Cenozoic (Fig. VIII-3), we attempt to expand this measured record back through the Phanerozoic, using published brachiopod shells $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ (Hemming 1999; Lécuyer et al. 2002; Joachimski et al. 2005; Simon et al. 2006). Modern brachiopods live in a variety of marine environments for which pH can range from ~ 7.9 to ~ 8.4 and measured $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ varies accordingly (Lécuyer et al. 2002). This pH range is assumed to have remained constant over the Phanerozoic and is used to calculate $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ values (Fig. VIII-5) from brachiopods $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$. Predicted $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ and measured $\delta^{11}\text{B}_{\text{hal}}$ are in good agreement for Middle Devonian. Reconstructed Phanerozoic $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ shows significant variations, with values reaching that of the modern during the Jurassic, Cretaceous, Carboniferous and earlier Devonian periods while values as low as 25-30 ‰ occur during the Silurian, Middle Devonian, Permian and Paleogene periods. The $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ variations are clearly coupled to $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Mg/Ca during periods of continental assembling (Fig. VIII-4), whereas anti-correlation are observed during both Pangea and Pangea break-up times (not shown). The significance of $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ variation throughout the Phanerozoic can be addressed by considering the oceanic boron budget. Boron adsorption on siliciclastic sediments and oceanic crust alteration are the main processes responsible for high $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ values because of preferential ^{10}B incorporation (Palmer et al. 1987; Spivack and Edmond 1987). Although the increase in $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ over the last 40 My is consistent

with an increase in the siliciclastic flux to the ocean (Goddéris, 1997 ; Fig. VIII-5), a decoupling between the two parameters before 40 My shows that physical erosion of continents is not the only controlling parameter. An agreement between Phanerozoic $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ values and lithospheric mean age (Cogné and Humler 2008) suggests that $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ is controlled by oceanic crust history (Fig. VIII-5). This implies that old lithosphere is more prone to scavenge boron than the recent one through deepening of the weathering front. The proposed control of $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ by oceanic crust mean age assumes that the dissolved boron riverine flux and/or isotopic composition did not evolve enough to significantly alter $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ along the Phanerozoic. Such interpretation remains speculative at this stage, however geological variations in $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ might further constrain geodynamical cycles and the evolution of seawater chemical composition throughout the Phanerozoic.

This study shows that $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ values significantly evolved over the Phanerozoic, including a 10 ‰ secular change over the last 40 Myr. We propose that the oceanic crust mean age evolution has a strong influence on the boron isotopic composition of the ocean. Consistency between $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ and other proxies of seawater chemical composition will likely shed light on global geodynamics comprehension. In order to provide reliable absolute oceanic pH record from $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$, and a concomitant atmospheric CO_2 level reconstruction, this signal requires further exploration.

Acknowledgments. This work was granted through IFP-IPGP convention 31-231. We thank V. Beaumont, Y. Donnadieu, A. Bartolini, J. Bouchez and D. Lemarchand for discussions and J.-L. Birck for analytical support. We are grateful to J.-M. Rouchy, M.-M. Blanc-Valleron, the collection of the Muséum National d’Histoire Naturelle de Paris, F. Orti-Cabo J. García-Veigas and G. Dromart for providing cloudy halite samples, part of it coming from collection. We also thank Robert G. Hilton for English revision.

Footnotes

1- Experimental calibrations and paleo-pH equations.

$$\text{pH} = \text{pK}_b^* - \log \left[\frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}}{\alpha_1 \cdot \delta^{11}\text{B}_{\text{carb}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} + 10^3(\alpha_1 - 1)} \right] \quad (1)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_b^* - \log \left[\frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{carb}} - a}{\alpha_2 \cdot (\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}} - a) - \delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} + 10^3(\alpha_2 - 1)} \right] \quad (2)$$

$$\text{pH} = 8.9 - \log \left[0.023 / \left(\frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}} + 1000}{\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} + 1000} \right) - 0.976 - 1 \right] \quad (3)$$

pK_b^* is the dissociation constant for boron in seawater at 25°C. This value is set to 8.6 (Dickson and Goyet 1994), α_1 is the fractionation factor between borate and boric acid calculated by Klochko and coworkers (2006) and α_2 the one calculated by Kakihana and Kotaka (1977). $\delta^{11}B_{sw}$ is the isotopic composition of seawater at the time of carbonate precipitation. Equation (1) is the equation for $\delta^{11}B_4$ value. *T. ampliapertura* is assumed to incorporate boron exclusively as borate ion without further fractionation (Pearson et al. 2009) and we made such assumption for *Hantkenina* (Pearson and Palmer 2000) and other planktonic foraminifera (Spivack et al. 1993). (2) is the paleo-pH equation calibrated for *G. sacculifer* (Sanyal et al. 2001). We apply this equation to Cenozoic samples (Pearson and Palmer 2000) following Hönisch and Hemming (2005) by stipulating $a=0$. (3) is the paleo-pH equation for brachiopod (Lécuyer et al. 2002).

2 - Global oceanic crust mean age is evaluated based on land-ocean repartition using paleomagnetic reconstructions over Late Proterozoic to Phanerozoic times. Measurements of perimeters and areas of continental fragments, serve to calculate breakup and scatter indexes of continental land masses from 0 to 600 Ma. The break-up index is connected to the number of continental blocks and the scatter index represents the number of oceanic basin within the global continental area on Earth at a given age. The scatter index is then inversed in terms of global oceanic crust mean age that correlates in time with first-order eustatic evolution (Cogné and Humler, 2008).

VIII-4. Supplementary material

VIII-4.1. Analytical methods

VIII-4.1.1. Sample selection.

As far as possible, we selected cloudy halites. Samples were chosen for showing primary structure such as chevron and cubic fluid inclusions on microscope observation. Bulk samples, visually devoid of traces of clays or gypsum, were dissolved in distilled water in order to get solutions approaching seawater salinity.

VIII-4.1.2. Analysis.

Boron is extracted using a volume of 50 μl of anionic exchange resin Amberlite IRA 743¹. Total procedure blank is lower than 1 ng of boron. Amount of analyzed boron ranges from 65 to 200 ng. Chemistry blank contribution is between 0.5 and 1.5% of total signal and blank $\delta^{11}\text{B}$ is roughly 0 ‰. Boron isotopic composition is then measured by standard-sample-standard bracketing on ThermoScientific MC-ICP-MS Neptune (IPGP, Paris), using a recently developed direct injection device (d-DIHEN; Louvat et al., in revision). NASS 5 (North Atlantic Surface Seawater) $\delta^{11}\text{B}$ value is 39.89 ± 0.25 ‰ (n=10) and NIST SRM 951 standard measured after extraction process is 0.03 ± 0.25 ‰ (n=10). Boron extraction is repeated twice for each analyzed sample and each separately purified sample is measured at least twice. Values in Table 1 are average values.

For strontium analyses, 3 ml of solution is evaporated and taken up in HNO_3 3M and evaporated a second time. The residue is then redissolved in HNO_3 3 M and strontium is extracted using 100 μl of ElchroM Sr-Spec™ resin. Strontium isotopic ratios are measured on ThermoFisher MC-ICP-MS Neptune (IPGP, Paris) and corrected for Rb and Kr interferences. Instrumental fractionation is corrected considering a constant $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio and using an exponential law. Measured NIST SRM 987 ratio is 0.71029 ($2\sigma=25\text{ppm}$, n=11). Total contamination is lower than 10 ppm of the signal.

VIII-4.2. Thin sections

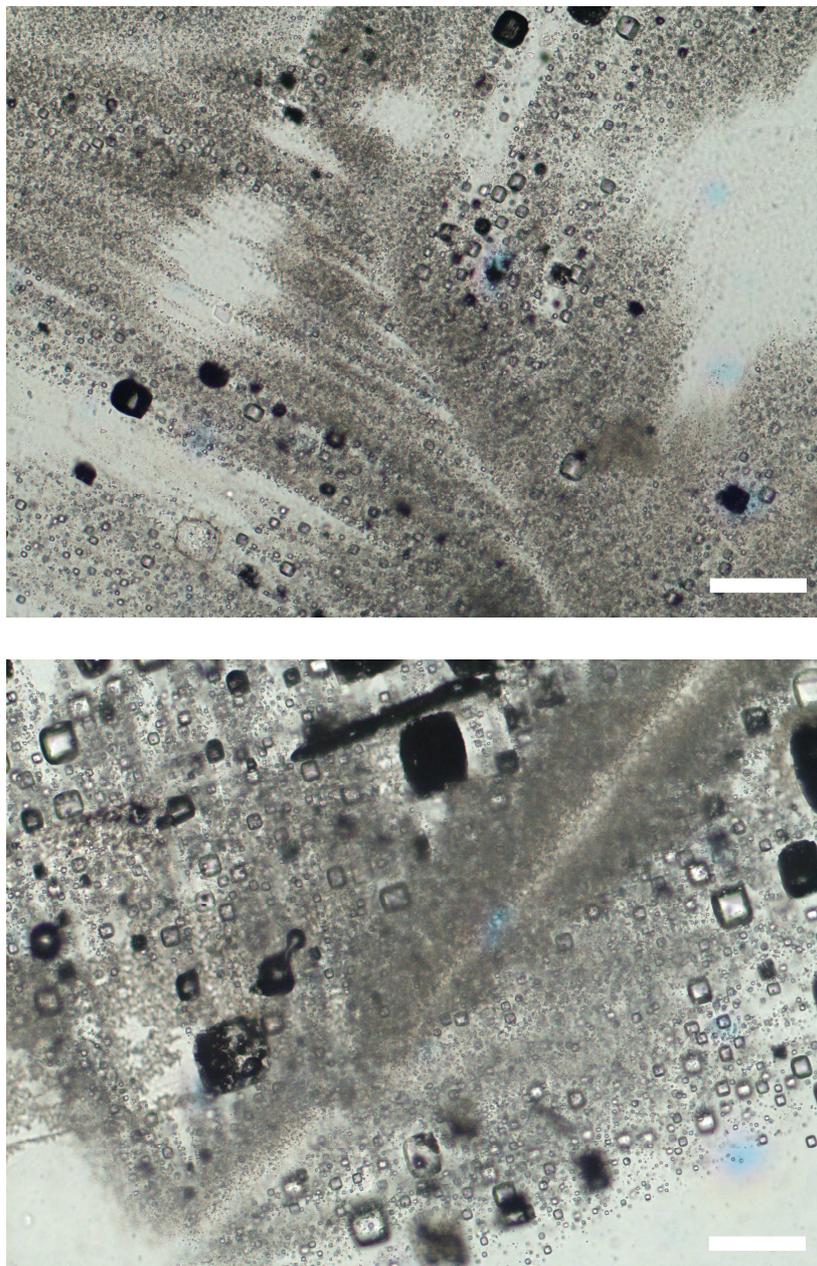


Fig. VIII-6. Fluid inclusions as seen in samples L229 and BI 427. The white bar is 0.1 mm. Fluid inclusions are clearly cubic and aligned along the chevron structure, thus included during halite precipitation and deposition. No trace of secondary fluids circulation is observed.

Conclusion

Nous avons exploré les variations de la composition isotopique du bore océanique grâce à, d'une part, la composition isotopique du bore contenu dans des halites laiteuses (cette étude) et d'autre part, les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ mesurées dans des brachiopodes au cours du Phanérozoïque (Hemming 1999; Lécuyer et al. 2002; Joachimski et al. 2005; Simon et al. 2006). Nous confirmons l'existence de variations notables des valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer au cours des temps géologiques et nous avons établi une courbe des variations de la composition isotopique du bore océanique au cours du Phanérozoïque.

Le cycle moderne du bore nous apprend que le temps de résidence de cet élément dans l'eau de mer est supérieur à 10 Ma et que son cycle est dominé par les apports de rivières, la consommation de bore par adsorption sur les sédiments siliciclastiques et l'altération basse température de la croûte océanique. Les variations de la composition isotopique du bore sont donc dirigées par les variations de ces flux au cours du temps, soit en termes de quantité de bore consommé, soit en termes de valeur de fractionnement.

Notant une similarité au premier ordre avec les variations de l'âge moyen de la lithosphère, nous proposons que celui-ci reflète les capacités d'interactions entre la lithosphère océanique et le bore de l'océan. Plus la croûte est âgée, plus elle est susceptible d'être chargée en bore, fractionnée négativement par rapport à l'océan et donc maintenant des valeurs hautes.

Nous avons également remarqué que les variations du $\delta^{11}\text{B}$, des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et Mg/Ca et de la concentration en sulfates de l'eau de mer n'étaient pas indépendantes. Nous allons dans le chapitre suivant explorer davantage ces différents paramètres dans le contexte des cycles géodynamiques et établir des parallèles avec les variations de la teneur atmosphérique en CO_2 .

Chapitre IX - Reconstructions de la chimie de
l'océan et de l'atmosphère sur le long terme et
liens avec le climat : évolution de la composition
isotopique du bore océanique

Introduction

L'existence de variations notables de la composition isotopique du bore océanique au cours du Phanérozoïque est donc établie. Un résultat corollaire de l'étude des variations du $\delta^{11}\text{B}$ océanique est que les variations du $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ ne sont peut-être pas dues à des variations notables du pH au cours du Cénozoïque.

