



**HAL**  
open science

# Le rapport B/Ca des foraminifères : un proxy pour le cycle du carbone dans l'océan

Romain Coadic

► **To cite this version:**

Romain Coadic. Le rapport B/Ca des foraminifères : un proxy pour le cycle du carbone dans l'océan. Sciences de la Terre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112408 . tel-00920663

**HAL Id: tel-00920663**

**<https://theses.hal.science/tel-00920663>**

Submitted on 19 Dec 2013

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

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



## THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD XI**

Par

**Romain Coadic**

---

**LE RAPPORT B/Ca DES FORAMINIFERES : UN PROXY POUR  
LE CYCLE DU CARBONE DANS L'OCEAN.**

---

Soutenue le 18 décembre 2012 devant le jury composé de :

- |                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| - Mme Kazuyo Tachikawa | Rapporteur             |
| - Mme Laure Meynadier  | Rapporteur             |
| - M. Christophe Colin  | Examineur              |
| - M. Guy Munhoven      | Examineur              |
| - M. Franck BASSINOT   | Directeur de thèse     |
| - Mme Elisabeth Michel | Co-directrice de thèse |



*A ma famille*



## *Remerciements*

Et voilà, ce qui devait arriver est arrivé, c'est le terme de ce travail. J'ai tant de monde à remercier pour leur aide précieuse ou leur bonne humeur, voir les deux, que j'ai presque peur d'en oublier au passage.

Bien évidemment, je commence par ceux qui m'ont accompagné au cours de cette thèse : mon directeur de thèse Franck Bassinot et ma co-encadrante de thèse Elisabeth Michel.

Franck, tu as su me faire partager ton enthousiasme et ta passion pour le développement de nouveaux proxies en paléocéanographie. Merci pour ta gentillesse, ta disponibilité et ton soutien tout au long de ces trois années de thèse, et pour ta curiosité et ton sens de la pédagogie qui m'ont permis de poser un nouveau regard sur mon travail à chaque nouvelle discussion. Merci aussi pour ton sens du détail et de la formule, sans lequel nous n'en serions certainement pas là, et qui m'ont appris à mieux organiser mon travail et ma réflexion.

Elisabeth, je te remercie pour ta bonne humeur, ta patience et ta gentillesse tout au long de ces trois années. Merci également pour toutes ces discussions où tu as pris le temps de partager avec moi tes connaissances de l'océan austral et du cycle du carbone, entre autres. Et surtout, merci pour ton optimisme, ton soutien et tes conseils qui m'ont toujours poussé à aller de l'avant.

Le plus impressionnant avec vous deux, c'est que chaque fois que l'on pousse votre porte avec une question ou un dilemme, on ressort non seulement avec la réponse à cette question, mais empli de nouvelles informations et de nouvelles questions qui incitent à creuser, fouiller, décortiquer chaque problème, quitte à en soulever de nouveaux. Merci de votre confiance inébranlable et de votre investissement pendant cette thèse.

Je tiens également à remercier l'ensemble de l'équipe Paléocéan du LSCE pour son soutien, son aide et sa bonne humeur. Merci à Gulay Isguder pour ses coups de pouce lors de certains piquages de foraminifères, et pour m'avoir appris de son œil avisé l'identification de nombreuses espèces de foraminifères. Merci également à Hélène Rebaubier pour m'avoir transmis son savoir-faire du nettoyage des foraminifères, et son aide précieuse pour l'utilisation de l'ICP-AES. Un grand merci également à Nicolas Caillon, Fabien Dewilde et Ayche Orgun, tant pour leur bonne humeur que pour leur analyses isotopiques d'une qualité sans faille. Merci également au reste de l'équipe, pour toutes les choses (science ou non) que j'ai pu apprendre de vous au cours de nos discussions ou autour d'un repas.

Je me dois également de remercier Eric Douville et Louise Bordier de l'équipe Geotrac du LSCE. Eric, merci de l'intérêt que tu as porté à ce sujet de thèse, et de ton investissement tant dans le développement de la méthode que dans la réflexion sur nos résultats. Ton regard différent sur les choses m'a ouvert de nouvelles pistes de recherche que je m'appliquerai à explorer. Un grand merci à toi aussi, Louise, pour ton enthousiasme et l'aide incalculable que tu m'as offerte pour les mesures de B/Ca, sans laquelle les choses auraient été bien plus compliquées.

Je remercie également sincèrement Mervyn Greaves, du Godwyn Laboratory de Cambridge, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire afin d'affiner mes compétences techniques sur la mesure du B/Ca, et pour sa pertinence et le souci du détail dont il a fait preuve au cours de notre collaboration.

Je rends bien sûr hommage également à toutes celles et ceux du LSCE ou d'autres horizons, qui, au détour d'un couloir, à l'occasion d'un repas ou lors d'une mission, m'ont permis d'élargir ma vision des choses, du point de vue tant scientifique que culturel, social ou encore politique. Merci à tous les thésards, anciens et nouveaux, grâce auxquels se perpétuent la transmission des savoirs et des savoir-faire, et pour la bonne ambiance qui règne au troisième étage.

Enfin, merci à tout ceux qui, à l'ombre de la science, ont toujours été présent à mes côtés : mes amis (Nico, Benji, Morgane et tous les autres) pour leur bonne humeur, leur soutien, leurs encouragements... et leur sens de la fête qui est un véritable sas de décompression. Merci également à ma famille, pour son soutien sans faille depuis plus de vingt-six ans...



**La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.**  
**La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.**  
**Ici... Eh bien, qui sait ?**





# TABLES DES MATIERES

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>23</b>
<b>CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>27</b>
1. <i>Le cycle du carbone dans l'océan.....</i>	27
1.1. Le carbone inorganique dans l'eau de mer.....	28
1.2. Carbonate de calcium et saturation des carbonates.....	32
1.3. Sources et puits de carbone de l'océan.....	35
1.4. Compensation des carbonates.....	37
2. <i>Traceurs géochimiques dans les biocarbonates marins.....</i>	40
2.1. L'isotopie du carbone : $\delta^{13}\text{C}$ .....	40
2.2. L'isotopie de l'oxygène : $\delta^{18}\text{O}$ .....	42
2.3. Le paléothermomètre Mg/Ca.....	44
3. <i>Un nouveau traceur géochimique : le rapport B/Ca.....</i>	45
3.1. Le bore dans l'océan et dans les carbonates biogéniques.....	45
3.2. Le rapport B/Ca des foraminifères : un proxy pour le cycle du carbone dans l'océan.....	47
<b>CHAPITRE II : DEVELOPPEMENT DE LA MESURE DU B/CA AU LSCE .....</b>	<b>51</b>
<i>Introduction.....</i>	51
1. <i>L'analyse du B/Ca sur spectromètre de masse ICP-QMS.....</i>	52
1.1. Le B/Ca des foraminifères : de la difficulté de l'analyse.....	52
1.2. Principes de mesure et préparation de l'ICP-MS.....	53
1.3. Configuration finale de l'ICP-QMS et limite de détection.....	58
2. <i>Mesure du B/Ca : blancs, calibration, standards et traitement de données.....</i>	60
2.1. Blancs de mesure.....	60
2.2. Calibration en ratios, préparation de standards, reproductibilité.....	63
2.3. Traitement des données.....	66
3. <i>Préparation des échantillons et intercomparaison avec le Godwyn Laboratory (Cambridge University).....</i>	69
3.1. Protocole de nettoyage : description.....	69
3.2. Influence des différentes étapes de lavage.....	71
3.3. Intercomparaison avec le Godwin Laboratory de Cambridge.....	74
<b>CHAPITRE III : EFFET DE LA DISSOLUTION SUR LE B/CA DES FORAMINIFERES</b>	
<b>PLANCTONIQUES .....</b>	<b>79</b>
<i>Introduction.....</i>	79
A. PUBLICATION: "A CORE-TOP STUDY OF DISSOLUTION EFFECT ON B/CA IN <i>GLOBIGERINOIDES SACCULIFER</i> FROM THE TROPICAL ATLANTIC: POTENTIAL BIAS FOR PALEO-RECONSTRUCTION OF SEAWATER CARBONATE CHEMISTRY." .....	83
1. <i>Introduction.....</i>	84
2. <i>Material and methods.....</i>	86