La question sous-jacente du mécanisme de contrôle des variations de la composition isotopique du bore de l'océan n'est pas résolue même si nous pouvons proposer des pistes d'interprétations. Par ailleurs, de nombreux paramètres de la chimie océanique et atmosphérique ont été reconstruits à l'échelle du Phanérozoïque, tels que le rapport Mg/Ca et le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan ou encore la pCO_2 atmosphérique, dont les mécanismes de contrôle ne sont pas nécessairement connus ou bien dont les variations ne sont précisément contraintes. Ces évolutions sont reliées à la tectonique des plaques, à l'altération des continents, à l'évolution de la lithosphère océanique et aux cycles orogéniques. Il est difficile de faire la part de ces différents paramètres.

Nous allons dans cette dernière partie présenter les reconstructions existantes de la composition chimique et océanique au vu des nouveaux éléments apportés à notre compréhension des cycles géodynamiques externes et voir si les variations séculaires du bore peuvent apporter de nouvelles contraintes.

Il n'est pas possible dans le cadre de cette étude de reconstituer les liens potentiels entre variations de la pCO_2 atmosphérique et de la composition chimique de l'océan. Il est cependant intéressant de présenter les grandes lignes des variations climatiques sur la période du Phanérozoïque à partir des synthèses existant dans la littérature et de les comparer aux reconstructions de la pCO_2 atmosphérique, basées sur des modèles ou des traceurs. Nous pourrons ensuite étudier les variations séculaires de certains paramètres de la composition chimique de l'océan (en ne retenant que $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et Mg/Ca) et soulever la question des éventuels liens de causalité entre valeur du $\delta^{11}\text{B}$ de l'océan, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et Mg/Ca.

IX-1. Variations de la chimie océanique au cours des temps géologiques

La composition chimique de l'océan dépend, au même titre que la $p\text{CO}_2$ atmosphérique, de l'altération continentale et des interactions avec la lithosphère océanique. Avant de nous pencher sur les moteurs des variations de la chimie océanique, nous allons ici présenter ces variations pour les rapports Mg/Ca et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan. Nous ne pouvons évidemment que survoler ces thématiquement qui sont elles-mêmes l'objet d'une recherche active. Cependant, cette présentation sommaire est nécessaire pour mettre en lumière les cohérences entre ces différents traceurs.

IX-1.1. Mise en évidence de variations de la composition chimique de l'océan : l'évolution du rapport Mg/Ca de l'océan

Dans l'océan actuel, le rapport molaire Mg/Ca est de 5, ce qui est clairement plus élevé que les apports de rivières (<1.5 , Gaillardet et al., 1999). Historiquement, la composition chimique de l'océan était supposée constante. L'étude de la minéralogie d'oolithes anciennes montre une évolution de la cristallographie des carbonates depuis le début du Jurassique (Sandberg 1975). Les ooïdes les plus anciennes précipitent en effet dans le système calcitique tandis que les plus récentes précipitent dans le système aragonitique. Sandberg propose d'expliquer cette modification par l'évolution du rapport Mg/Ca de l'eau de mer depuis le début du Jurassique, l'excès de magnésium par rapport au calcium favorisant la cristallisation de l'aragonite. Cela représente une évolution chimique de l'océan passant d'un rapport Mg/Ca faible (<2) à la valeur actuelle de 5 entre le début et le milieu du Cénozoïque.

Une étude supplémentaire montre alors que l'évolution du rapport Mg/Ca remonte en réalité au moins au début du Paléozoïque et ce, sous forme d'une oscillation plutôt que d'une simple croissance (Sandberg 1983; Sandberg 1985). Des périodes aragonitiques ont donc déjà existé avant la période actuelle. Cette observation pousse Sandberg à abandonner l'hypothèse d'un contrôle de la chimie océanique par l'apparition du plancton calcaire. Il rattache alors les alternances calcite/aragonite au niveau de CO_2 atmosphérique et non aux variations du rapport Mg/Ca : une teneur élevée en CO_2 favorise la précipitation de calcite.

IX-1.2. Modèles d'évolutions de la chimie de l'eau de mer : apport des inclusions fluides

Des études de la composition chimique des inclusions fluides d'évaporites marines semblent au contraire plaider en faveur d'un contrôle des périodes aragonitiques et calcitiques par le rapport Mg/Ca (Lowenstein et al. 2001; Horita et al. 2002). Ces observations sont confirmées par la mesure du rapport Mg/Ca dans différents carbonates (Lear et al. 2000; Cicero and Lohmann

2001; Dickson 2002; Steuber and Rauch 2005). Il semblerait bien qu’à l’échelle du Phanérozoïque, les variations du rapport Mg/Ca puissent expliquer les alternances mer aragonitique – mer calcitique. Cette variation s’explique autant par une baisse de la concentration en calcium que par une hausse de la concentration en magnésium. Ces alternances semblent pouvoir être rapprochées également du niveau des mers et de l’alternance climatique entre période chaude-mer calcitique, et période froide-mer aragonitique (Martin 1995; Stanley and Hardie 1998). Cela est paradoxal car les températures élevées tendent à favoriser la précipitation d’aragonite et les températures basses celle de calcite (Morse et al. 1997). Deux hypothèses s’affrontent quant au contrôle des variations du rapport Mg/Ca de l’océan.

(1) Le paramètre de contrôle est le taux de production de croûte océanique (Hardie 1996). Les variations séculaires sont alors liées aux variations des apports relatifs des fluides hydrothermaux contre les apports des rivières. Cette modélisation est basée sur les reconstructions du taux de production océanique proposée par Gaffin (1987) à partir de la reconstruction du niveau des mers.

(2) Le paramètre de contrôle est la dolomitisation des carbonates (Holland et al. 1996). Les périodes de haut-niveau marin permettent l’existence de larges plateformes continentales, un volume de carbonate plus grand et donc susceptible de consommer plus de magnésium même à degré de dolomitisation constant. Les évaporites formées sont alors plus pauvres en magnésium.

Quoi qu’il en soit, si les oscillations entre mer calcitique et mer aragonitique reflètent des variations climatiques, cela signifie que les facteurs de contrôle du rapport Mg/Ca de l’océan sont reliés aux facteurs de contrôle climatique.

IX-1.3. Rapport isotopique du strontium dans l’océan

Nous présentons également dans la figure IX-1 la courbe du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l’eau de mer reconstruit au cours du Phanérozoïque à partir de la mesure de ce rapport dans les carbonates marins (Burke et al. 1982; Veizer et al. 1999). Ce rapport est traditionnellement interprété comme le rapport entre l’apport des rivières par l’altération continentale et l’apport par l’altération de la croûte océanique qui varie en fonction de l’activité des dorsales estimée en fonction du taux d’accrétion de la lithosphère océanique (Palmer and Edmond 1989). Le rapport moyen de l’apport actuel des rivières est en effet autour de 0.710 (Gaillardet et al. 1999).

François et Walker (1992) tentent de modéliser la courbe des variations du rapport isotopique du strontium. Ces travaux permettent de réévaluer l’influence de l’altération sous-marine dans le cycle du carbone mais également de mettre en évidence la notion d’altérabilité des surfaces continentales : ils contredisent l’idée que l’altération et l’érosion sont simplement proportionnelles aux surfaces exposées, ainsi que nous l’avons déjà exposé en section I-3 .

François et Walker (1992) avancent alors que les variations d'altérations continentales sont insuffisantes pour expliquer le signal du rapport isotopique du strontium dans l'océan (François and Walker 1992).

Par ailleurs, il a été démontré que le flux d'altération du plancher océanique et les apports hydrothermaux n'étaient pas suffisants pour contrebalancer isotopiquement les apports continentaux en strontium (Richter et al. 1992; Davis et al. 2003). De plus, ces apports continentaux ne peuvent pas être considérés comme un flux de concentration et de composition isotopique constantes au cours du Phanérozoïque (Derry and France-Lanord 1996).

Il est par ailleurs nécessaire d'ajouter au bilan actuel du strontium l'apport de l'érosion souterraine des îles volcaniques (Rad et al. 2007) qui délivre du strontium mantellique (de rapport isotopique bas) à l'océan et permet de compléter le bilan.

IX-1.4. Composition isotopique de l'oxygène des carbonates

Tout comme la courbe des isotopes du strontium, ces valeurs ont été mesurées dans des carbonates préservés de la diagenèse (Veizer et al. 1999). La composition isotopique de l'oxygène des carbonates dépend de la composition isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) de l'océan et de la température à laquelle les carbonates précipitent. La composition isotopique de l'oxygène de l'océan varie elle-même sur le long terme qui peuvent être expliquées par (1) le cycle externe de l'eau, notamment la formation de glaces qui stockent de l'oxygène léger (2) les transferts de chaleurs entre la lithosphère et l'hydrosphère et (3) la taille et la distribution des océans ou des continents (Lécuyer and Allemand 1999). Ces auteurs mettent en évidence par l'utilisation de modèles numériques l'importance des interactions entre lithosphère océanique et eau de mer sur les valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ de l'océan. Pour cela, ils définissent l'âge de fermeture de la croûte, âge au-delà de laquelle elle ne réagit plus avec l'eau de mer. Cette durée est due à la fois à la baisse de porosité de la croûte et à son scellage par les sédiments. Plus la durée de la possibilité d'interaction est élevée, plus la composition isotopique en oxygène océanique est basse (Lécuyer and Allemand 1999).

Malgré ces variations de la composition isotopique de l'oxygène de l'océan, il est possible, en ne prenant en compte que les oscillations de premier ordre des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ de calculer les variations de température des eaux de surface (Veizer et al., 2000, Fig. IX-4).

Par ailleurs, les valeurs de la composition isotopique de l'oxygène présentent par ailleurs une corrélation sur le long terme avec le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Veizer et al. 1999). L'ensemble de ces traceurs présente donc bien des variations cohérentes sur l'échelle de temps du Phanérozoïque.

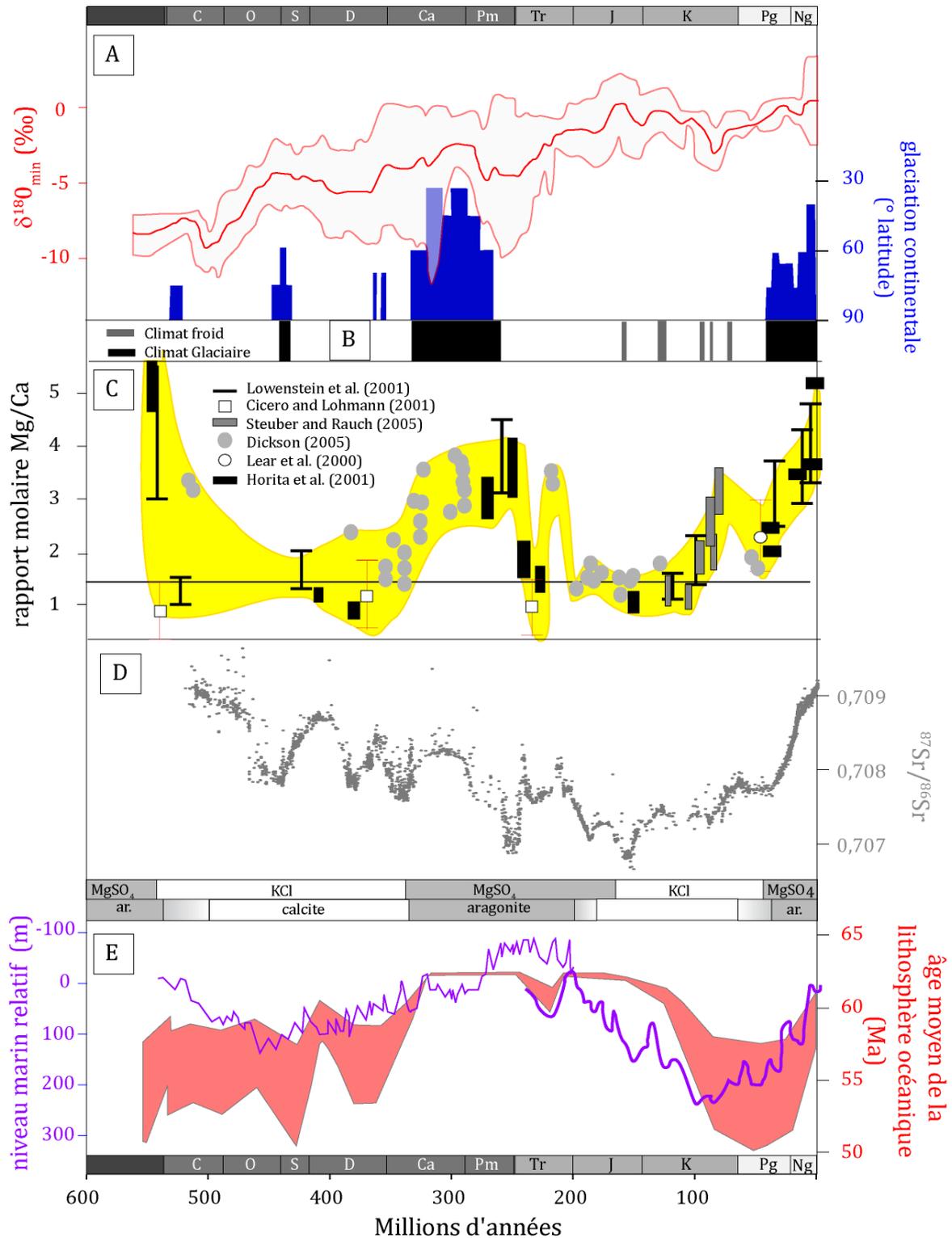


Fig. IX-1. Evolutions de la chimie océanique au cours du Phanérozoïque. (A) Compositions isotopiques de l'oxygène mesurées dans des coquilles carbonatées ($\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$) préservées de la diagenèse (Veizer, 1999 #455) et extension des glaciations continentales (Crowley and Burke 1998). (B) Périodes glaciaires et froides (Crowley and Burke 1998). (C) Variations séculaires du rapport Mg/Ca de l'océan (D) Rapports des isotopiques du strontium (Veizer et al. 1999). (E) Variations du niveau marin relatif et l'âge moyen de la lithosphère (Haq et al. 1987; Haq and Al-Qahtani 2005; Cogné and Humler 2008). L'échelle des âges de gauche à droite : Cambrien Ordovicien Silurien Dévonien Carbonifère Permien Trias Jurassique Crétacé Paléogène Néogène.

IX-2. Les traceurs de reconstruction de la pCO₂ atmosphérique

Nous allons à présent détailler sommairement les traceurs de la pCO₂ atmosphérique. Les résultats obtenus à partir des traceurs exposés sont présentés dans la figure IX-3.

IX-2.1. Fractionnement entre carbonates et matière organique.

La différence de composition isotopique existant entre les carbonates et la matière organique (ϵ_{TOC}) peut être reliée à la pCO₂ atmosphérique (Freeman and Hayes 1992). Afin de limiter les sources d'influences diverses présentées au Chapitre II, certains auteurs utilisent la composition isotopique des alkénones C_{37:2} typiques des algues haptophytes (Pagani et al. 1999 ; Royer et al. 2001 ; Pagani 2002). Dans un tel cas, la valeur du $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ doit être mesurée spécifiquement sur des foraminifères vivant à la même hauteur dans la colonne d'eau que les algues haptophytes.

IX-2.2. Les indices stomataux

La densité des stomates sur les tissus cuticulaires des végétaux répond inversement au niveau de concentration du CO₂ atmosphérique (Woodward 1987). Deux paramètres ont donc été calibrés : la densité stomatique (SD, nombre de stomates par unité de surface d'un épiderme foliaire fossile) et l'indice stomatique (SI, nombre de stomates par rapport au nombre de cellule épidermique). Néanmoins, ces paramètres sont équivoques car le nombre de stomates par feuille dépend également de la température et/ou du taux de précipitations (Royer et al. 2001). Certains principes doivent être acceptés pour appliquer les calibrations actuelles de SD et SI à des espèces disparues, à savoir le concept d'équivalent écologique ou morphologique le plus proche (Beerling and Royer 2002). La calibration est faite à partir de plantes partageant le milieu de vie et niche écologique du fossile étudié (Kürschner et al. 2008). Ce concept ne fait pas l'unanimité car certains auteurs préféreraient voir appliqué le concept de parent vivant le plus proche : la calibration du traceur devrait se faire à partir de la plante actuelle la plus proche phylogénétiquement du fossile étudié (Boucot and Gray 2001). D'où l'intérêt de l'utilisation *Gingko*, fossile vivant ayant permis de reconstruire les variations atmosphériques tout au long du Phanérozoïque (Retallack 2001) à partir du Dévonien (apparition des Trachéophytes).

IX-2.3. La composition isotopique des pédocarbonates

La composition isotopique du carbone des pédocarbonates offre un outil supplémentaire pour les reconstructions de la pCO₂ atmosphérique. Il est possible de relier la valeur du $\delta^{13}\text{C}$ des pédocarbonates aux valeurs atmosphériques de $\delta^{13}\text{C}$ et de pCO₂ (Ekart et al. 1999). Il est donc nécessaire de connaître la composition isotopique du CO₂ le long du profil de sol. Un modèle de

diffusion-production permet alors de calculer les contributions du CO₂ provenant de l’atmosphère ou de la respiration des sols selon la profondeur.

L’application de ce modèle nécessite que le sol se forme en conditions aérobies subaériennes, afin que l’équilibre isotopique soit atteint et que les transports de masses soient contrôlés par la diffusion. Le CO₂ provenant de la respiration du sol, l’un des paramètres les plus importants, varie en fonction de la profondeur et présente de grandes difficultés d’évaluation dans les sols actuels. Le taux de respiration s’étale dans les sols actuels de 0 à 8 mmol.m⁻².h⁻¹ générant des teneurs en CO₂ provenant de la respiration du sol de 4000 à 7000 ppmv au-delà de 50 cm de profondeur (zone de formation des pédocarbonates), ce qui génère la plus grande part de l’erreur dans les calculs de reconstruction de la pCO₂ (Ekart et al. 1999).

IX-2.4. Utilisation du pH océanique pour la reconstruction de la pCO₂ atmosphérique

Comme nous l’avons vu dans le chapitre I, le pH océanique et la pCO₂ atmosphérique sont reliés. Néanmoins, un certain nombre d’inconnues interviennent dans le système océanique et leur détermination est nécessaire pour pouvoir calculer la teneur atmosphérique en carbone à partir du pH océanique. Afin de pouvoir contraindre le système d’équation du système des carbonates, il est nécessaire d’avoir un accès au carbone inorganique dissous ΣCO₂ ou à l’alcalinité. Il est possible de considérer un ΣCO₂ constant et donc remonter à la pCO₂ grâce au pH selon l’équation suivante (IX-1) à partir des données de la composition isotopique du bore (Pearson and Palmer 1999).

$$pCO_2 = K_H \left(1 + \frac{K_1^*}{[H^+]} + \frac{K_1^* K_2^*}{[H^+]^2} \right)^{-1} \Sigma CO_2 \quad (IX-1)$$

D’autres ont suggéré, à l’inverse, de considérer une concentration en Ca⁺⁺ constante (Caldeira and Berner 1999). Le degré de saturation de l’océan ayant peu changé depuis l’Eocène, selon ces auteurs, il est possible de formuler l’hypothèse d’une concentration en ion carbonate constante. Il est alors possible de calculer le pH (IX-2).

$$pCO_2 = \frac{K_H [H^+]^2 [CO_3^{2-}]}{K_1^* K_2^*} \quad (IX-2)$$

L’évaluation de la concentration atmosphérique en CO₂ est donc délicate et fixer le DIC ou la concentration en Ca²⁺ n’est pas sans conséquence sur les résultats fournis. Or, d’après les analyses de la composition chimique des inclusions, les concentrations océaniques en Ca²⁺ ont clairement varié au cours du Cénozoïque (Horita et al. 2002). Il est donc difficile de prévoir a priori les liens entre pH et pCO₂. Pour tenir compte de ces variations de la chimie océanique, une

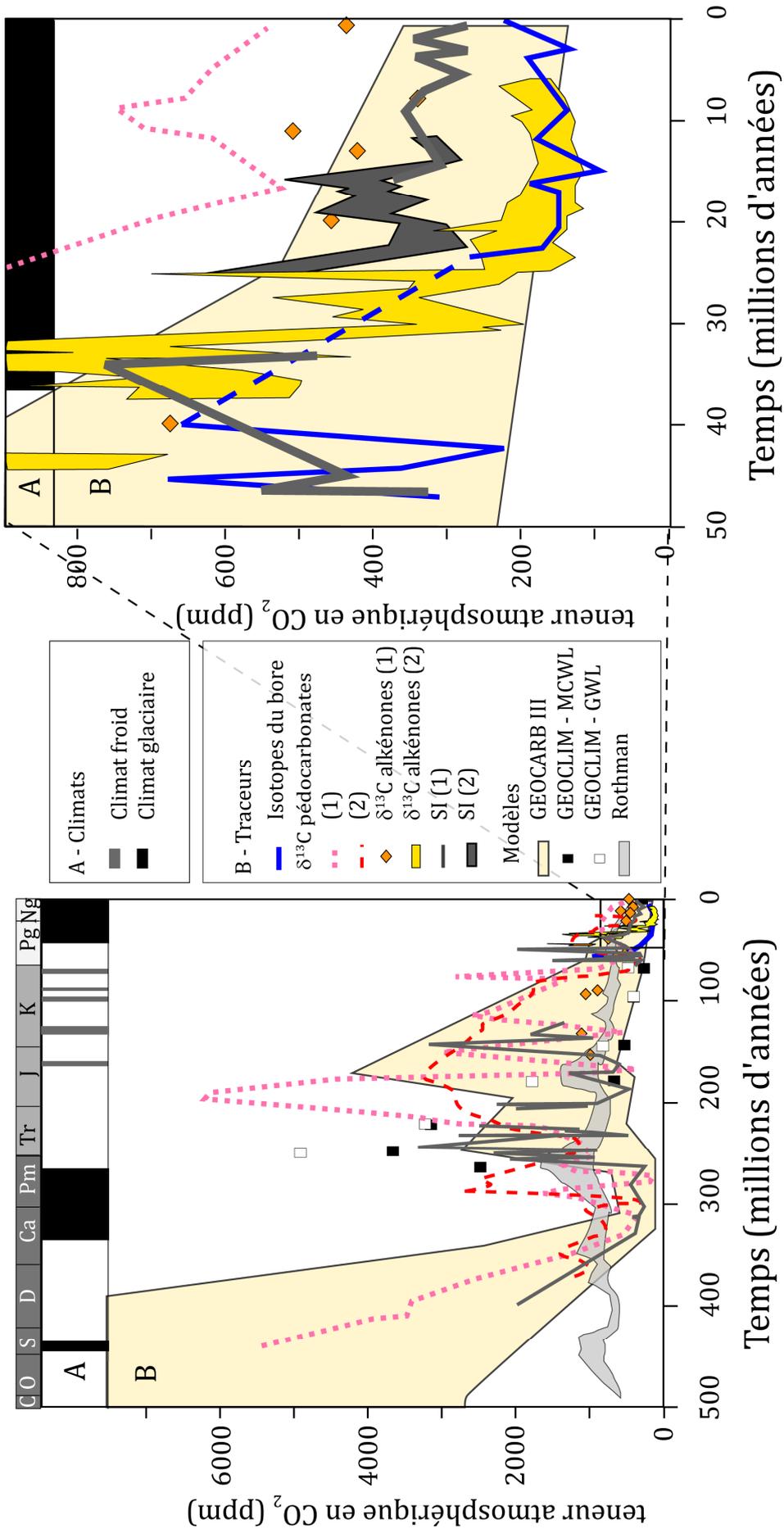
étude plus récente a alors pris en compte les variations de la concentration de l'eau de mer en ions Ca^{2+} (Demicco et al. 2003). Ces nouvelles estimations atténuent fortement les estimations initiales de Pearson et Palmer (2000). Rappelons de plus que les analyses de Pearson et Palmer portent sur des tests de *G. sacculifer* et que des problèmes spécifiques apparaissent lors de la mesure sur NTIMS du test de ce foraminifère (Chapitres IV, V et VIII).

IX-2.5. Incohérences entre les traceurs

Les résultats dépendent très fortement du traceur utilisé. Premièrement, chaque traceur ne peut s'employer qu'au prix d'un grand nombre d'hypothèses préalables. De plus, ceux-ci n'offrent pas la même nature de réponses aux variations de la pCO_2 atmosphérique. Les reconstructions basées sur les stomates seront davantage sensibles aux variations relatives à court terme de la pCO_2 atmosphérique (Royer et al. 2001). Les données de paléosols donnent des informations plus lissées dans le temps. Cependant, le modèle utilisé pour la reconstruction de la pCO_2 est imprécis au-delà de 1000 ppm et calibré sur la connaissance des sols actuels (Royer et al. 2001; Retallack 2002). Ainsi, l'utilisation de la composition isotopique des pédocarbonates repose sur l'hypothèse que les sols fonctionnent de manière identique actuellement et au cours des temps géologiques. Or, nous avons vu que l'activité des sols était une inconnue dans l'établissement des modèles géochimiques.

Ces traceurs établissent néanmoins que la pCO_2 atmosphérique n'est pas restée constant au cours des temps géologiques. Nous allons désormais comparer les reconstitutions basées sur ces traceurs aux reconstitutions basées sur l'utilisation de modèles numériques.

Fig. IX-2. Regroupement des différents types d'évaluation de la pCO_2 atmosphérique au cours du temps : principaux traceurs et modèle GEOCARB III en parallèle avec l'alternance de période froide et glaciaire (Crowley, 1998). SI (indice stomatal) (1) et $\delta^{13}\text{C}$ des pédocarbonates (1) : synthèses réalisées par Royer et collaborateurs (2004). Isotopes du bore : Demicco et collaborateurs (2003) ; $\delta^{13}\text{C}$ pédocarbonates (2) : Ekart et collaborateurs (1999). SI (2) : Kürschner et collaborateurs, (2008). $\delta^{13}\text{C}$ alkénones (1) : Freeman et Hayes (1992) ; $\delta^{13}\text{C}$ alkénones (2) : Pagani et collaborateurs (1999). Les résultats de modèles sont issus de Berner et Kothavala (2001) pour GEOCARB III, de Donnadieu et collaborateurs (2006) pour GEOCLIM-MCWL, de Goddérès et collaborateurs (2008) pour GEOCLIM-GWL et de Rothman (2002).