2.1. Site locations and hydrographic settings.....	86
2.2. Age control and foraminifer selection.....	89
2.3. Cleaning method.....	90
2.4. B/Ca and Mg/Ca analyses.....	90
<b>3. Results.....</b>	<b>92</b>
3.1. Profile of Mg/Ca versus water depth.....	93
3.2. B/Ca versus water depth profile .....	94
<b>4. Discussion.....</b>	<b>96</b>
4.1 Dissolution along the Sierra Leone Rise depth transect .....	96
4.2. Effect of dissolution on <i>G. sacculifer</i> B/Ca and Mg/Ca .....	98
4.3. Impact of dissolution-induced changes of B/Ca and Mg/Ca on pH reconstruction using <i>G. sacculifer</i> ....	100
4.4. A potential dissolution correction approach for planktonic foraminifer B/Ca?.....	101
<b>5. Conclusion.....</b>	<b>102</b>
<b>B. ETABLISSEMENT D'UNE PROCEDURE POTENTIELLE DE CORRECTION DU B/Ca .....</b>	<b>103</b>
<b>CHAPITRE IV : DU B/CA DES FORAMINIFERES PLANCTONIQUES AU PH DES EAUX DE SURFACE .....</b>	<b>109</b>
<i>Introduction.....</i>	<i>109</i>
<b>A. CORE TOP CALIBRATION OF THE PARTITION COEFFICIENT <math>K_D</math> FOR BORON IN THE PLANKTONIC FORAMINIFER <i>G. RUBER</i> .....</b>	<b>113</b>
<i>Introduction.....</i>	<i>113</i>
<b>1. Material and methods.....</b>	<b>117</b>
1.1. Sample selection .....	117
1.2. Oxygen isotopic analyses .....	118
1.3. Mg/Ca and B/Ca analyses.....	118
1.4. Temperature estimates .....	119
1.5. Hydrographic data.....	121
<b>2. Results.....</b>	<b>121</b>
2.1. Temperature and $K_D$ .....	122
2.2. Seawater carbonate ion $[CO_3^{2-}]$ and $K_D$ .....	123
<b>3. Discussion.....</b>	<b>124</b>
3.1 Comparison of our Atlantic data with other published core-top planktonic B/Ca .....	124
3.2 Why do the Indo-Pacific $K_D$ depart from the Atlantic data? .....	125
3.3. Core-top, culture and downcore calibrations .....	130
<b>4. Conclusion.....</b>	<b>132</b>
<b>B. RECONSTRUCTION DU PH DES EAUX DE SURFACE AU COURS DE LA DERNIERE DEGLACIATION : APPLICATION A L'ETUDE DE LA CAROTTE MD79-257 (CANAL DU MOZAMBIQUE). .....</b>	<b>133</b>
<i>Introduction.....</i>	<i>133</i>
<b>1. Localisation de la carotte MD 79 257 et méthodologie.....</b>	<b>134</b>
<b>2. Résultats .....</b>	<b>136</b>

2.1. Compositions isotopiques du carbone et de l'oxygène.....	136
2.2. Données de B/Ca et Mg/Ca obtenues sur <i>G. ruber</i> dans la carotte MD79-257 .....	136
<b>3. Discussion.....</b>	<b>137</b>
3.1. Les différentes étapes de la reconstruction du paléo-pH des eaux de surface à partir du B/Ca mesuré sur foraminifères planctoniques.....	137
3.2. Reconstruction du paléo-pH au site MD 79-257 : impact de la calibration du paramètre $K_D$ .....	141
3.3. Effet de la température sur les paléo-pH reconstruits .....	142
3.4. Température, salinité, alcalinité, coefficient de partition : quelles valeurs pour quels paléo-pH? .....	143
3.5. Paleo-pH et $pCO_2$ .....	147
<b>CHAPITRE V : RECONSTRUCTION DE LA VARIATION DE LA CONCENTRATION <math>[CO_3^{2-}]</math> DES EAUX PROFONDES DU PACIFIQUE EST TROPICAL AU COURS DE DEUX DEGLACIATIONS DU PLEISTOCENE SUPERIEUR : TRANSITIONS MIS 12/11 ET MIS 16/15 .....</b>	<b>151</b>
<i>Introduction.....</i>	<i>151</i>
DEEP TROPICAL PACIFIC CARBONATE PRESERVATION CHANGES OVER GLACIAL-INTERGLACIAL TRANSITIONS MIS 12/11 AND MIS 16/15 .....	155
1. <i>Introduction.....</i>	155
2. <i>Material and methods.....</i>	158
2.1. Oceanographic settings and presentation of ODP 849 site.....	158
2.2. Oxygen and carbon isotope measurements.....	160
2.3. The B/Ca ratio of benthic foraminifer shells.....	160
2.4. Sedimentological proxies of dissolution .....	161
3. <i>Results.....</i>	163
3.1. Oxygen and carbon isotopes .....	163
3.2. B/Ca results .....	164
3.3. Results for the qualitative preservation/dissolution proxies .....	165
4. <i>Discussion.....</i>	168
4.1. Comparison of sedimentological preservation records with benthic B/Ca across MIS 12/11 and MIS 16/15: what do these proxies actually record?.....	168
4.2. Age model for core ODP 849 .....	170
4.3. Comparison of ODP 849 termination V and VII record with last deglaciation record.....	170
4.4. Quantification of $CO_3^{2-}$ at terminations VII and V, comparison with the last deglaciation: conversion of the B/Ca signal to bottom water $\Delta CO_3^{2-}$ and $[CO_3^{2-}]$ .....	174
<i>Conclusions.....</i>	<i>177</i>
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>179</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>187</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>201</b>

## Listes des figures

**Figure 1 :** Echelle des temps géologiques jusqu'à 3 millions d'années, enregistrement du  $\delta^{18}\text{O}$  de foraminifères benthiques de la carotte ODP 849 (Mix et al., 1995), et  $\text{pCO}_2$  mesuré sur les carottes de glace EPICA Dome C (Lüthi et al., 2008).....24

**Figure 2 :** Cycle du carbone actuel. Les chiffres entre crochets représentent les budgets en carbone (en pétagrammes de carbone, PgC, ou gigatonnes de carbone, GtC) ; les flèches représentent les flux de carbone entre les différents compartiments (GtC/an). En noir : stocks et flux préindustriels, en rouge : perturbations anthropiques. Diagramme de Sabine (2006), adapté de Sabine et al. (2004a).....28

**Figure 3 :** Deux systèmes représentés sur la même figure, en fonction du pH: (i) les proportions relatives des ions bicarbonates et des ions carbonates (courbes rouges et bleus) et (ii) les proportions relatives de l'acide borique et des ions borates (courbes noires) ; tracées pour  $\text{DIC}=2000 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ ,  $S=35.9 \text{ psu}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{BT}=416 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ . Le rectangle grisé indique la gamme de variation de pH de l'eau de mer actuelle.....31

**Figure 4 :** Exemples de producteurs de carbonate de calcium de l'océan. Tests de foraminifères (gauche) et coccolites (droite).....32

**Figure 5 :** Schéma illustrant les différents états de saturation de l'océan. L'horizon de saturation de la calcite (CSH) est atteint lorsque  $\Omega=1$ . Quand le pourcentage de  $\text{CaCO}_3$  atteint 20%, on a atteint la profondeur de compensation des carbonates (CCD) sédimentaire, tandis que la snowline représente la profondeur de compensation géochimique (GCD) où plus aucun  $\text{CaCO}_3$  ne se dépose. La lysocline chimique, qui correspond à une augmentation du taux de dissolution, est atteinte lorsque  $\Omega=0.8$ . Schéma de Bostock et al. (2011). .....34

**Figure 6 :** Image satellite SEAWIFS montrant l'abondance moyenne sur la période 1998-2006 des organismes photo-autotrophes marins dans l'océan, abondance indicatrice de la production primaire potentielle (données disponibles sur <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/SeaWiFS/>).....35

**Figure 7 :** Schéma de circulation océanique globale. Ce schéma met en évidence les grandes branches de circulation qui régissent actuellement l'océan, avec en rouge et jaune les courants de surface chauds et froids, respectivement, associés à la boucle de circulation profonde, en bleu les courants profonds et en vert les courants à profondeur intermédiaire. On note le Gulf Stream et la dérive Nord-Atlantique, courants de surface de l'Atlantique Nord, qui donne naissance à la plongée des eaux profondes dans les mers nordiques et du Labrador, ainsi que le courant circumpolaire Antarctique, autre source des eaux profondes. (Marshall and Speer, 2012).....36

**Figure 8 :** Estimation des flux de  $\text{CO}_2$  entre océan et atmosphère (Takahashi et al., 2002). Les zones d'upwelling sont caractérisées par des flux positifs et sont donc des sources de carbone (divergences équatoriales), tandis que la plongée des eaux profondes dans l'Atlantique Nord se caractérise par un fort flux négatif et est donc un puits de carbone. ....37

**Figure 9 :** Schéma récapitulatif des flux de carbone organique (\*OC) et inorganique (\*IC), dissous (D\*C) et particulaire (P\*C) dans l'océan. Les flux sont en GtC/an, les réservoirs entre crochets en GtC et représente le

cycle préindustriel du carbone (flux anthropique non comptés). Le carbone particulaire ( $\text{CaCO}_3$ ) conduit à un export de carbone de  $\sim 0.4 \text{ GtC/an}$ , concentré sur les marges continentales. Schéma de Sabine (2006), adapté de Sabine et al. (2004a).....38