IX-3. Description des modèles de calcul du CO₂ atmosphérique

Nous allons ici présenter les grandes lignes de différents modèles numériques développés pour évaluer les variations des flux d'entrée et de sortie de carbone du système océan-atmosphère (Fig. IX-4).

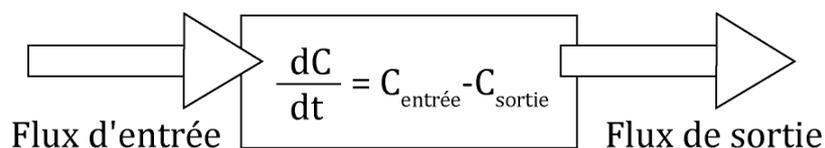


Fig. IX-3. Principe d'un modèle numérique de calcul des flux de carbone, le réservoir étant soit l'océan, soit l'atmosphère.

IX-3.1. Des modèles basés sur la composition isotopique des océans

IX-3.1.1. GEOCARB

Modèle couvrant le Phanérozoïque, GEOCARB est développé depuis les années 1990 (Berner et al. 1983; Berner 1991; Berner 1992; Berner 1993; Berner 1994; Berner 1997; Berner and Kothavala 2001; Berner 2006). Les forçages principaux sont la reconstruction du dégazage au niveau des dorsales et la composition isotopique du carbone minéral sédimentaire. Le dégazage mantellique est relié à la reconstruction de la vitesse d'expansion des fonds océaniques proposée par Gaffin (1987). Les variations de la composition isotopique du carbone minéral au cours du Phanérozoïque contraignent les variations d'enfouissement de carbone organique et minéral comme exposé au chapitre II. Les hypothèses formulées sont une composition isotopique constante de la matière organique au cours de temps géologiques et un fractionnement constant entre biomasse et calcaire (Berner 1991).

Surface et élévation moyenne des continents, modification majeure de la végétation continentale (apparition des Angiospermes et leur plus forte capacité de fixation du carbone atmosphérique et d'altération des roches), nature des roches continentales sont peu à peu intégrées dans le modèle sous forme de paramètres modulant les équations de flux établies grâce aux données géochimiques. L'augmentation de l'altérabilité des surfaces continentales lors de la formation des chaînes de montagne est déduite de la courbe du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. Ces évolutions et actualisations successives aboutissent aux modèles GEOCARB I (Berner 1991), II (Berner 1994) et III (Berner and Kothavala 2001). L'introduction des cycles de l'oxygène et du soufre vient alors compléter les résultats obtenus (Berner 2006). L'allure du modèle a grossièrement peu changé depuis GEOCARB I et apparaît très sensible aux paramètres d'entrée (courbe des isotopes du carbone et courbe de dégazage), proposant des concentrations en CO₂ beaucoup plus élevées que l'actuelle au Mésozoïque et au Paléozoïque Inférieur et Moyen (Fig. IX-3).

IX-3.1.2. Les modèles basées sur les variations du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ océanique

Le modèle de (Rothman 2002) part du principe que isotopes du strontium et facteur photosynthétique ε_P dépendent, au même titre que la $p\text{CO}_2$ atmosphérique, des variations relatives des taux de magmatisme et d’altération. Il tente donc d’inverser ces deux paramètres pour reconstruire les variations de la teneur atmosphérique en CO_2 au cours du Phanérozoïque. Ses résultats indiquent un taux relativement constant pendant 500 Ma (autour de 700 ppm), marqué par une diminution nette au cours des derniers 50 Ma.

IX-3.2. L’influence de la tectonique et de l’altérabilité des surfaces

IX-3.2.1. Influence du relief sur le climat ancien et sur l’altération

Les modèles de circulation atmosphérique générale (GCM) permettent l’étude du contrôle des climats anciens. En essayant de reproduire grâce au GCM les climats de la fin du Permien (250 Ma), Fluteau et collaborateurs (2001) montrent l’influence de la configuration tectonique et de l’altitude des chaînes de montagne sur les climats anciens. Il est alors possible de proposer une altitude moyenne pour les chaînes Appalaches et Varisque (Fluteau et al. 2001).

Le modèle GEOCLIM permet de tester de manière plus fine l’influence de la dislocation de la Pangée sur la consommation de CO_2 par l’altération des silicates. L’utilisation d’un GCM permet de définir les différentes zones climatiques (définies par température et runoff) traversées par les continents (Donnadieu et al. 2006), tout en prenant en compte un taux de dégazage mantellique constant. Ainsi, l’influence de la disposition des continents est prise en compte : un continent global en position équatoriale est moins soumis aux précipitations en son cœur qu’un ensemble de fragments continentaux de même surface totale. L’altération ne peut pas être résumée par une simple loi d’Arrhenius dépendant de la température en raison des limitations des liens entre climat et altération. Bien que des développements existent (Dupré et al. 2003; Goddérès et al. 2008), il est encore difficile d’intégrer l’influence du relief sur l’altération dans les modèles. Les valeurs de $p\text{CO}_2$ atmosphérique reconstruites par GEOCLIM sont clairement différentes de celles proposées par GEOCARB (Fig. IX-4).

IX-3.3. Quelle vision de l’évolution de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique ?

Modèles et traceurs s’accordent donc à mettre en évidence des variations de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique au cours des temps géologiques, mais il n’est pas encore possible d’avoir une vision claire et précise de l’histoire géologique du CO_2 atmosphérique. Nous allons néanmoins essayer de comparer ces reconstructions de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique au climat terrestre au cours du Phanérozoïque.

IX-4. Reconstructions climatiques

A l'échelle des temps géologiques, il est nécessaire de se baser sur des indicateurs climatiques enregistrés dans les sédiments pour reconstruire les alternances de climats à la surface du globe. Il est possible de reconstruire les périodes froides (« igloo » ou icehouse) et chaudes (serre ou greenhouse). Ces alternances sont reconstruites à partir des traces géologiques de l'expansion des glaciers continentaux (Crowley and Burke 1998; Royer et al. 2004) et concernent des échelles de temps du Ma au moins. De plus, les fossiles de végétaux, les reconstructions de la faune ou encore la nature des sédiments permettent d'indiquer les ceintures climatiques régnant au fil des âges géologiques de la faune (Boucot and Gray 2001). A titre d'exemple, les évaporites, vastes dépôts de sels marins, renseignent sur l'existence de périodes arides. La formation de larges cuirasses latéritiques, déjà évoquées lors des phénomènes d'altération, ainsi que la formation de kaolinites, renseignent sur l'existence de climats chauds et humides. A condition de décorrélérer ce signal du contexte paléogéographique et donc de la tectonique, il renseigne sur la répartition des paléoceintures climatiques.

La température est reconstruite à partir de la composition isotopique de l'oxygène des carbonates et la courbe de référence est celle établie par Veizer et collaborateurs (2000). La figure IX-4 présente les grandes périodes de glaciations du Phanérozoïque et la température calculée à partir des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$. Les températures sont calculées par Veizer et collaborateurs (2000) à partir de la courbe des valeurs du $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ de Veizer et collaborateurs (1999) en ne considérant que les oscillations du premier ordre.

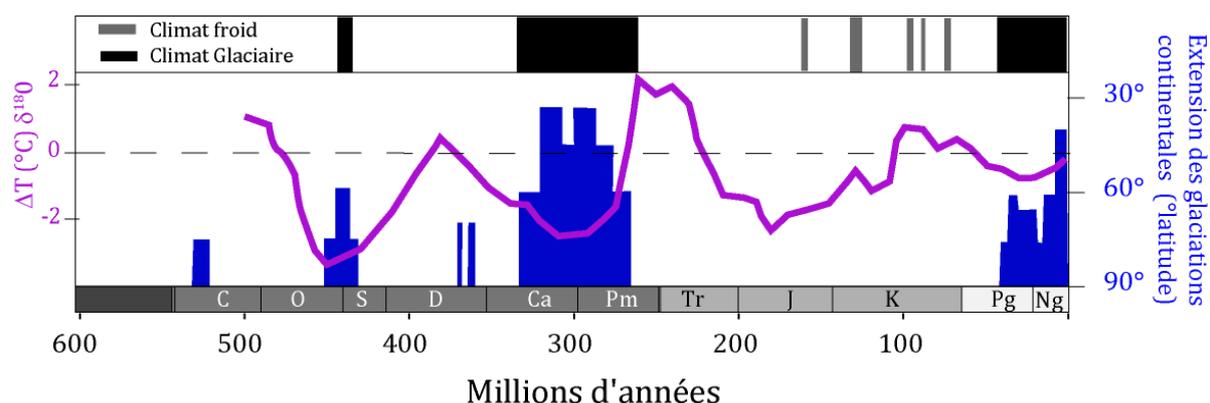


Fig. IX-4. Variations climatiques sur Terre au cours du Phanérozoïque, basées sur différents indicateurs géologiques et géochimiques (Crowley and Burke 1998; Veizer et al. 2000).

Extension maximale des glaciations continentales et valeurs basses de la température semblent corrélées, sauf au cours du Mésozoïque où de probables périodes froides existent sans être lisibles dans la courbe de température. De plus, la période glaciaire actuelle apparaît reliée à des températures plus élevées que les glaciations précédentes. Il est donc intéressant de comparer ces indices climatiques aux reconstructions de la pCO_2 atmosphérique.

IX-4.1. Comparaisons entre modèles et données : découplage entre pCO₂ et température ?

En se basant sur le modèle GEOCARB, il semble que basses teneurs en CO₂ atmosphérique et climat correspondent, au moins pour les glaciations Carbonifère et actuelles. Néanmoins, les glaciation de l'Ordovicien et les périodes froides du Mésozoïque ne coïncident pas à des périodes de diminution de la pCO₂ atmosphérique, du moins d'après le modèle GEOCARB (Veizer et al. 2000). Royer et collaborateurs tentent de tenir compte de l'influence des variations du pH reconstruit à partir des valeurs de CO₂ du modèle GEOCARB sur les valeurs du δ¹⁸O enregistrées par les carbonates (Zeebe 1999; Zeebe 2001; Royer et al. 2004). Les variations de température correspondraient alors au premier ordre aux variations de la pCO₂ atmosphérique. Cependant, ils ne prennent pas en compte l'effet de la formation des glaces sur la valeur du δ¹⁸O_{min} dans leur reconstruction (Shaviv and Veizer 2004). Le rôle attribué au pH est donc sans doute trop élevé.

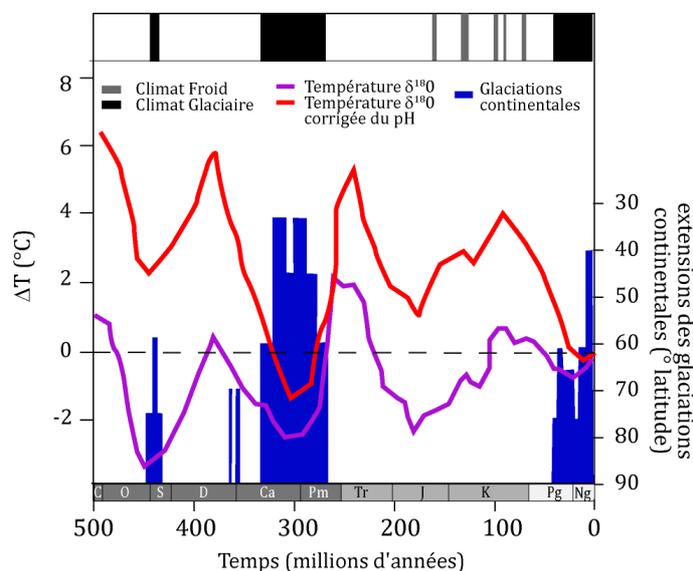


Fig. IX-5. Température calculée à partir de la composition isotopique de l'oxygène des carbonates – calcul classique et correction du pH et glaciations, et variations du flux de rayonnements cosmiques (Shaviv and Veizer 2003 ; Royer et al. 2004).

Cependant, des estimations plus récentes de la température, par la méthode des « clumped isotopes » laissent apercevoir des températures plus élevées pour le Paléozoïque que celles prévues par Veizer et collaborateurs (Came et al. 2007), sans oublier le problème des variations de la composition isotopique de l'oxygène de l'océan (Lécuyer and Allemand 1999; Wallmann 2001). Il n'en demeure pas moins que les variations de la composition isotopique de l'oxygène, tout comme celle du bore dans l'océan, est en interaction avec les facteurs géodynamiques globaux et que dans les deux cas, les variations de composition isotopique de l'océan sont influencées par les interactions avec la croûte océanique.

IX-5. Le problème de l'activité des dorsales

Un problème sous-jacent à ces questions est donc le problème des flux utilisés dans les modèles et notamment la prépondérance de l'activité des dorsales. En effet, le modèle GEOCARB utilise les variations de la vitesse d'expansion des fonds océaniques calculées par Gaffin (1987) comme paramètre d'entrée de carbone dans le système externe. De la même façon, le modèle de Hardie (1996) utilise ce flux pour l'évolution du rapport Mg/Ca : les variations du rapport sont reliées à l'intensité de l'activité hydrothermale qui prélève davantage de magnésium durant les périodes de forte activité d'expansion des fonds océaniques.