**Figure 10 :** Distribution globale des sédiments types sur les fonds océaniques (Thurman and Trujillo, 2002). 40

**Figure 11 :** Schéma simplifié des mécanismes contrôlant le  $\delta^{13}\text{C}$  du carbone inorganique dissous dans l'océan : processus biologiques (photosynthèse et respiration), circulation océanique, échanges océan-atmosphère et océan biosphère terrestre.....41

**Figure 12 :** Fractionnements isotopiques de l'oxygène dans le cycle hydrologique.....43

**Figure 13 :** Evolution du rapport Mg/Ca de la calcite de différentes espèces de foraminifères en fonction de la température de calcification (Anand et al., 2003).....44

**Figure 14 :** Compositions isotopiques du bore dans les espèces acide borique et ion borate en fonction du pH (Kakihana et al., 1977). Le rectangle grisé indique les compositions isotopiques du bore rencontrées dans les carbonates marins actuels (Hemming and Hanson, 1992).....46

**Figure 15 :** Calibration empirique de Yu et Elderfield (2007) mettant en évidence la relation linéaire liant le rapport B/Ca de l'espèce *Cibicidoides wuellerstorfi* et la saturation en ions carbonates des eaux de fond. La droite noire représente la régression linéaire obtenue sur l'ensemble des données ( $\text{B/Ca} = 1.14 \times \Delta\text{CO}_3^{2-} + 177.1$ ). 48

**Figure 16 :** Fonctionnement d'un spectromètre de masse à source plasma ICP-QMS. A-D : introduction de l'échantillon (respectivement tube, pompe péristaltique, nébuliseur, chambre) ; E : torche à plasma ; F : bobine ; G et H : cônes (sampler et skimmer, respectivement) ; I : lentilles ; J : quadropole et K : détecteur.....53

**Figure 17 :** Evolution du signal de calcium (en coup par seconde, cps) au cours d'une phase d'encrassement des cônes. De 11h31 à 11h38, les données ne sont pas présentées car aberrantes, à la suite d'un désamorçage de l'appareil de mesure.....55

**Figure 18 :** Evolution du signal de lithium au cours de la phase d'encrassement (cps). De 11h31 à 11h38, les données ne sont pas présentées car aberrantes, à la suite d'un désamorçage de l'appareil de mesure.....55

**Figure 19 :** Capture d'écran du logiciel Thermo Plasmalab pendant le rinçage d'une solution à 10 ppb de bore mesurée pendant 10 runs. La courbe montre l'évolution de la concentration en bore (approximativement 10000 cps par unité verticale, soit environ 7000 cps en fin de rinçage) en fonction du temps de rinçage (seconde). .....57

**Figure 20 :** Nombre moyen de coups par seconde dans une solution de  $\text{HNO}_3$  0.1N (soit le blanc) en fonction de la chambre de nébulisation utilisée, toutes autres conditions égales. Les illustrations montrent la forme, et donc le fonctionnement, de ces différentes chambres de nébulisation (la photo de chambre à bille d'impact montrée ici est celle d'une chambre en verre borosilicaté, afin de pouvoir montrer la bille d'impact).

**Figure 21 :** Evolution des blancs d'acide  $\text{HNO}_3$  0,1N au cours des années 2010/2012, en nombre de coups par seconde sur la masse de  $^{11}\text{B}$ . Les carrés rouges représentent la valeur moyenne des blancs par session de mesure, les croix noires sont les valeurs maximales et minimales rencontrées lors d'une séance d'analyse. Les jours et mois ont été modifiés pour plus de lisibilité (années inchangées). .....62

**Figure 22 :** Exemples de courbes de calibrations obtenues au cours d'une session de mesures à l'aide des solutions de calibration en ratio. Ratio « réel » indique le ratio élémentaire que nous avons calculé lors de la préparation par pesée des solutions d'étalonnage à partir de solutions élémentaires du commerce.....64

**Figure 23 :** Evolution du rapport B/Ca du standard Jct-1 en fonction du temps au cours de la durée de la thèse (échelle horizontale arbitraire), et selon la méthode de calibration employée. Les premiers résultats obtenus (comprises entre 0 et 20 sur l'axe horizontal, et représentant la période de Novembre 2009 à fin 2010) montrent une grande dispersion due à l'imperfection des protocoles de nettoyage et d'analyse à cette période. 66

**Figure 24 :** Evolution du nombre de coup par seconde des blancs sur les éléments lithium et bore au cours d'une session de mesure. Le coefficient de corrélation, dans le cas du bore, est faible essentiellement en raison de la faible pente.....67

**Figure 25 :** Illustration de l'effet du traitement de données sur un échantillon fictif avec un B/Ca équivalent à celui du standard Jct-1, mesuré 9 fois au cours d'une session de mesure, en supposant une dérive constante jusqu'à -10% affectant blancs et échantillon. La soustraction du blanc aux données brutes (droite aux pointillés fins) diminue la valeur des données mesurées (droite pointillée), puis la correction de dérive avec le standard Jcp-1 permet de compenser la dérive machine pour obtenir des valeurs stables (droite bleue). Enfin, le standard Jct-1 permet de ramener les valeurs par rapport à la valeur de standard internationalement calibré (droite rouge). .....68

**Figure 26 :** A gauche et au centre, moyennes des rapports B/Ca mesurés sur l'espèce *G. ruber* (white) dans deux sommets de carotte provenant de l'océan Atlantique (INMD 48 BX-1) et de l'océan Indien (MD 00 2359). A droite, B/Ca mesuré sur l'espèce *G. ruber* (red) dans le sommet de carotte INMD 48 BX-1. Les barres représentent la valeur moyenne sur 5 répliques, les barres d'erreurs représentent l'écart type entre ces 5 répliques. En bleu, avec étape oxydative, en rouge, sans étape oxydative.....72

**Figure 27 :** Schéma explicatif du test de pollution volontaire. Les cas marqués avec un « ' » indiquent les tubes d'où tout le liquide a été retiré, tandis que pour les autres cas de l'ordre de 10 à 20  $\mu\text{l}$  de solution ont été laissés dans le fond des micro-tubes (comme cela est généralement fait dans la phase de nettoyage réelle des foraminifères, pour éviter que les fragments ne soient pipetés avec la solution, à la fin des étapes de nettoyage). 73

**Figure 28 :** Rapport B/Ca mesuré après le test de pollution volontaire sur la poudre du cristal de spath...74

**Figure 29 :** Valeurs de B/Ca mesuré pour l'espèce *G. sacculifer* sur un transect de profondeur de la Sierra Leone Rise (voir Chapitre III pour détails), en fonction de la profondeur. En bleu, les valeurs mesurées au LSCE, en rouge plein les valeurs mesurées à Cambridge, en rouge ouvert les mesures de Cambridge corrigée de l'offset enregistré par Allen et al., 2012 ( $B/Ca_{\text{Rutgers}} = 1.085 \times B/Ca_{\text{Cambridge}} - 1.09$ ). Les barres d'erreur, reportées uniquement sur les données de Cambridge corrigées, correspondent à l'erreur maximale entre l'écart type des répliques et une erreur analytique de 3.5%. .....77

**Figure 30 :** A gauche : Multicorer présent sur le R/V Knorr : les tubes s'enfoncent lentement dans le sédiment une fois le carottier posé au fond. A droite : profondeurs des sept stations de prélèvement sur le transect de profondeur de la Sierra Leone Rise .....80

**Figure 31 :** Profil de  $[CO_3^{2-}]$  et silicates dans la région de la Sierra Leone Rise. La ligne pointillée représente la concentration en ions carbonates à saturation pour la calcite ( $[CO_3^{2-}]_{sat}$ ), le croisement avec la série de données rouges à ~4500m correspond au passage de l'horizon de saturation. ....81

**Figure 32 :** Location of sites on the Sierra Leone Rise (this study) and ODP Sites from the Ceara Rise (Seki et al., 2010). 86

**Figure 33 :** Surface water mean annual temperature and salinity over the Sierra Leone Rise obtained with the World Ocean Atlas 2009 (Boyer et al., 2009), and surface water carbonate ion concentration calculated from the GLODAP data set (Key et al., 2004). Temperatures and salinities are from the World Ocean Atlas and represent a climatic average over past decades. Carbonate ion concentrations are calculated from the GLODAP data set following equilibrium constants preconized by Dickson et al., 2007. As shown in the figure, only few, ponctual data points are available. A mean value calculated for the Sierra Leone Rise area (18°W to 27°W, 3°N to 11°N) give a mean  $[CO_3^{2-}]$  of  $289 \pm 4 \mu\text{mol/kg}$  ( $1\sigma$ ) .....87

**Figure 34 :** Water depth (m) versus  $\Delta CO_3^{2-}$  ( $\mu\text{mol.kg}_{sw}^{-1}$ ) in the vicinity of the Sierra Leone Rise estimated from the GLODAP data set (Sabine et al., 2005). Figure inset represents the  $\Delta CO_3^{2-}$  trend change between 2500 and 5000 m of water depth, red circles represent the station depths. ....88

**Figure 35 :** Mg/Ca ratio ( $\text{mmol.mol}^{-1}$ ) profiles of *G. sacculifer* versus water depth (m). Mg/Ca values obtained at the Godwin laboratory (Red squares) and at LSCE (Blue diamonds). Error bars represent the larger of the standard deviation of the replicates and standard reproducibility (1.5%). For more readability, Godwin's stations have been deepened by 50 m. Lines represent two possible trends for the data sets. On the right axis temperature calculated from Mg/Ca *G. sacculifer* values. ....93

**Figure 36 :** B/Ca ( $\mu\text{mol.mol}^{-1}$ ) profiles of *G. sacculifer* versus water depth (m): B/Ca values obtained at the Godwin laboratory (Red squares), and at LSCE (Blue diamonds). Error bars represent the maximum between the standard deviation of the replicates and the standard reproducibility (3.5%). For more readability, Godwin's stations have been deepened by 50 m. Blue and red lines represent the possible trends for different sets of results. 95

**Figure 37 :** Dissolution proxies versus water depth (m): Relative amount of fraction  $>150 \mu\text{m}$  (% dry weight) (Top, blue squares), shell weight ( $\mu\text{g}$ ) of *G. sacculifer* from our samples (middle, red diamonds) and full width at half maximum (FWMH,  $^\circ 2\theta$ ) of the calcite peak (bottom, green triangle). ....97

**Figure 38 :** *G. sacculifer* B/Ca versus water depth measured by Seki et al. (2010), on a depth transect of five ODP sites of the Ceara Rise (west equatorial Atlantic ocean). Errors bars are  $\pm 4 \mu\text{mol/mol}$ . ....98

**Figure 39 :** Comparison of the B/Ca profiles obtained on the two different depth transects ((i) Sierra Leone Rise: blue diamonds for LSCE's data and red squares for Godwin Laboratory's data; and (ii) Ceara Rise: green triangle). In order to compare the B/Ca evolutions, B/Ca values are plotted versus  $\Delta CO_3^{2-}$  estimated with  $CO_2\text{calc}$  software using GLODAP nearby sites. For more readability,  $\Delta CO_3^{2-}$  values for Godwin laboratory data were increased by  $1 \mu\text{mol/kg}$ . ....99



**Figure 40 :** Variations of  $[B(OH)_4^-/HCO_3^-]$  with seawater pH assuming constant DIC ( $2000 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ ), salinity (35.9 psu) and  $[B]_{\text{tot}}$  ( $434 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ ), but with differing temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ). ..... 101

**Figure 41 :** Rapport B/Ca en fonction de la saturation en ion carbonate. Les carrés rouges représentent les données issues de la Sierra Leone Rise, les losanges bleus proviennent de la calibration de Yu et Elderfield, 2007. Les droites représentent les régressions linéaires de ces deux séries de données. .... 105

**Figure 42 :** Perte relative de B/Ca par rapport à la station A en fonction de la saturation  $\Omega$  pour les stations de SLR et régression de type exponentielle. .... 106

**Figure 43 :** Mesures de B/Ca et de Mg/Ca corrigée de l'effet de la dissolution en fonction de la profondeur. Les barres d'erreurs représentent l'écart type entre les différentes répliques de chaque station. Les lignes pointillés montrent l'écart type obtenu pour les valeurs corrigées. .... 107

**Figure 44 :** Evolution du rapport  $[B(OH)_4^- / HCO_3^-]$  en fonction du pH et de la température dans la gamme de variation de pH des eaux de surface à l'actuel. .... 110

**Figure 45 :** Lois empiriques d'évolution du  $K_D$  en fonction de la température pour l'espèce de foraminifère planctonique *G. ruber* selon les calibrations établies par Foster (2008) (sommets de carottes) et Tripathi et al. (2009) (calibration « downcore »). Cette figure montre clairement tant des évolutions que des valeurs absolues très différentes du  $K_D$  selon la calibration choisie. .... 111

**Figure 46 :** Foraminiferal B/Ca versus seawater  $[B(OH)_4^- / HCO_3^-]$  (i) *G. bulloides* and *G. inflata* were picked from core tops, mostly from the Northern Atlantic ocean, with the exception of two sites located in the Southern Atlantic (ODP 1088) and the Southern Pacific (CHAT 16K) (from Yu et al., 2007). For these core top data, the seawater  $[B(OH)_4^-/HCO_3^-]$  was estimated from the GLODAP database. (ii) *G. ruber* were picked along ODP site 668, across MIS1-5 and MIS9-11 climatic cycles. For these data,  $[B(OH)_4^- / HCO_3^-]$  values were estimated from past pH reconstruction derived independently from *G. sacculifer*  $\delta^{11}\text{B}$ , and SST derived from Mg/Ca, together with alkalinity and total boron in seawater estimated from salinity reconstruction. 114

**Figure 47 :** Variations of  $K_D$  with temperature for three planktonic foraminifer species (Yu et al., 2007). Error bars for core top samples of *G. bulloides* and *G. inflata* are estimated assuming habitat depths of 30–70 m and 250–350 m, respectively. Data were fitted to an exponential model because linear regressions would imply zero  $K_D$  at a range of temperatures. .... 115

**Figure 48 :** Core locations (black dots). Sea surface temperatures and salinities are taken from the World Ocean Atlas (2009) ..... 117

**Figure 49 :** Mg/Ca-based temperature as a function of isotopic temperature for *G. ruber* picked in our core top samples. Dashed line represents a 1:1 relationship; solid line is the linear regression of the data ( $R^2=0.87$ ). 120

**Figure 50 :** Partition coefficients  $K_D$  as a function of calcification temperature. Black line represents the linear regression estimated using Atlantic core-tops data alone ( $K_D=-0.0302T+2.4268$ ;  $R^2= 0.69$ ) ..... 122

**Figure 51 :** Partition coefficients  $K_D$  as a function of surface water carbonate ion concentration, estimated with the GLODAP data set. Black line represents the linear regression obtained for Atlantic core-tops data alone. 123

**Figure 52 :** Temperature and carbonate ion values for core-top sites studied by Foster (2008) and Yu et al. (2007), plotted with modern oceanographic data from the upper 100m of the water column. Because temperature and  $\text{CO}_3^{2-}$  concentrations are strongly related at sites used by Yu et al. (2007), this clearly..... 124

**Figure 52 :** creates uncertainty regarding the respective role of temperature versus carbonate ion on the control of B/Ca in planktonic foraminifera. .... 124

**Figure 53 :** Evolution of carbonate ion concentration and salinity as a function of temperature at 20m of water depth in the north Atlantic. Grey diamonds indicates the GLODAP data, red squares underlines the GLODAP data at our core sites (including the warmest core, CHO 288-54 of the Caribbean Sea)..... 125

**Figure 54 :** Zoom on the locations of some of the Indo-Pacific cores (red dots). Blue dots indicate the GLODAP stations nearby the core sites. Left and middle panels: MD 79 255 (Mozambique channel, left panel) and ERDC 92 BX (Ontong Java Plateau, West Pacific, right panel). These two examples are typical of core sites for which there is no GLODAP data available within at least 5°. Right panel: locations of MD 98 2165, MD 00 2358 and MD 00 2359 (Indonesia), and GLODAP stations. This panel illustrates the difficulty to accurately evaluate carbon system parameters for cores in small areas, for which *G. ruber* B/Ca differences are observed, but are all referred to the same estimated  $[\text{B}(\text{OH})_4^- / \text{HCO}_3^-]$ . Note also that not all the GLODAP stations provide information on the carbon system in seawater (alkalinity and DIC), causing another restriction on  $[\text{B}(\text{OH})_4^- / \text{HCO}_3^-]$  evaluation. .... 126

**Figure 55 :** Partition coefficients  $K_D$  as a function of salinity. Black line represents the linear regression of the whole data set. .... 128

**Figure 56 :** Plot of *G. ruber*  $K_D$  versus its normalized shell weight (in  $\mu\text{g}$ ). .... 130

**Figure 57 :** Evolution de la  $\text{pCO}_2$  atmosphérique (Monnin et al., 2001) et du  $\delta^{18}\text{O}$  mesuré sur l'espèce *G. ruber* dans la carotte MD79-257 (Canal du Mozambique, cette étude) au cours de la dernière déglaciation. La  $\text{pCO}_2$  montre une augmentation à partir de 18ka, simultanée à l'augmentation du niveau marin ( $\delta^{18}\text{O}$ ). La  $\text{pCO}_2$  décrit ensuite un plateau de 14.5 à 12.5 ka, avant de ré-augmenter jusqu'à sa valeur préindustrielle de ~270ppm. 134