IX-5.1. Variations du flux d'altération de la croûte océanique

Le carbone est piégé dans la croûte océanique sous forme de carbonates (Alt and Teagle 2003). Il est recyclé vers le manteau au niveau des zones de subduction. Le manque de contraintes sur l'évaluation du flux de consommation de CO₂ par l'altération des fonds océaniques ou du recyclage mantellique rend difficile la possibilité de prendre en compte l'influence de la modification de l'activité des dorsales ou de l'âge de la croûte océanique (et donc de sa réactivité chimique) sur le cycle du carbone. Les variations climatiques enregistrées dans les sédiments apparaissent néanmoins corrélées aux variations de la chimie océanique, notamment aux alternances entre mer aragonitique et mer calcitique.

IX-5.2. Mise en évidence d'un taux d'expansion océanique constant

L'estimation des variations de la vitesse d'expansion des fonds océaniques repose sur l'hypothèse qu'au premier ordre, les variations eustatiques sont le reflet de l'activité des dorsales, ce qui apparaît de plus en plus compromis. Des études récentes basées sur les données paléomagnétiques du plancher océanique montrent que ce taux est très vraisemblablement demeuré constant au cours des derniers 180 Ma.

Un autre paramètre jusque là tenu pour important est le dégazage mantellique (volcanisme et activité des dorsales). Il était établi que les variations eustatiques de premier ordre étaient dues aux modifications de la vitesse d'expansion des fonds océaniques et donc de l'intensité de l'activité des dorsales (Hays and Pitman 1973). La reconstitution utilisée par Berner pour ses différents modèles repose donc sur une inversion du niveau marin (Gaffin 1987). Gaffin propose de fortes variations de ce flux au cours du Phanérozoïque, qui aurait été deux fois plus important au cours du Crétacé qu'actuellement. Cela est en désaccord avec des études plus récentes proposant un taux de production océanique relativement constant au cours des derniers 180 Ma (Rowley 2002; Cogné and Humler 2004).

Cette dernière étude s'appuie sur l'estimation des surfaces de croûte océanique délimitées par les isochrones magnétiques. Chaque surface est divisée par le pas de temps séparant deux isochrones, ce qui permet d'estimer que le taux d'expansion des fonds océaniques n'a pas varié de $\pm 20\%$ depuis 180 Ma.

Cependant, Cogné et Humler (2004) soulignent qu'au Crétacé, bien que la vitesse d'expansion des fonds océaniques n'ait pas varié significativement, les taux de production de croûte océanique étaient plus importants. Ce paradoxe s'explique par le fait que la croûte néoformée était plus épaisse avant 80 Ma car le manteau était plus chaud de 50 °C. Le taux de production de la croûte océanique était alors au maximum 10 % supérieur au taux actuel (Cogné and Humler 2006). En revanche, l'âge moyen de la lithosphère océanique (Fig. IX-5), combiné à la formation des plateaux océaniques et au développement des calottes glaciaires permet de reproduire les variations eustatiques de premier ordre pour les derniers 180 Ma (Cogné et al. 2006) voire pour le Phanérozoïque dans son ensemble (Cogné and Humler 2008). Cet âge moyen de la lithosphère est reconstruit pour le Phanérozoïque à partir de l'indice de dispersion des continents, relié au nombre de bassins océaniques séparant les blocs continentaux.

IX-5.3. Corrélation entre les signaux géochimiques et la dislocation de la Pangée

Nous présentons dans la figure IX-6 les variations temporelles de la composition isotopique du bore et des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et Mg/Ca.

Ces trois traceurs varient chacun avec leur logique propre. Par rapport aux apports continentaux, on note que Mg/Ca et $\delta^{11}\text{B}$ sont plus élevés que la valeur moyenne des apports continentaux. Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des rivières est, quant à lui, légèrement supérieur à celui de l'océan. Et pourtant, les trois paramètres évoluent similairement sur le Cénozoïque. Chaque facteur peut donc trouver une explication indépendante.

La hausse du rapport du bore peut s'expliquer par l'augmentation du flux de sédiments clastiques ou la hausse de l'âge moyen de la lithosphère, adsorption du bore sur les argiles et vieillissement de la croûte entraînant leur enrichissement en bore et maintenant des compositions isotopique élevées dans l'océan (Chapitre VIII). L'apparition du phytoplancton calcaire et la diminution de la surface des plateformes carbonatées peuvent expliquer l'augmentation du rapport Mg/Ca en supprimant des puits de magnésium et en augmentant le rapport Mg/Ca par rapport à l'apport des rivières. L'augmentation actuelle du rapport du strontium est expliquée par une augmentation à la fois de la quantité mais aussi du rapport isotopique du strontium délivré par les rivières himalayennes.

La surrection Himalayenne aurait en effet entraîné l'érosion et l'altération de roches métamorphiques dont le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est plus radiogénique que les roches carbonatées ou les basaltes océaniques. Elle a de plus entraîné l'augmentation du flux de débris clastiques à l'océan, participant à la remontée de la valeur du $\delta^{11}\text{B}$ de celui-ci (Lemarchand et al. 2000).

Comment réunir néanmoins ces éléments ? Nous ne pouvons que constater la cohérence de ces différents signaux, dans l'état actuel de leurs résolutions respectives.

IX-5.1. Influence de l'âge moyen de la lithosphère océanique sur la valeur du $\delta^{11}\text{B}$ de l'océan

Le lien entre l'âge moyen de la lithosphère et la valeur du $\delta^{11}\text{B}_{\text{eau de mer}}$ repose sur l'idée que plus celle-ci est âgée, plus elle est susceptible de piéger du bore lors de l'altération basse température.

Un tel lien n'est pas aisé à mettre en évidence. Une possibilité est que l'âge moyen joue sur la durée de possibles interactions entre l'eau de mer et la croûte, soit l'âge de fermeture de Simon et collaborateurs (2006). En effet, plus cet âge est élevé, plus la composition isotopique en bore océanique est élevée, à l'inverse de celle de l'oxygène (Lécuyer and Allemand 1999). Il n'est cependant pas possible de comparer directement les compositions isotopiques du bore et de l'oxygène car la composition isotopique de l'oxygène des carbonates est également influencée par les effets de température.

De plus, il semblerait logique d'attendre également une diminution de magnésium, l'altération de la croûte océanique entraînant une consommation accrue de magnésium. Or, le rapport Mg/Ca n'est anticorrélé que pendant la période de rupture de la Pangée, période pour laquelle le rapport $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ est globalement peu radiogénique.

Cependant, Cogné et Humler mettent en avant que l'âge moyen de la lithosphère corrèle avec les variations du premier ordre du niveau marin relatif. Il propose d'ailleurs que cet âge moyen explique ces variations eustatiques. Or, les variations du niveau marin relatif joue sur l'altération continentale et le climat et peut donc jouer en retour sur la composition isotopique du bore.

Ces interrogations soulignent donc la nécessité d'utiliser des modèles numériques du cycle du bore pour pouvoir quantifier ces différents paramètres et reproduire les variations observées des valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer.

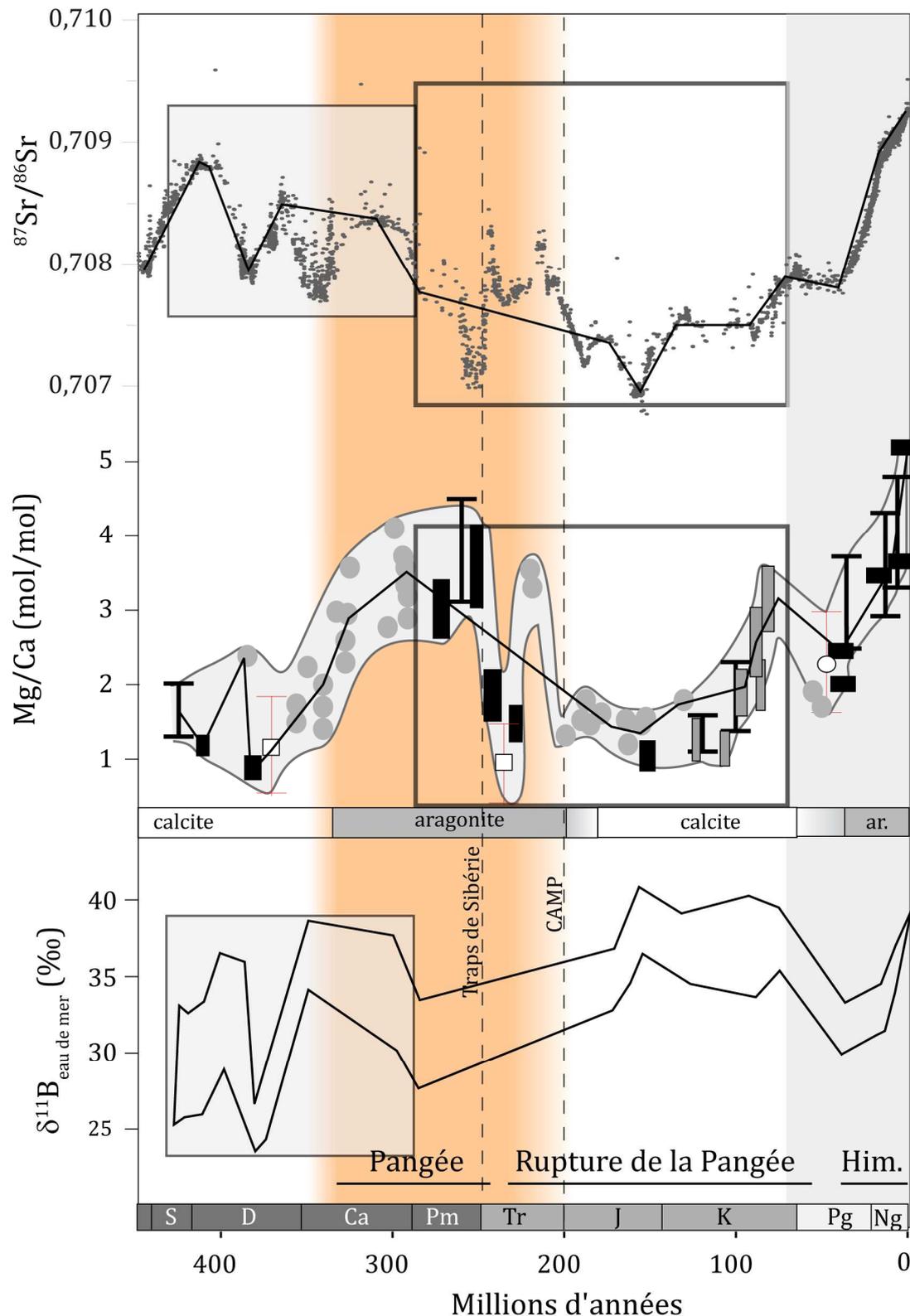


Fig. IX-6. Variations des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Mg/Ca et de la valeur du $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer au cours du Phanérozoïque. Les références sont les mêmes que pour figure IX-2. Les lignes noires pleines permettent de comparer les différents signaux malgré les différences de résolution. Les périodes de corrélation sont précisées pour $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $\delta^{11}\text{B}$ lors de la constitution de la Pangée, pour $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et Mg/Ca lors de la dislocation et pour les trois paramètres au cours du Cénozoïque.

Conclusion

La composition chimique et isotopique de l'eau de mer et la teneur en CO₂ de l'atmosphère ont donc clairement évolué au cours des temps géologiques. Si certains traceurs de la composition chimique de l'océan permettent d'établir des variations claires et cohérentes entre les différents traceurs, les variations de la composition chimique de l'atmosphère ne sont pas clairement établies pour le Phanérozoïque.

Le modèle GEOCARB a permis de grandes avancées dans la compréhension du formalisme et des paramètres jouant dans le cycle du carbone Phanérozoïque et la pCO₂ atmosphérique. Il est cependant nécessaire de considérer ses résultats avec prudence. L'utilisation de la vitesse d'expansion des fonds océaniques comme contrainte d'entrée de GEOCARB pose problème. En introduisant l'effet de la paléogéographie sur le climat et en prenant en compte une reconstruction plus réaliste des variations de dégazage mantellique, les résultats du modèle GEOCLIM sont plus compatibles avec l'existence de périodes froides au Mésozoïque. Cela soulève donc, au-delà des problèmes inhérents au modèle, le problème de la place accordée à la reconstruction de l'activité des dorsales océaniques.

De plus, les différents traceurs de la pCO₂ atmosphérique présentent des résultats incohérents. Cela peut s'expliquer en partie parce qu'ils n'ont pas tous la même sensibilité et ne seront pas sensibles aux mêmes échelles de temps mais aussi par le recours à de nombreuses hypothèses soumises à caution (Boucot and Gray 2001). Il n'existe pas de vision d'ensemble de la teneur en CO₂ atmosphérique au cours du Phanérozoïque.

Cependant, si les signaux de GEOCARB présentent autant de corrélation avec d'autres traceurs de la chimie océanique, c'est qu'ils reflètent *in fine* les variations du niveau marin et, dans une moindre mesure, la courbe des variations phanérozoïques du $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$. Or, nous l'avons, le niveau marin serait dirigé par l'âge moyen de la lithosphère auquel nous attribuons les variations des valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ de l'océan.

Les coévolutions des traceurs présentés ici (Mg/Ca, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{11}\text{B}$) plaident pour des facteurs de contrôle communs. Les variations à grandes longueurs d'ondes présentent une cohérence avec les traceurs de la géodynamique globale : variations eustatique du premier ordre, âge moyen de la lithosphère, dispersion des continents et glaciations majeures. Il apparaît donc plausible de supposer que les variations de la teneur en CO₂ de l'atmosphère présente également des similarités avec la composition chimique de l'océan. De plus, savoir à quel point est fiable l'interprétation de la courbe des valeurs du $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ en termes de paléo-température est une question qui demeure en suspens.

Conclusion de la troisième partie

A partir de l'analyse de la composition isotopique du bore de halite laiteuse et d'une synthèse des données de composition isotopique du bore de coquilles de brachiopodes, nous avons pu mettre en évidence les variations de la composition isotopique du bore océanique. Ces variations, au moins pour le Cénozoïque, semblent pouvoir expliquer une grande part des variations de la composition isotopique des tests de foraminifères planctoniques, suggérant que le pH de la couche mixte océanique n'a pas fortement varié, notamment pour la transition Oligocène-Eocène. Si le pH était le même qu'actuellement mais que la $p\text{CO}_2$ était plus élevée, cela soulève la question des relations entre pH et $p\text{CO}_2$ atmosphérique dans un système où les variations de DIC et d'alcalinité ne sont pas connues.

Les paramètres de reconstructions de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique reposent sur un ensemble d'hypothèses rendant difficile la comparaison entre les reconstructions fournies par différents traceurs. Les résultats affichent en effet une incohérence notable. A l'inverse, différents paramètres de la composition chimique de l'océan (Mg/Ca , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $\delta^{11}\text{B}$) affichent une cohérence entre eux et avec des paramètres de reconstruction de la géodynamique externe tels que l'âge moyen de la lithosphère. C'est d'ailleurs là l'explication possible d'une partie de l'incohérence des résultats fournis par les modèles numériques du cycle du carbone.

Bien que la vision des variations de la composition chimique de l'océan et de l'atmosphère s'affine, l'évaluation des mécanismes sous-jacents demeure en chantier.

Bibliographie de la troisième partie

- Alt, J.C. and Teagle, D.A.H.** (2003). Hydrothermal alteration of upper oceanic crust formed at a fast-spreading ridge: mineral, chemical, and isotopic evidence from ODP Site 801. *Chemical Geology* 201(3-4): 191-211.
- Anderson, D.L., Kitto, M.E., McCarthy, L. and Zoller, W.H.** (1994). Sources and atmospheric distribution of particulate and gas-phase boron. *Atmospheric environment(1994)* 28(8): 1401-1410.
- Barth, S.** (1997). Boron isotopic analysis of natural fresh and saline waters by negative thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology* 143(3-4): 255-261.
- Beerling, D.J. and Royer, D.L.** (2002). Reading a CO₂ signal from fossil stomata. *New Phytologist* 153(3): 387-397.
- Berner, R.A.** (1991). A model for atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. *American Journal of Science* 291(4): 339.
- Berner, R.A.** (1992). Weathering, plants, and the long-term carbon cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(8): 3225-3231.
- Berner, R.A.** (1993). Weathering and its effect on atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. *Chemical Geology* 107(3-4): 373-374.
- Berner, R.A.** (1994). GEOCARB II a revised model of atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. *American Journal of Science* 294: 56-31.
- Berner, R.A.** (1997). The rise of plants and their effect on weathering and atmospheric CO₂. *Science* 276(5312).
- Berner, R.A.** (2006). GEOCARBSULF: A combined model for Phanerozoic atmospheric O₂ and CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(23): 5653-5664.
- Berner, R.A. and Kothavala, Z.** (2001). Geocarb III: A Revised Model of Atmospheric CO₂ over Phanerozoic Time. *American Journal of Science* 301(2): 182.
- 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. *American Journal of Science* 283(7): 641.
- Boucot, A.J. and Gray, J.** (2001). A critique of Phanerozoic climatic models involving changes in the CO₂ content of the atmosphere. *Earth Science Reviews* 56(1-4): 1-159.
- Burke, W.H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, H.F. and Otto, J.B.** (1982). Variation of seawater ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr throughout Phanerozoic time. *Geology* 10(10): 516-519.
- Caldeira, K. and Berner, R.A.** (1999). Seawater pH and Atmospheric Carbon Dioxide. *Science* 286: 2043a.
- Came, R.E., Eiler, J.M., Veizer, J., Azmy, K., Brand, U. and Weidman, C.R.** (2007). Coupling of surface temperatures and atmospheric CO₂ concentrations during the Palaeozoic era. *Nature* 449(7159): 198.
- Chaussidon, M. and Albarede, F.** (1992). Secular boron isotope variations in the continental crust: an ion microprobe study. *Earth and Planetary Science Letters* 108(4): 229-241.

- Chetelat, B., Gaillardet, J., Freyrier, R. and Negrel, P.** (2005). Boron isotopes in precipitation: Experimental constraints and field evidence from French Guiana. *Earth and Planetary Science Letters* 235(1-2): 16-30.
- Cicero, A.D. and Lohmann, K.C.** (2001). Sr/Mg variation during rock-water interaction: Implications for secular changes in the elemental chemistry of ancient seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(5): 741-761.
- Cogné, J.-P. and Humler, E.** (2008). Global scale patterns of continental fragmentation: Wilson's cycles as a constraint for long-term sea-level changes. *Earth and Planetary Science Letters* 273(3-4): 251-259.
- Cogné, J.P. and Humler, E.** (2004). Temporal variation of oceanic spreading and crustal production rates during the last 180 My. *Earth and Planetary Science Letters* 227(3-4): 427-439.
- Cogné, J.P. and Humler, E.** (2006). Trends and rhythms in global seafloor generation rate. *Geochem. Geophys. Geosyst.*
- Cogné, J.P., Humler, E. and Courtillot, V.** (2006). Mean age of oceanic lithosphere drives eustatic sea-level change since Pangea breakup. *Earth and Planetary Science Letters* 245(1-2): 115-122.
- Crowley, T.J. and Burke, K.** (1998). *Tectonic boundary conditions for climate reconstructions*, Oxford University Press, USA.
- Davis, A.C., Bickle, M.J. and Teagle, D.A.H.** (2003). Imbalance in the oceanic strontium budget. *Earth and Planetary Science Letters* 211(1-2): 173-187.
- Demicco, R., V., Lowenstein, T., K. and Hardie, L., A.** (2003). Atmospheric pCO₂ since 60 Ma from records of seawater pH, calcium, and primary carbonate mineralogy. *Geology* 31(9): 793-796.
- Derry, L.A. and France-Lanord, C.** (1996). Neogene Himalayan weathering history and river ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr: impact on the marine Sr record. *Earth and Planetary Science Letters* 142(1-2): 59-74.
- Deyhle, A., Kopf, A. and Eisenhauer, A.** (2001). Boron systematics of authigenic carbonates: a new approach to identify fluid processes in accretionary prisms. *Earth and Planetary Science Letters* 187(1-2): 191-205.
- Dickson, A.G. and Goyet, C.** (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. Version 2, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Report ORNL/CDIAC-74, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
- Dickson, J.A.D.** (2002). Fossil echinoderms as monitor of the Mg/Ca ratio of Phanerozoic oceans. 298: 1222-1224.
- Donnadieu, Y., Goddérès, Y., Pierrehumbert, R., Dromart, G., Fluteau, F. and Jacob, R.** (2006). A GEOCLIM simulation of climatic and biogeochemical consequences of Pangea breakup. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 7(11).
- Dupré, B., Dessert, C., Oliva, P., Goddérès, Y., Viers, J., François, L., Millot, R. and Gaillardet, J.** (2003). Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *Comptes rendus-Géoscience* 335(16): 1141-1160.
- Ekart, D.D., Cerling, T.E., Montanez, I.P. and Tabor, N.J.** (1999). A 400 million year carbon isotope record of pedogenic carbonate; implications for paleoatmospheric carbon dioxide. *American Journal of Science* 299(10): 805.
- Fluteau, F., Besse, J., Broutin, J. and Ramstein, G.** (2001). The Late Permian climate. What can be inferred from climate modelling concerning Pangea scenarios and Hercynian range altitude? *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 167(1): 39-72.
- Fogg, T.R. and Duce, R.A.** (1985). Boron in the troposphere: distribution and fluxes. *JGR. Journal of geophysical research. Part D, Atmospheres* 90(2): 3781-3796.
- Foster, G.L.** (2008). Seawater pH, pCO₂ and [CO₃²⁻] variations in the Caribbean Sea over the last 130 kyr; a boron isotope and B/Ca study of planktic foraminifera. *Earth and Planetary Science Letters* 271(1-4): 254-266.

- François, L.M. and Walker, J.C.G.** (1992). Modelling the Phanerozoic carbon cycle and climate; constraints from the 87 Sr/86 Sr isotopic ratio of seawater. *American Journal of Science* 292(2): 81.
- Freeman, K.H. and Hayes, J.M.** (1992). Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient CO₂ levels. *Global Biogeochemical Cycles* 6(2): 185-98.
- Gaffin, S.** (1987). Ridge volume dependence on seafloor generation rate and inversion using long term sealevel change. *American Journal of Science* 287(6): 596.
- Gaillardet, J. and Allègre, C.J.** (1995). Boron isotopic compositions of corals: Seawater or diagenesis record? *Earth and Planetary Science Letters* 136: 665-676.
- 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. *Chemical Geology* 159(1-4): 3-30.
- Goddéris, Y.** (1997). Modélisation de l'Evolution Cénozoïque des Cycles Biogéochimiques : Impact de l'orogénèse Himalayenne. PhD Thesis. PhD.
- Goddéris, Y., Donnadieu, Y., Tombozafy, M. and Dessert, C.** (2008). Shield effect on continental weathering: Implication for climatic evolution of the Earth at the geological timescale. *Geoderma* 145(3-4): 439-448.
- Goldschmidt, V.M. and Peters, C.** (1932). Zur geochemie des bors. *Nachr. Ges. Wiss. Math-physik K1 (Gottingen)* 402: 407.
- Haq, B.U. and Al-Qahtani, A.M.** (2005). Phanerozoic cycles of sea-level change on the Arabian Platform. *GeoArabia* 63(4).
- Haq, B.U., Hardenbol, J. and Vail, P.R.** (1987). Chronology of Fluctuating Sea Levels Since the Triassic. *Science* 235: 1156-1167.
- Hardie, L.A.** (1996). Secular variation in seawater chemistry; an explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 my. *Geology* 24(3): 279-283.
- Hays, J.D. and Pitman, W.C.** (1973). Lithospheric plate motion, sea level changes and climatic and ecological consequences.
- Hemming, N.G.** (1999). Brachiopods as an Archive of the Secular Variation of Boron Isotopes in Seawater. *American Geophysists Union*. San Francisco.
- Hemming, N.G. and Hanson, G.N.** (1992). Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(1): 537-543.
- Hemming, N.G., Reeder, R.J. and Hanson, G.N.** (1995). Mineral-fluid partitioning and isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(2): 371-379.
- Holland, H.D., Horita, J. and Seyfried Jr, W.E.** (1996). On the secular variations in the composition of Phanerozoic marine potash evaporites. *Geology* 24(11): 993.
- Hönisch, B., Bijma, J., Russell, A.D., Spero, H.J., Palmer, M.R., Zeebe, R.E. and Eisenhauer, A.** (2003). The influence of symbiont photosynthesis on the boron isotopic composition of foraminifera shells. *Marine Micropaleontology* 49: 87-96.
- Hönisch, B. and Hemming, N.G.** (2006). Quantitative pCO₂ reconstructions across the mid-Pleistocene transition based on boron isotopes in planktic foraminifers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(18, Supplement 1): A255-285.
- Hönisch, B., Hemming, N.G., Archer, D., Siddall, M. and McManus, J.F.** (2009). Atmospheric Carbon Dioxide Concentration Across the Mid-Pleistocene Transition. *Science* 324(5934): 1551-1554.
- Horita, J., Friedman, T.J., Lazar, B. and Holland, H.D.** (1991). The composition of Permian seawater. *Name: Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Horita, J., Zimmermann, H. and Holland, H.D.** (2002). Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(21): 3733-3756.
- Ishikawa, T. and Nakamura, E.** (1992). Boron isotope geochemistry of the oceanic crust from DSDP/ODP Hole 504B. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(4): 1633-1639.