**Figure 58 :** Localisation de la carotte MD 79 257. Les températures et salinités des eaux de surface sont des moyennes pluriannuelles issues du World Ocean Atlas (2009)..... 134

**Figure 59 :** Modèle d'âge de la carotte MD 79 257 (âges calendaires ; BP). Les datations  $^{14}\text{C}$  postérieures à -8 ka ne sont pas présentées en raison de la présence d'une turbidite au sommet de la carotte, entre 115 et 225 cm. Nous ne montrerons aucune donnée postérieure à 8 ka dans l'ensemble des enregistrements ci-après. 135

**Figure 60 :** Variations des compositions isotopiques de l'oxygène et du carbone de l'espèce *G. ruber* sur la carotte MD 79 257, au cours de la dernière déglaciation..... 136

**Figure 61 :** Evolution du Mg/Ca et du B/Ca au cours de la dernière transition glaciaire-interglaciaire. Les barres d'erreur représentent la reproductivité des standards (1.5% pour Mg/Ca et 3.5% pour B/Ca). .... 137

**Figure 62 :** Schéma récapitulatif des étapes nécessaires à l'obtention du pH à partir des mesures de B/Ca, Mg/Ca et  $\delta^{18}O$ , avec mise en évidence du rôle clé joué par les reconstructions de température et de salinité sur le calcul du pH. .... 138

**Figure 63 :** Relation locale entre salinité et alcalinité des eaux de surface autour du canal du Mozambique, obtenue à partir de la base de données GLODAP (Key et al., 2004). .... 139

**Figure 64 :** Variations de la température et la salinité au cours de la dernière déglaciation, corrigées (bleu) ou non corrigées (rouge) de l'effet de la salinité sur le Mg/Ca (correction effectuée en suivant la procédure proposée par Mathien-Blard et Bassinot, 2009). .... 140

**Figure 65 :** Reconstructions du paléo-pH au cours de la dernière déglaciation, en fonction de la calibration de  $K_D$  utilisée. En rouge, avec la calibration de  $K_D$  de Tripathi et al. (2009), en bleu la calibration de Foster (2008). 142

**Figure 66 :** Paleo-pH reconstruits en fonction de la température ( $^{\circ}C$ ) et de la calibration de  $K_D$  utilisée. Graphe de gauche : La calibration de Tripathi (2009) montre des pH ayant une très forte dépendance à la température, tandis que (graphe de droite) celle de Foster (2008) ne montre aucun lien entre les deux paramètres. 143

**Figure 67 :** Evolution du pH au cours de la transition glaciaire-Holocène sur la carotte MD 79-257, en fonction (i) du  $K_D$  utilisé : celui de Foster, dépendant de la température (à gauche), et celui du sommet de carotte voisin MD 79-255, conservé à une valeur constante (à droite) ; et (ii) en faisant varier ou non un ou plusieurs paramètres utilisés lors de la reconstruction du paléo-pH, i.e. température, salinité ou alcalinité. La légende présente sur la figure indique le cas échéant quel(s) paramètre(s) évolue(nt), cette évolution étant conditionnée par les mesures de Mg/Ca et  $\delta^{18}O$ . L'échelle de pH est la même pour les deux  $K_D$  utilisés lors de ces tests. 144

**Figure 68 :** Evolution supposée du pH en cas d'équilibre océan atmosphère au niveau du site MD79-257 (bleu) et composante principale des reconstructions de paleo-pH à partir du B/Ca en utilisant plusieurs valeurs de  $K_D$  (rouge). .... 148

**Figure 69 :** Evolution des concentrations atmosphériques de méthane et de  $CO_2$ , ainsi que différences de température par rapport à la moyenne des derniers 1000 ans (calculées à partir du  $\delta D$ ) au cours des ..... 152

**Figure 69 :** derniers 800 ka, obtenues à EPICA Dome C. Données de  $CO_2$  de Monnin et al. (2001), Petit et al. (1999), Siegenthaler et al. (2005), Luethi et al. (2008) ; données de  $CH_4$  de Loulergue et al. (2008) ; données de température de Jouzel et al. (2007) ..... 152

**Figure 70 :** Photos d'un test de foraminifère benthique de l'espèce *Cibicides wuellerstorfi*. Disponible à : <http://www.foraminifera.eu/cibicides.php> ..... 153

**Figure 71 :** Rapport B/Ca en fonction de la saturation en ion carbonate vis-à-vis de la calcite,  $\Delta CO_3^{2-}$ , pour les deux espèces de foraminifères *C. wuellerstorfi*, *C. kullenbergi* et pour les espèces regroupées sous *Uvigerina* spp.. Les droites sont les régressions linéaires des données. Modifié d'après Yu et Elderfield (2007). .... 154

**Figure 72 :** Composite concentration of  $CO_2$  for the upper Pleistocene record in Vostok and Epica Dome C ice cores (Lüthi et al., 2008) (upper curve, red) and benthic oxygen isotopic composition from the LR04 benthic

stack (Lisiecki and Raymo, 2005) (lower curve, blue). Light, vertical gray bars are centered on the MIS 12/11 and MIS 16/15 transitions, respectively..... 157

**Figure 73 :** Locations of cores discussed in this study..... 158

**Figure 74 :** Sea surface temperature (°C) and phosphate concentration (μmol/kg) in the area of Site ODP 849, and salinity (‰) along a North-South east Pacific transect. Red line indicates the section investigated, black diamonds indicate the depth and position of Site ODP 849. Data are from World Ocean Atlas 2009 (Boyer et al., 2009)..... 159

**Figure 75 :** Oxygen isotopic composition  $\delta^{18}O$  and carbon isotopic composition  $\delta^{13}C$  of the benthic species *Cibicoides* spp. over the transitions MIS 16/15 (right panels) and MIS 12/11 (left panels). The depth-scale is the corrected composite depth (see text for details). Light gray symbols represent the data, whereas solid lines (blue and red) are three-point moving average curves. Light gray vertical dashed rectangles indicate the glacial maximum and interglacial periods, based on  $\delta^{18}O$  record ..... 164

**Figure 76 :** B/Ca (μmol/mol) of the species *C. wuellerstorfi*, in μmol/mol, over the two transitions MIS 16/15 (right hand side, 70 data points) and MIS 12/11 (left hand-side, 23 data points). Light gray symbols and lines represent the measured data, whereas the blue solid lines represent the three-point moving average curves. Light gray Vertical dashed rectangles indicate the  $\delta^{18}O$  stratigraphic control of the maximum glacial and interglacial periods (See figure 75 for explanation)..... 165

**Figure 77 :** Left panel: transition MIS 12/11; right panel: transition MIS 16/15. (a and b) percentage of foraminifers fragmentation (reversed scale); (c and d) percentage of the fraction >150 μm (light gray data, solid line 3 points moving average); (e and f) percentage of CaCO<sub>3</sub>; (g and h) average mass of *N. dutertrei* (μg) in the 355-400 size fraction. Vertical dashed rectangles represent the  $\delta^{18}O$  stratigraphic control of the maximum glacial and interglacial periods. Light yellow bars highlight the positions of the preservation peaks and the smaller plateau in the records..... 166

**Figure 78 :** Principal component analysis of the four qualitative proxies used in this study for the transitions MIS 16/15 (right panel) and MIS 12/11 (left panel). Y-axis is arbitrary but makes it possible to compare the two transitions, with high values corresponding to high preservation levels. Vertical dashed rectangles represent the  $\delta^{18}O$  stratigraphic control of the maximum glacial and interglacial periods. Light yellow bars indicate the positions of the preservation peaks, as well as the small plateau recorded for MIS16/15. 167

**Figure 79 :** Comparison of the evolution of *C. wuellerstorfi* B/Ca (blue, left-hand scale) and First Principal Component calculated from the PCA of sedimentological, carbonate preservation proxies (red, right-hand arbitrary scale). Vertical dashed rectangles represent the  $\delta^{18}O$  stratigraphic control of the maximum glacial and interglacial periods..... 169

**Figure 80 :** Evolution of (from bottom to top): benthic  $\delta^{18}O$  (‰), benthic  $\delta^{13}C$  (‰), B/Ca (μmol/mol), planktic  $\delta^{13}C$  (‰) and atmospheric pCO<sub>2</sub> (ppmv) across the terminations I, V and VII. Vertical rectangles indicate the correlations made between sharp increases of pCO<sub>2</sub> and rapid decreases of planktic  $\delta^{13}C$  to link the other proxies to the atmospheric record for transition V and VII. For transition I,..... 171