- Joachimski, M.M., Simon, L., van Geldern, R. and Lécuyer, C.** (2005). Boron isotope geochemistry of Paleozoic brachiopod calcite: Implications for a secular change in the boron isotope geochemistry of seawater over the Phanerozoic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(16): 4035-4044.
- Kasemann, S.A., Hawkesworth, C.J., Prave, A.R., Fallick, A.E. and Pearson, P.N.** (2005). Boron and calcium isotope composition in Neoproterozoic carbonate rocks from Namibia: evidence for extreme environmental change. *Earth and Planetary Science Letters* 231(1-2): 73-86.
- Kürschner, W.M., Kva ek, Z. and Dilcher, D.L.** (2008). The impact of Miocene atmospheric carbon dioxide fluctuations on climate and the evolution of terrestrial ecosystems. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105(2): 449.
- Land, L.S., Eustice, R.A., Mack, L.E. and Horita, J.** (1995). Reactivity of evaporites during burial: An example from the Jurassic of Alabama. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(18): 3765-3778.
- Lear, C.H., Elderfield, H. and Wilson, P.A.** (2000). Cenozoic deep-sea temperatures and global ice volumes from Mg/Ca in benthic foraminiferal calcite. *Science* 287(5451): 269.
- Lécuyer, C. and Allemand, P.** (1999). Modelling of the oxygen isotope evolution of seawater: implications for the climate interpretation of the 180 of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(3-4): 351-361.
- Lécuyer, C., Grandjean, P., Reynard, B., Albarede, F. and Telouk, P.** (2002). ¹¹B/¹⁰B analysis of geological materials by ICP-MS Plasma 54: Application to the boron fractionation between brachiopod calcite and seawater. *Chemical Geology* 186(1-2): 45-55.
- Leeman, W. and Sisson, V.** (1996). Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 33(1): 645-707.
- Lemarchand, D.** (2001). Géochimie isotopique du Bore : Erosion continentale, bilan océanique et paléo-pH. *Géochimie*: 354.
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, E. and Allegre, C.J.** (2002). Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic. *Chemical Geology* 190(1-4): 123-140.
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, E. and Allègre, C.J.** (2000). The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH. *Nature* 408: 951-954.
- Liu, W.G., Xiao, Y.K., Peng, Z.C., An, Z.S. and He, X.X.** (2000). Boron concentration and isotopic composition of halite from experiments and salt lakes in the Qaidam Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(13): 2177-2183.
- Lowenstein, T.K., Timofeeff, M.N., Brennan, S.T., Hardie, L.A. and Demicco, R.V.** (2001). Oscillations in Phanerozoic Seawater Chemistry: Evidence from Fluid Inclusions. 294: 1086-1088.
- Martin, R.E.** (1995). Cyclic and secular variation in microfossil biomineralization: clues to the biogeochemical evolution of Phanerozoic oceans. *Global and Planetary Change* 11(1-2): 1-23.
- Morse, J.W., Wang, Q. and Tsio, M.Y.** (1997). Influences of temperature and Mg: Ca ratio on CaCO₃ precipitates from seawater. *Geology* 25(1): 85.
- Pagani, M.** (2002). The alkenone-CO₂ proxy and ancient atmospheric carbon dioxide. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 360(1793): 609-632.
- Pagani, M., Freeman, K.H. and Arthur, M.A.** (1999). Late Miocene Atmospheric CO₂ Concentrations and the Expansion of C₄ Grasses. *Science* 285(5429): 876.
- Palmer, M., R., Pearson, P., N. and Cobb, S., J.** (1998). Reconstructing Past Ocean pH-Depth Profiles. *Science* 282: 1498-1471.
- Palmer, M.R. and Edmond, J.M.** (1989). The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 92(1): 11-26.

- Palmer, M.R., Helvací, C. and Fallick, A.E.** (2004). Sulphur, sulphate oxygen and strontium isotope composition of Cenozoic Turkish evaporites. *Chemical Geology* 209(3-4): 341-356.
- Palmer, M.R. and Pearson, P.N.** (2003). A 23,000-Year Record of Surface Water pH and pCO₂ in the Western Equatorial Pacific Ocean. 300(5618): 480-482.
- Palmer, M.R. and Slack, J.F.** (1989). Boron isotopic composition of tourmaline from massive sulfide deposits and tourmalinites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 103(4): 434-451.
- Palmer, M.R., Spivack, A.J. and Edmond, J.M.** (1987). Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51(9): 2319-2323.
- Park, H. and Schlesinger, W.H.** (2002). Global biogeochemical cycle of boron. *Global Biogeochemical Cycles* 16(4): 1072.
- Pearson, P., N. and Palmer, M., R.** (1999). Middle Eocene Seawater pH and Atmospheric Carbon Dioxide Concentrations. *Science* 284: 1824-1826.
- Pearson, P., N. and Palmer, M., R.** (2000). Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years. *Nature* 406(6797): 695-699.
- Pearson, P.N., Foster, G.L. and Wade, B.S.** (2009). Atmospheric carbon dioxide through the Eocene-Oligocene climate transition. *Nature* 461: 1110-1113.
- Rad, S.D., Allègre, C.J. and Louvat, P.** (2007). Hidden erosion on volcanic islands. *Earth and Planetary Science Letters* 262(1-2): 109-124.
- Retallack, G.** (2001). A 300-million-year record of atmospheric carbon dioxide from fossil plant cuticles. *Nature* 411(6835): 287-90.
- Retallack, G.** (2002). Triassic-Jurassic atmospheric CO₂ spike. *Nature* 415(6870): 387-8.
- Richter, F.M., Rowley, D.B. and DePaolo, D.J.** (1992). Sr isotope evolution of seawater: the role of tectonics. *Earth and Planetary Science Letters* 109(1-2): 11-23.
- Rose-Koga, E.F., Sheppard, S.M.F., Chaussidon, M. and Carignan, J.** (2006). Boron isotopic composition of atmospheric precipitations and liquid-vapour fractionations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(7): 1603-1615.
- Rose, E.F., Chaussidon, M. and France-Lanord, C.** (2000). Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(3): 397-408.
- Rothman, D.H.** (2002). Atmospheric carbon dioxide levels for the last 500 million years. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99(7): 4167.
- Rowley, D.B.** (2002). Rate of plate creation and destruction: 180 Ma to present. *Bulletin of the Geological Society of America* 114(8): 927-933.
- Royer, D.L., Berner, R.A. and Beerling, D.J.** (2001). Phanerozoic atmospheric CO₂ change: evaluating geochemical and paleobiological approaches. *Earth-Science Reviews* 54(4): 349-392.
- Royer, D.L., Berner, R.A., Montañez, I.P., Tabor, N. and Beerling, D.J.** (2004). CO₂ as a primary driver of Phanerozoic climate. *GSA Today* 14(3): 4-10.
- Sandberg, P.A.** (1975). New interpretations of Great Salt Lake ooids and of ancient non-skeletal carbonate mineralogy. *Sedimentology* 22(4): 497-537.
- Sandberg, P.A.** (1983). An oscillating trend in Phanerozoic non-skeletal carbonate mineralogy. *Nature* 305(5929): 19-22.
- Sandberg, P.A.** (1985). Nonskeletal aragonite and pCO₂ in the Phanerozoic and Proterozoic. *The carbon cycle and atmospheric CO₂: Natural variations archean to present; Proceedings of the Chapman Conference on Natural Variations in Carbon Dioxide and the Carbon Cycle, Tarpon Springs, FL, January 9-13, 1984 (A86-39426 18-46). Washington, DC, American Geophysical Union, 1985, p. 585-594.*
- Sanyal, A., Bijma, J., Spero, H.J. and Lea, D.W.** (2001). Empirical relationship between pH and the boron isotopic composition of *G. sacculifer*: Implications for the boron isotope paleo-pH proxy. *Paleoceanography* 16(5): 515-519.

- Sanyal, A., Hemming, N., Hanson, G. and Broecker, W.** (1995). Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera. *Nature* 373(6511): 234-236.
- Szwarcz, H.P., Agyei, E.K. and McMullen, C.C.** (1969). Boron isotopic fractionation during clay adsorption from seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 6(1).
- Seyfried Jr, W.E., Janecky, D.R. and Mottl, M.J.** (1984). Alteration of the oceanic crust: Implications for geochemical cycles of lithium and boron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 557-569.
- Shaviv, N. and Veizer, J.** (2004). Reply to royer et al.'s letter "CO₂ as a primary driver of phanerozoic climate". *GSA Today* 14(7): 18.
- Shaviv, N.J. and Veizer, J.** (2003). Celestial driver of Phanerozoic climate? *GSA Today* 13(7): 4-10.
- Simon, L., Lécuyer, C., Maréchal, C. and Coltice, N.** (2006). Modelling the geochemical cycle of boron: Implications for the long-term $\delta^{11}\text{B}$ evolution of seawater and oceanic crust. *Chemical Geology* 225(1-2): 61-76.
- Smith, H.J., Spivack, A.J., Staudigel, H. and Hart, S.R.** (1995). The boron isotopic composition of altered oceanic crust. *Chemical Geology* 126(2): 119-135.
- Spivack, A., J. and You, C.-F.** (1997). Boron isotopic geochemistry of carbonates and pore waters, Ocean Drilling Program Site 851. *Earth and Planetary Science Letters* 152: 113-122.
- Spivack, A.J. and Edmond, J.M.** (1987). Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51(5): 1033-1043.
- Spivack, A.J., Palmer, M.R. and Edmond, J.M.** (1987). The sedimentary cycle of the boron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51: 1939-1949.
- Spivack, A.J., You, C.F. and Smith, J.** (1993). Foraminiferal boron isotope ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr. *Nature* 363: 149-151.
- Stanley, S. and Hardie, L.** (1998). Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 144(1): 3-19.
- Steuber, T. and Rauch, M.** (2005). Evolution of the Mg/Ca ratio of Cretaceous seawater: Implications from the composition of biological low-Mg calcite. *Marine Geology* 217(3-4): 199-213.
- Swihart, G.H. and Moore, P.B.** (1986). Boron isotopic composition of marine and nonmarine evaporite borates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50: 1297-1301.
- Taylor, S. and McLennan, S.** (1985). *Continental Crust: Its Composition & Evolution*, Blackwell Science.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S. and Godderis, Y.** (1999). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology* 161(1-3): 59-88.
- Veizer, J., Godderis, Y. and François, L.M.** (2000). Evidence for decoupling of atmospheric CO₂ and global climate during the Phanerozoic eon. *Nature* 408: 698-701.
- Vengosh, A., Kolodny, Y., Starinsky, A., Chivas, A.R. and McCulloch, M.T.** (1991). Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55(10): 2901-2910.
- Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y. and Chivas, A.R.** (1991). Boron isotope geochemistry as a tracer for the evolution of brines and associated hot springs from the Dead Sea, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55(6): 1689-1695.
- Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y., Chivas, A.R. and Raab, M.** (1992). Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water; new constraints on the marine vs. nonmarine debate. *Geology* 20(9): 799-802.
- Wallmann, K.** (2001). The geological water cycle and the evolution of marine $\delta^{18}\text{O}$ values. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(15): 2469-2485.
- Williams, L.B., Hervig, R.L., Holloway, J.R. and Hutcheon, I.** (2001). Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(11): 1769-1782.

- Williams, L.B., Hervig, R.L. and Hutcheon, I.** (2001). Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part II. Applications to organic-rich sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(11): 1783-1794.
- Woodward, F.I.** (1987). Stomatal numbers are sensitive to increases in CO₂ from pre-industrial levels. *Nature* 327(6123): 617-618.
- Xiao, Y., Sun, D., Wang, Y., Qi, H. and Jin, L.** (1992). Boron isotopic compositions of brine, sediments, and source water in Da Qaidam Lake, Qinghai, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(4): 1561-1568.
- You, C.F., Chan, L.H., Spivack, A.J. and Gieskes, J.M.** (1995). Lithium, boron, and their isotopes in sediments and pore waters of Ocean Drilling Program Site 808, Nankai Trough; implications for fluid expulsion in accretionary prisms. *Geology* 23(1): 37-40.
- You, C.F., Spivack, A.J., Gieskes, J.M., Rosenbauer, R. and Bischoff, J.L.** (1995). Experimental study of boron geochemistry: implications for fluid processes in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(12): 2435-2442.
- You, C.F., Spivack, A.J., Smith, J.H. and Gieskes, J.M.** (1993). Mobilization of boron in convergent margins; implications for the boron geochemical cycle. *Geology* 21(3): 207-210.
- Zeebe, R.E.** (1999). An explanation of the effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes-growth and composition of extant calcareous species. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(13): 2001-2007.
- Zeebe, R.E.** (2001). Seawater pH and isotopic paleotemperatures of Cretaceous oceans. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 170: 49-57.

Conclusion générale

&

Perspectives

Le cycle externe du carbone sur Terre est caractérisé par un possible état stationnaire : les flux de carbone s'équilibrent et sur le long terme, l'altération des silicates et la précipitation de carbonates dans l'océan permettent de limiter l'accumulation de CO₂ mantellique et métamorphique dans l'atmosphère. Cependant, le rôle du sous-cycle du carbone organique ne doit pas être négligé dans le rôle de piégeage de CO₂ atmosphérique. Nous avons utilisé la géochimie et la modélisation pour comprendre les mécanismes de régulation de la pCO₂ atmosphérique lors de perturbations géologiques du cycle du carbone. La combinaison des différentes approches proposées dans ce travail expose les limites des outils utilisés à ce jour pour rendre compte des perturbations et évolutions de la pCO₂ atmosphérique au cours de l'histoire de la Terre.

L'utilisation des isotopes stables du carbone des sédiments permet de mettre en évidence de telles perturbations, comme c'est le cas à la limite Trias-Jurassique, soit la transition entre le Rhétien et l'Hettangien. Deux excursions négatives sont observées dans les valeurs de la composition isotopique du carbone de la matière organique sédimentaire ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$), la première à la fin du Rhétien et la seconde au début de l'Hettangien. La fin du Rhétien est associée à l'une des plus grandes crises du Phanérozoïque et une excursion négative durant 300 à 500 ka. Un tel signal n'est pas univoque et pour l'interpréter, il est nécessaire de le coupler à d'autres signaux, géochimiques ou micropaléontologiques. Dans un premier temps, la composition isotopique du carbone des carbonates sédimentaires ($\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$) apporte une information supplémentaire. En effet, l'excursion du Rhétien s'observe à la fois dans les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ et de $\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$. Pour modéliser cette excursion globale des compositions isotopiques du carbone, il est nécessaire de diminuer la composition isotopique de l'atmosphère. Nous proposons que la source nécessaire de carbone léger provienne du manteau, lors de la phase paroxystique de la mise en place de la Province Magmatique de l'Atlantique Central (CAMP). Pour modéliser les conséquences de la mise en place de la CAMP, il est nécessaire de prendre en compte les derniers travaux stipulant que celle-ci s'est faite sous forme de pulses extrêmement rapides, inférieur à 400 ans. Dans un tel cas, les émissions de CO₂ associées ont une incidence claire sur la production carbonatée, telle que la dégradation observée des producteurs primaires carbonatés hémipélagiques des coupes du bassin de Eiberg (Autriche). Chaque pulse entraîne en effet une baisse du degré de saturation de l'océan vis-à-vis du carbonate de calcium. Cependant, pour aller plus loin dans l'utilisation de modèles dans le cadre de la limite TJ, il sera nécessaire de prendre en compte le soufre émis par la CAMP. Celui-ci a en effet une incidence possible sur la température moyenne et la luminosité à la surface du globe, sans compter l'acidification possible des eaux de surfaces et des eaux de pluie. Une telle acidification entraînerait la dissolution des carbonates continentaux et un accroissement probable de la crise carbonatée océanique.

Cependant, l'excursion négative du début de l'Hettangien n'est observée que pour la composition isotopique du carbone organique. Couplant ce signal à l'étude de la composition isotopique de l'azote de la matière organique sédimentaire, une étude micropaléontologique fine et une caractérisation pétrographique, nous concluons que cette seconde excursion est clairement distincte de la précédente. Nous observons dans le bassin du Wessex (Angleterre) une succession de perturbations des écosystèmes durant lesquelles des organismes procaryotes asphyxient le bassin, empêchant le développement du phytoplancton calcaire et entraînant une accumulation spectaculaire de matière organique océanique, constituant jusqu'à 12 % des roches étudiées.

Au niveau du bassin de Eiberg, les données ne permettent pas de confirmer que la productivité ait pu autant être favorisée au cours de l'Hettangien inférieur. Cependant, le déclencheur de ces seconds événements, qui interviennent en période de remontée du niveau marin, n'est pas encore déterminé. Ces perturbations empêchent la pompe biologique de pleinement se rétablir et indiquent un manque de stabilité du cycle océanique du carbone.

L'évolution du cycle du carbone peut donc être étudiée par une telle approche multi-traceur qui permet de retracer l'histoire bio-géologique du bassin. Il apparaît cependant utile, tant pour améliorer l'apport des modèles que notre compréhension de l'évolution du cycle du carbone, d'avoir accès à des paramètres clés du système des carbonates tels que $p\text{CO}_2$ atmosphérique, pH océanique, alcalinité total ou carbone inorganique dissous. Actuellement, les traceurs de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique apportent des éléments de réponses contradictoires et donc difficilement interprétables. Nous avons choisi d'explorer les variations du pH océanique, enregistré par la composition isotopique du bore des carbonates marins.

Il ressort de l'étude bibliographique que des améliorations peuvent être apportées à ce traceur. Premièrement, améliorer notre connaissance de la structure du bore dans les carbonates et des interactions entre bore et surface des carbonates permettrait d'affiner notre compréhension de ce paléopH-mètre. Deuxièmement, il est indispensable que les laboratoires travaillent sur les isotopes du bore dans les carbonates s'assurent de la comparabilité de leurs données. En effet, actuellement, il est extrêmement difficile d'utiliser les calibrations expérimentales pour un instrument différent de celui où elles ont été établies. Troisièmement, des contraintes doivent être apportées aux variations de la composition isotopique du bore de l'eau de mer pour une reconstruction fiable des valeurs absolues du pH océanique.

Nous proposons une nouvelle méthode d'injection des isotopes du bore sur le MC-ICP-MS Neptune. Les résultats obtenus nous permettent d'obtenir une reproductibilité parmi les meilleures existantes mais l'absence de carbonate certifié ne nous permet pas d'être certains de la justesse de nos mesures. Cependant, la comparaison entre les résultats obtenus pour la composition isotopique de l'exosquelette de coraux récents par cette méthode et par PTIMS est l'une des plus précises de la littérature.

Nous avons appliqué la mesure des rapports isotopiques du bore sur des échantillons de roche totale du Jurassique Moyen (Bajocien) du bassin Téthysien occidental. Pour cela, nous avons mesuré la composition isotopique du bore de calcaires micritiques homogènes. Certaines valeurs basses étant interprétées comme localement contaminées par la fraction désorbable des argiles, deux interprétations sont possibles pour la courbe établie : (1) une variation du pH océanique, (2) une évolution de la composition isotopique du bore de l'eau de mer dans laquelle ont précipité les carbonates.

Dans le premier cas, nous concluons que cette alcalinisation de l'océan est le reflet de la crise de la production carbonatée, entraînant une accumulation d'alcalinité dans l'océan. La crise de la production carbonatée en elle-même peut s'expliquer par l'eutrophisation, l'accumulation de matière organique dans le bassin ayant inhibé la synthèse de carbonates, la matière organique et les phosphates inhibant la croissance des carbonates. Il existerait donc là une boucle supplémentaire possible face aux perturbations du cycle du carbone : la hausse de carbone dans l'atmosphère associée à l'activité volcanique de l'Aalénien entraîne une augmentation de l'altération et des apports de nutriments à l'océan. Il en résulte une hausse de la productivité primaire et une baisse de la production de carbonates concomitante à une invasion du bassin par les radiolaires et une baisse de la production de carbonates, permettant un stockage plus efficace du carbone dans l'océan par augmentation du carbone inorganique dissous et de l'alcalinité et une légère hausse du pH océanique.

Dans le deuxième cas, qui ne contredit pas nécessairement les conclusions précédentes, la composition isotopique du bore de l'eau de mer a évolué. Vu le temps de résidence du bore dans l'océan (entre 10 et 20 Ma), l'interprétation d'une telle évolution ne peut se faire sur le seul Bajocien. Cela souligne la nécessité de connaître la composition isotopique du bore océanique avant toute exploration des variations du pH océanique.

Nous avons donc amorcé une reconstruction de la valeur du $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer au cours du Phanérozoïque. Cette reconstruction est basée sur l'analyse de la composition isotopique du bore des inclusions fluides d'évaporites qui enregistrent la composition de l'eau de mer dont elles dérivent. Une grande part des variations des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ observées dans les tests de foraminifères planctoniques du Cénozoïque semblent pouvoir s'expliquer par les variations de la composition isotopique du bore de l'eau de mer, suggérant que le pH de la couche mixte océanique était similaire à l'actuel lors de la transition Oligocène-Eocène.

Nos résultats et progrès analytiques initient donc un approfondissement de l'exploration des variations de compositions chimiques des enveloppes externes du globe. L'évolution du pH océanique sur le long terme et les relations entre pCO_2 atmosphérique et pH océanique, qui sont des questions d'importances majeures, ne pourront être tranchées que lorsque les variations de la composition isotopique du bore océanique auront été déterminées indépendamment des carbonates sur le Phanérozoïque. L'analyse des isotopes du bore dans les carbonates, pour une reconstruction efficace du pH, doit être appliquée dans des conditions qui permettent une comparaison entre laboratoires et, surtout, doit être combinée à des traceurs d'autres paramètres du système des carbonates. A ce titre, les isotopes du lithium, qui semblent aptes à tracer les variations de la teneur en carbone inorganique dissous, peuvent être le complément idéal [Vigier, N., C. Rollion-Bard and J. Erez, 2009. Li isotopes in foraminifera: A new proxy for past ocean dissolved inorganic carbon? Goldschmidt 2009].

Enfin, la courbe du $\delta^{11}\text{B}$ océanique apparaît riche d'informations sur la géodynamique globale. Ce signal, couplé au rapport isotopique du strontium ou à d'autres traceurs de la composition chimique de l'océan, semble dirigé par les paramètres de la tectonique des plaques sur le long terme, notamment l'âge moyen de la lithosphère. Dans l'état actuel, le lien entre cet âge moyen et la composition isotopique du bore océanique est spéculatif. Des travaux supplémentaires, tant pour améliorer la compréhension de ce lien et pour modéliser les variations du $\delta^{11}\text{B}$ océanique au cours du Phanérozoïque, s'avèrent nécessaires. Il sera alors possible de mieux comprendre l'évolution de ce signal et, en retour, nous serons à même de contribuer à une meilleure compréhension des variations de la géodynamique globale au cours du Phanérozoïque.

L'étude des perturbations géologiques du cycle du carbone permet d'améliorer la compréhension du cycle moderne du carbone et de mieux appréhender les effets des perturbations de la teneur en CO₂ atmosphérique. En particulier, les crises géologiques fournissent un objet d'étude permettant de mieux connaître les capacités de réactions de l'environnement en situation de stress. Nous avons étudié la crise de la limite Trias-Jurassique (TJ) selon une approche combinée entre modélisation et étude multi-traceur centrée sur les isotopes du carbone de la matière organique et des carbonates. La limite TJ est caractérisée dans les coupes téthysiennes par la succession de deux excursions négatives de la composition isotopique du carbone organique. La première est associée à une extinction de masse et une crise de la production carbonatée. Nous montrons grâce au modèle GEOCLIM que la mise en place de la Province Magmatique de l'Atlantique Central (CAMP) a pu engendrer la crise de la production carbonatée en prenant en compte les observations selon lesquelles cette mise en place s'est faite sous forme de pulses intenses (<400 ans). L'émission de carbone mantellique léger (<-20‰), si son existence est confirmée, permet d'expliquer cette première excursion isotopique. L'analyse des isotopes du carbone et de l'azote de coupes anglaises et autrichiennes a permis de caractériser les conséquences locales des perturbations globales de la transition du Trias vers le Jurassique (mise en place de la CAMP et variations du niveau marin) et les difficultés de récupération de la pompe biologique dans des bassins perturbés par une forte production primaire procaryote. La composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$) des carbonates fournit un outil supplémentaire pour de telles études car elle permet de reconstituer le pH océanique. Cependant, les disparités analytiques entre laboratoire induisent une grande confusion dans l'utilisation de cet outil. Nous proposons ici une méthode d'injection facilitant l'analyse de ces isotopes sur MC-ICP-MS et l'appliquons à l'étude de carbonates du Jurassique moyen pour mieux comprendre les causes et conséquence de la crise de la sédimentation carbonatée qui a alors lieu. Nous restons cependant limités dans nos conclusions car le pH déduit des valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ des carbonates dépend également des valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ océanique. Nous avons initié la reconstruction de cette courbe en mesurant les valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ de halites ayant enregistré les valeurs de l'eau de mer. Nous montrons que des variations notables existent, cohérentes avec les paramètres de la géodynamique. Les différentes approches que nous proposons dans ce travail mettent en évidence l'intérêt des approches multi-traceurs et multidisciplinaires et ouvrent la voie à de nouvelles considérations sur les contrôles de la pCO₂ atmosphérique et de la chimie océanique.

Mots clés : isotopes stables, bore, MC-ICP-MS, cycles géochimiques, études paléo-environnementales, pH océanique, limite Trias-Jurassique.

Studying geological carbon cycle disruption helps to further understand modern carbon cycle and to better apprehend the consequences of the current increase in atmospheric CO₂. Specifically, geological crisis highlight the reaction ability of the environment to stressful situation. We used a multi-proxy approach to study the Triassic-Jurassic (TJ) boundary events. This transition period is characterized by a succession of two carbon isotopes negative excursions (CINEs) in sections from Tethyan realm. Through GEOCLIM modeling, we show that the Central Atlantic Magmatic Province (CAMP) likely generated the carbonate production crisis observed during the first CINE provided that emplacement is modeled as a succession of intense short-lived pulses (<400y) as suggested by recent studies. If emitted mantellic carbon is isotopically light (<-20‰), CAMP emplacement also generated the first CINE. We investigated British and Austrian sections through carbon and nitrogen isotopes for local consequences of global TJ transition events (CAMP emplacement and sea level variations). We showed that the biological pump is perturbed by eutrophication and blooms of prokaryotic organisms. A supplementary tool is provided by boron isotopic composition ($\delta^{11}\text{B}$) of carbonates that record seawater pH. However, inter-laboratory discrepancies prevent this tool from being broadly used. Here, we present a recently developed injection device for boron isotopes analysis on MC-ICP-MS and use it for studying boron isotopes on Middle Jurassic limestones during a time of carbonate production perturbation. Nevertheless, we remain speculative in our interpretation for carbonate $\delta^{11}\text{B}$ values record both seawater pH and $\delta^{11}\text{B}$ values. As a consequence, we initiated the reconstruction of Phanerozoic seawater $\delta^{11}\text{B}$ values by measuring $\delta^{11}\text{B}$ values in marine halites. The reconstructed values exhibit clear variations through time that are related to geodynamic parameters. This study underlines the necessity for multi-proxy approach to bring new light on atmospheric pCO₂ and seawater chemical composition.

Keywords: stable isotopes, boron, MC-ICP-MS geochemical cycles, paleoenvironmental studies, seawater pH, Triassic-Jurassic boundary.