**Figure 80 :** the records are presented with their own age scale and vertical rectangles highlight the rapid atmospheric CO<sub>2</sub> increase. .... 171

**Figure 81 :** *B/Ca of *C. wuellerstorfi* as a function of seawater  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ . The black line represents the regression equation obtained by Yu and Elderfield (2007):  $B/Ca = 1.14 \Delta\text{CO}_3^{2-} + 177.1$  ( $R^2=0.86$ ). The green and red lines are linear regressions obtained using the Indo-Pacific and Atlantic samples, respectively. The linear regression equation for the Indo-Pacific:  $B/Ca = 1.54 (\pm 0.13) \Delta\text{CO}_3^{2-} + 177.4 (\pm 2)$  ( $R^2=0.73$ ,  $n=55$ ); and for the Atlantic:  $B/Ca = 0.80 (\pm 0.07) \Delta\text{CO}_3^{2-} + 187.2 \pm (3)$  ( $R^2=0.61$ ,  $n=91$ ). ..... 175*

*In this paper, in order to estimate the impact of calibration on the final estimation of bottom water  $[\text{CO}_3^{2-}]$  during the MIS 12/11 and MIS 16/15 transitions, we used both (i) Yu and Elderfield (2007)'s global calibration and (ii) the more specific calibration curve obtained by keeping only the Indo-Pacific samples (figure 81). The two calibrations show significantly different slope coefficients..... 176*

**Figure 82 :** *Variations of bottom water carbonate ions across MIS12/11 (left panel) and MIS16/15 (right panel). For each graph, two scales are given:  $[\Delta\text{CO}_3^{2-}]$  (left Y-axis) and  $[\text{CO}_3^{2-}]$  (right Y-axis). In red are displayed the results obtained using our Indo-Pacific calibration, and in blue are displayed the results obtained with Yu and Elderfield (2007)'s original calibration. .... 176*

## Liste des tables

**Table 1 :** *Illustration de l'effet mémoire du bore dans l'ICP-QMS lors d'une mesure d'un standard J Cp-1. L'exclusion des premiers runs (en jaune), qui possèdent des valeurs plus faibles que les suivants, permet d'augmenter la reproductibilité de la mesure (% de déviation standard relative, en rouge). Cette table montre également que parmi les éléments présentés, seul le bore possède cet effet mémoire, ainsi qu'un comportement différents des deux isotopes du bore. En raison de sa plus grande abondance (qui implique un plus grand nombre de coup sur cette masse), c'est l'isotope  $^{11}\text{B}$  qui a été retenu pour la mesure du B/Ca. .... 56*

**Table 2 :** *paramétrage de l'ICP-QMS et paramètres d'acquisition de données. La RSD est donné sur le taux moyen de comptage par élément..... 58*

**Table 3 :** *Valeurs des concentrations élémentaires (haut), des ratios X/Ca (bas, gauche) et des concentrations en calcium (bas, droite) des 3 sets de solutions de calibration utilisés pour la mesure du B/Ca sur ICP-QMS. Seuls quelques éléments sont représentés pour la calibration en concentration. Les croix représentent les concentrations non utilisées pour B et U en raison de leur effet mémoire. Les concentrations sont calculées en fonction des dilutions subies par les solutions mères. Les ratios sont calculés à partir du poids des solutions mères de Li, B, Mg et Ca. .... 64*

**Table 4 :** *Evolution de la dérive pour différents éléments au cours d'une session d'analyse. Les valeurs sont données en pourcentage par rapport au premier J Cp-1 (100%). Comme on peut le constater, la dérive n'est pas la même pour tout les éléments, les éléments légers semblant la subir plus fortement..... 67*

**Table 5 :** *Différences majeures existant entre le LSCE et le Godwyn Laboratory pour l'analyse du B/Ca. .... 75*

**Table 6 :** *Mesures de B/Ca de plusieurs échantillons effectuées en répliques aux Laboratoires de Cambridge et au LSCE. Ces mesures mettent en évidence dans le cas des foraminifères planctoniques un offset entre les jeux de données, qui n'est pas enregistré par les répliques de foraminifères benthiques. .... 76*

**Table 7:** Location and depth (m) of sampling sites. The carbonate ion composition of bottom waters ( $\mu\text{mol.kg}_{\text{sw}}^{-1}$ ) is estimated using the GLODAP data base (see section 2.4 : Hydrographic data). *C. wullerstorfi* and *C. kullenbergi* oxygen isotopic analysis, expressed in ‰ versus VPDB. The reproducibility is given from 2 to 5 replicates.....86

**Table 8:** B/Ca ( $\mu\text{mol.mol}^{-1}$ ) and Mg/Ca ( $\text{mmol.mol}^{-1}$ ) data, measured per station at both LSCE and the Godwin laboratory. Errors are the maximum between standard reproducibility ( $\pm 3.5\%$  at  $2\sigma$ ) and replicates standard deviation (2 S.D.).....92

**Table 9:**  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  calculé à partir des données de la base GLODAP ; rapport B/Ca mesuré sur l'espèce *C. wuellerstorfi* ;  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  calculée à l'aide de la calibration établie par Yu et Elderfield, 2007 ; et  $\Omega$  calculé à l'aide de la calibration entre les données GLODAP et le B/Ca de *C. wuellerstorfi*..... 104

**Table 10:** Metadata for our core top sites: location, water depth, age control and carbonate saturation of bottom water ( $\text{DCO}_3^-$ ) to check that the selected core tops should not suffer from dissolution effects. .... 118

**Table 11:** Hydrographic parameters at the locations of core tops and geochemical data obtained on *G. ruber* 122

**Table 12:** Résultats de tests de sensibilité effectués sur les reconstructions de paleo-pH, en fonction du  $K_D$  utilisé et des paramètres utilisés, que l'on fait varier ou que l'on maintient constant (e.g. température, salinité, alcalinité). Dans la partie supérieure du tableau, à l'intersection des lignes et des colonnes qui correspondent à combinaison pour les calculs du pH, sont indiqués les niveaux de covariance, codés entre 0 et 100 (établis sur la base d'une simple corrélation de type linéaire). Les valeurs de pH à 8.6 ka servent de repère pour comparer les niveaux moyens de paleo-pH reconstruits avec les différentes calibration, de même que l'amplitude de variation moyenne entre 14 et 8.6 ka. Enfin, la déviation standard maximale d'un pH sur une série de tests avec un même  $K_D$  illustre la dispersion des points..... 145

**Table 13:** Periods of the terminations I, V and VII, encountering the major increases of  $p\text{CO}_2$  of these deglaciations, together with their range of variation and increase rate of  $p\text{CO}_2$ ..... 173

**Table 14:** Carbonate ion maxima and minima estimated during the transitions MIS 12/11 and MIS 16/15, and reconstructed either with our Indo-Pacific calibration or Yu and Elderfield (2007) original calibrations. (\*) marks the highest values recorded for  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , at the end of the first preservation peak. .... 177

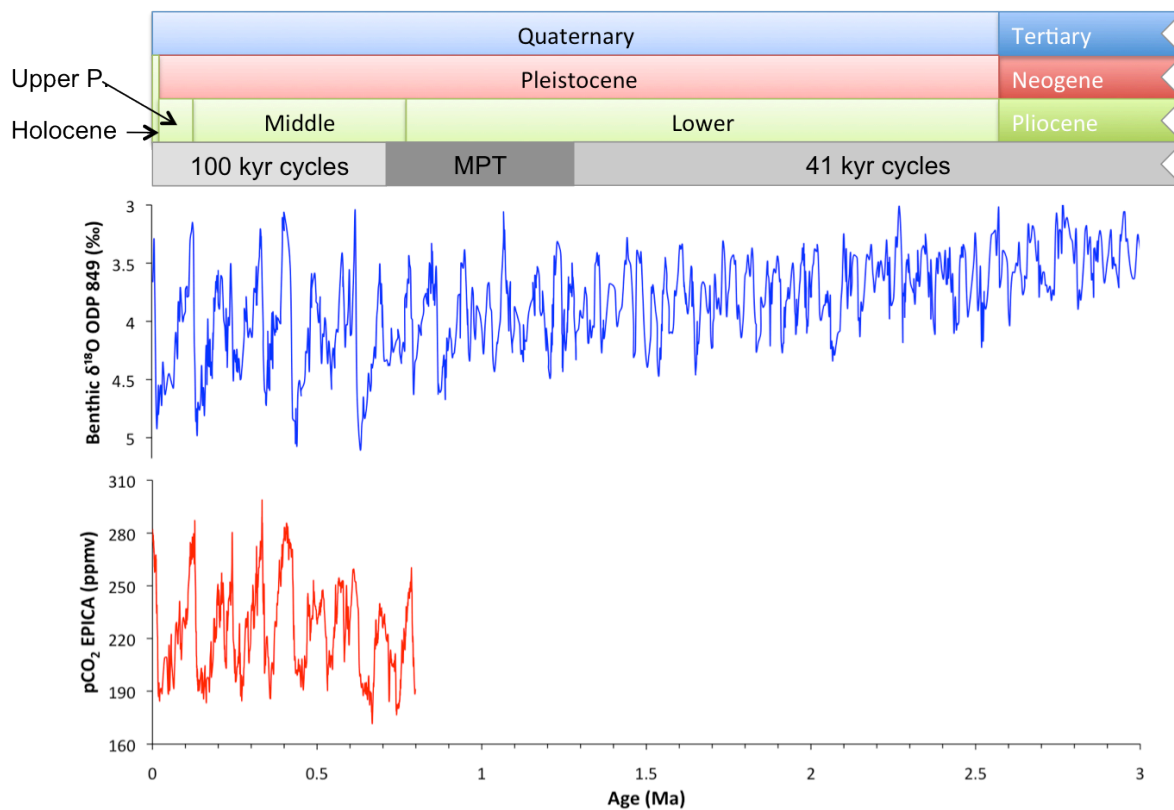


## **Introduction**

Le changement climatique global est devenu depuis plusieurs années une préoccupation majeure, tant du point de vue scientifique que politique ou encore économique, et suscite de nombreuses interrogations sur l'évolution du climat au cours des prochaines décennies. Aujourd'hui, même si les causes de ce changement climatique sont de mieux en mieux identifiées, de nombreuses incertitudes subsistent encore sur les processus mis en œuvre. Il est donc nécessaire de mieux contraindre les mécanismes et les rétroactions impliquées dans ces changements, afin de pouvoir mieux anticiper la future évolution du climat. Or de nombreux bouleversements climatiques ont déjà eu lieu dans l'histoire récente de la Terre, et sont enregistrés dans différents types d'archives climatiques. Ces archives, et plus particulièrement les sédiments marins, se sont révélées précieuses pour identifier et dater les grands cycles climatiques du Quaternaire (Hays et al., 1976). Par exemple, le Pléistocène moyen et supérieur montre une alternance de périodes froides dites glaciaires et de périodes plus chaudes dites interglaciaires (par abus de langage, la Terre étant dans une phase dite « Icehouse » avec la présence des deux calottes polaires depuis ~3Ma). Cette alternance, dont la périodicité est de l'ordre de 100 000 ans au cours du Pléistocène moyen, est en partie due aux paramètres orbitaux de la Terre que sont la précession (période de 19 et 23 ka), l'obliquité (41ka) et l'excentricité (100 et 413 ka), dont les périodicités se retrouvent dans les archives climatiques (Figure 1).

L'un des paramètres majeurs de la régulation du climat est un gaz à effet de serre, le dioxyde de carbone, dont l'importante augmentation au cours de la période industrielle a été mise en cause pour expliquer le phénomène de réchauffement global ainsi que l'acidification des océans (GIEC 2007). Pour mieux comprendre les mécanismes à l'origine des variations à grande échelle de la pression partielle de CO<sub>2</sub> de l'atmosphère (pCO<sub>2</sub>) et ainsi mieux appréhender comment ces variations agissent sur le climat, il convient d'investiguer le cycle du carbone, qui repose sur les équilibres entre les différents compartiment de la planète que sont l'atmosphère, l'océan, la cryosphère ou encore la lithosphère. L'océan, en particulier, est un domaine essentiel à cette compréhension, car il est le principal réservoir de carbone rapidement échangeable avec l'atmosphère. On observe ainsi une très forte corrélation entre la variation de niveau marin due à la fonte des glaces, enregistrée dans la signature isotopique des foraminifères, et la variation de pCO<sub>2</sub> atmosphérique enregistré dans les glaces (Figure 1).





**Figure 1 :** Echelle des temps géologiques jusqu'à 3 millions d'années, enregistrement du  $\delta^{18}\text{O}$  de foraminifères benthiques de la carotte ODP 849 (Mix et al., 1995), et  $\text{pCO}_2$  mesuré sur les carottes de glace EPICA Dome C (Lüthi et al., 2008).

Les foraminifères planctoniques et benthiques représentent potentiellement un matériel idéal pour investiguer le cycle du carbone dans l'océan. En effet, ces organismes unicellulaires, apparus il y a plus de 500 millions d'années, sont régulièrement distribués à la fois dans la colonne d'eau et à la surface du sédiment, et ce dans l'ensemble de l'océan. Ils produisent à l'intérieur de leur cytoplasme un test en carbonate de calcium dont la composition isotopique et en de nombreux éléments traces va dépendre des paramètres physico-chimiques de l'eau de mer environnante et des conditions régnant lors de la calcification (i.e. température). Ainsi, par l'analyse de la composition géochimique de ces tests de foraminifères, il devient possible de reconstruire certains paramètres des paléoenvironnements dans lesquels les foraminifères se sont développés comme le volume des glaces, la température, la productivité ou encore le pH de l'océan. Le bore, par exemple, est l'un de ces éléments traces présents dans la calcite des foraminifères, et est très prometteur en tant que traceur du cycle du carbone dans l'océan. L'isotopie du bore dans les carbonates biogéniques est un outil utilisé depuis de nombreuses années afin de reconstruire les paleo-pH de l'océan (e.g. Vengosh et al., 2001 ; Hemming and Hanson, 1992 ; Hönisch et al., 2005). Plus récemment, l'analyse de la concentration en bore par rapport à la teneur en calcium de la calcite des foraminifères, soit le rapport B/Ca, a montré qu'il était possible de reconstruire certains paramètres du cycle du carbone dans l'océan (Yu et al., 2007 ; Yu et Elderfield, 2007 ; Foster, 2008 ; Tripathi et al., 2009 ; Raitsch et al., 2011 ; Rae et al., 2011).

Le but de cette thèse est d'augmenter notre compréhension du rôle de l'océan dans les variations du cycle du carbone océanique. Pour ce faire, nous avons choisi (i) d'apporter notre contribution au développement du rapport B/Ca des foraminifères planctoniques et benthiques via un travail de calibration à partir de sommets de carottes, puis (ii) d'appliquer ce traceur B/Ca à des cas concrets de reconstruction paléocéanographiques. Deux séries sédimentaires ont ainsi été exploitées: (i) une carotte située dans le Canal du Mozambique (MD79-257) que nous avons choisie pour étudier les variations du pH des eaux de surface depuis la dernière période glaciaire, et (ii) le site ODP 849 (Pacifique Est équatorial), que nous avons sélectionné pour l'étude des changements glaciaires/interglaciaires du  $\text{CO}_3^{2-}$  des eaux de fond et la compensation des carbonates pélagiques.

Dans l'introduction générale, nous rappellerons tout d'abord quels équilibres chimiques lient les différentes espèces de carbone dissoutes dans l'océan puis nous décrirons comment fonctionne le cycle océanique du carbone, avec par exemple le rôle qu'y joue la circulation océanique. Nous nous intéressons ensuite aux carbonates de calcium des sédiments, qui sont le matériel sédimentaire privilégié de cette étude avec la calcite des foraminifères. Ces biocarbonates possèdent différentes caractéristiques physico-chimiques particulières, que l'on qualifiera de proxys géochimiques. Certains des proxys géochimiques décrits ici, et qui ont servi lors de nos travaux, sont relativement « classiques » : isotopie de l'oxygène, isotopie du carbone et rapport Mg/Ca. Par contre, le dernier de ces proxys est le rapport B/Ca, le pivot de cette thèse. Nous verrons comment le bore est incorporé dans la calcite des foraminifères, et quelles hypothèses en font un proxy du cycle du carbone et plus particulièrement du pH ou de la saturation en ion carbonate des eaux de fond.

Le second chapitre de ce travail est consacré au développement de la mesure du B/Ca au LSCE. Cet aspect a représenté une part importante de ma thèse, en raison de la difficulté d'analyse du bore. Nous verrons tout d'abord pourquoi le rapport B/Ca est difficile à analyser, de par sa faible concentration dans la calcite, son effet mémoire ou encore sa quasi omniprésence dans les matériaux actuels. Nous montrerons comment nous avons adapté le protocole de mesure du B/Ca sur spectromètre de masse pour passer des coraux riche en bore (B/Ca de  $\sim 450 \mu\text{mol/mol}$ ) aux foraminifères (B/Ca de  $\sim 50$  à  $\sim 200 \mu\text{mol/mol}$ ), et quelles configurations nous avons finalement retenues pour permettre la meilleure reproductibilité possible. Nous verrons enfin dans cette partie comment nous avons modifié le protocole de nettoyage des foraminifères (développé initialement pour la mesure du Mg/Ca ; Barker et al., 2003) afin de l'adapter à la mesure du B/Ca, ainsi que l'ensemble des tests réalisés pour vérifier les influences des étapes de lavage sur la mesure finale.

Suite au développement de l'analyse du B/Ca, après avoir atteint des mesures fiables et reproductibles, nous avons souhaité savoir quels processus pouvaient impacter le B/Ca et éventuellement biaiser les reconstructions paléocéanographiques basées sur ce proxy géochimique. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la dissolution, dont l'impact sur les éléments traces comme le Mg, contenus dans la calcite de foraminifères planctoniques, est aujourd'hui bien connu (e.g. Lohmann et al., 1995 ;

Rosenthal et al., 2000). Nous avons évalué l'impact de la dissolution sur le rapport B/Ca, impact non négligeable qu'il est donc nécessaire de prendre en compte lors de paléo-reconstructions. Ce travail, troisième chapitre de cette thèse, a été soumis pour publication dans la revue *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* et est en révision (au moment où le présent manuscrit de thèse a été bouclé).

Notre objectif suivant a été de reconstruire la variation de paleo-pH des eaux de surface au cours de la dernière déglaciation à l'aide du proxy B/Ca. Néanmoins, nous nous sommes vite heurtés à des problèmes de calibration du proxy B/Ca et plus particulièrement du coefficient de partition  $K_D$  qui régit l'incorporation du B dans le réseau de la calcite des foraminifères. Plusieurs études ont montré des résultats contradictoires à ce sujet, et nous consacrons donc le quatrième chapitre de cette thèse à une réflexion sur ce sujet, basé sur un travail de calibration indépendant basé sur l'étude de sommets de carottes. Ce chapitre est également l'occasion de constater l'influence de ces différentes calibrations sur la reconstruction des paleo-pH, avec le cas concret de la carotte de sédiment MD 79 257 dans laquelle nous avons étudiés l'évolution du B/Ca au cours de la dernière déglaciation.

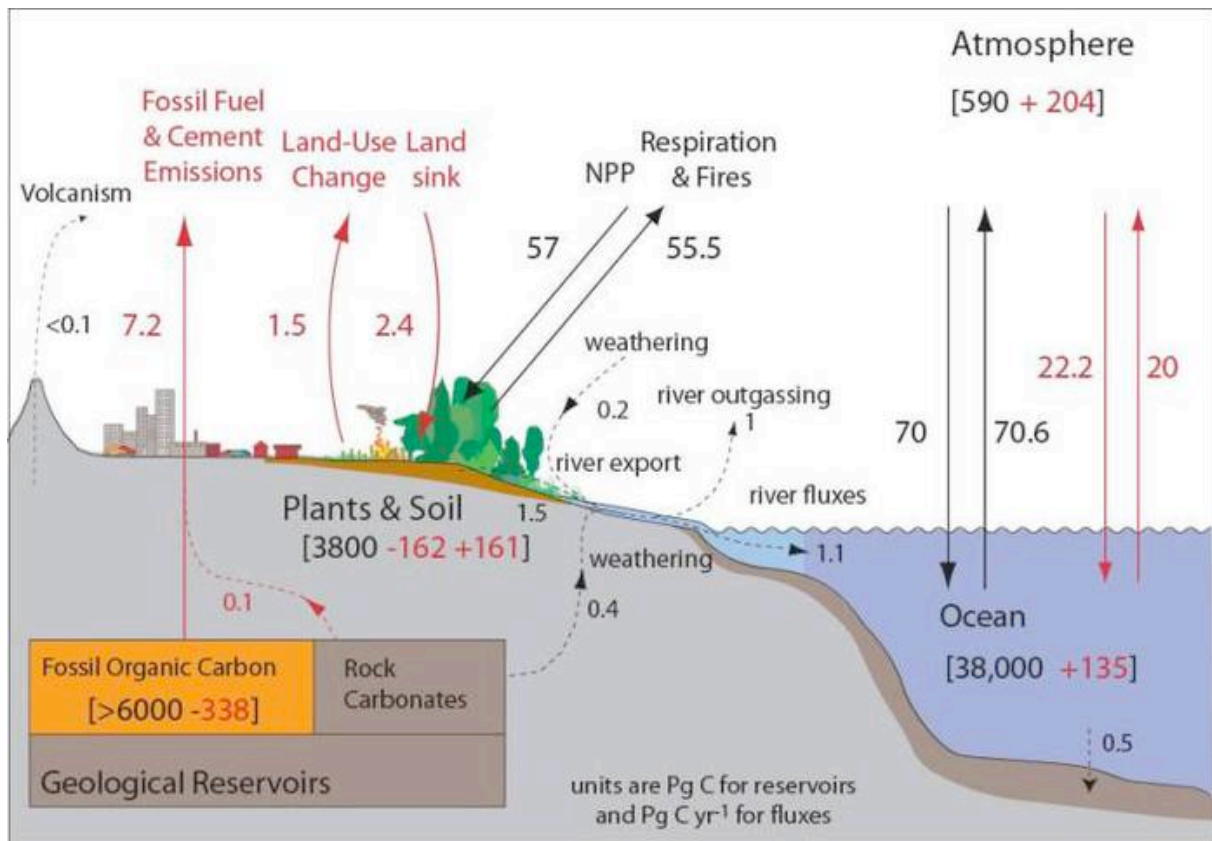
Enfin, le dernier chapitre de cette thèse est consacré à l'étude des variations du cycle du carbone océanique au cours de deux déglaciations du Pléistocène supérieur. Ces déglaciations, les transitions MIS 12/11 et MIS 16/15, présentent des variations contrastées de la  $pCO_2$  atmosphérique de l'ordre de 100 et 80 ppm, respectivement. L'objectif de cette étude est de comprendre quel rôle joue l'océan profond dans ces variations de  $pCO_2$ , par l'analyse du B/Ca des foraminifères benthiques sur une carotte de sédiment marin issue de l'océan tropical Est Pacifique. Nous disposions déjà de quelques indications, de par l'analyse de proxies sédimentaires non quantitatifs, montrant plusieurs différences entre les deux transitions. L'utilisation du B/Ca des foraminifères benthiques a été à même de nous aider à reconstruire quantitativement les variations observées, et à mieux encore différencier ces transitions.

# **Chapitre I : Introduction générale**

Dans cette partie nous allons nous intéresser au cycle du carbone, qui est l'une des problématiques majeures de cette thèse, ainsi que les traceurs utilisés pour le contraindre. Nous verrons tout d'abord le cycle du carbone en lui-même, et plus particulièrement sa spéciation dans l'océan ainsi que les processus générant les échanges entre océan, atmosphère et continent. Nous verrons ensuite les proxies utilisés au cours de cette thèse, des plus classiques comme les isotopes stables du carbone et de l'oxygène, au proxy le plus récent, le rapport B/Ca des foraminifères –le pivot central de cette thèse- comme traceur du pH des eaux de surface ou du  $\text{CO}_3^{2-}$  des eaux de fond -le pivot central de cette thèse- en passant par le paleothermomètre Mg/Ca.

## **1. Le cycle du carbone dans l'océan**

Le dioxyde de carbone ou  $\text{CO}_2$  est le quatrième gaz le plus abondant de l'atmosphère, après l'azote, l'oxygène et l'argon, et est également l'un des principaux responsables de l'effet de serre après la vapeur d'eau. Contrairement à l'azote et l'oxygène, la plupart du  $\text{CO}_2$  du système océan-atmosphère est dissous dans l'eau (près de 98%), car le  $\text{CO}_2$  ne se contente pas de se dissoudre dans l'eau mais réagit avec cette dernière pour former les ions carbonates et bicarbonates. Ainsi, l'océan représente le plus grand réservoir de carbone rapidement échangeable avec l'atmosphère, l'océan profond comprenant 37000 gigatonnes de carbone (GtC) et l'océan de surface 1000 GtC, l'atmosphère n'en comptant pour sa part que 800 GtC (Figure 2).

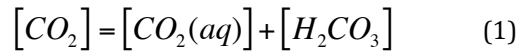


**Figure 2 :** Cycle du carbone actuel. Les chiffres entre crochets représentent les budgets en carbone (en pétagrammes de carbone, PgC, ou gigatonnes de carbone, GtC) ; les flèches représentent les flux de carbone entre les différents compartiments (GtC/an). En noir : stocks et flux préindustriels, en rouge : perturbations anthropiques. Diagramme de Sabine (2006), adapté de Sabine et al. (2004a).

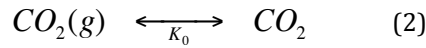
Pour cette thèse, je m'intéresse au rôle du cycle du carbone lors des variations climatiques des grands cycles glaciaires interglaciaires du Pléistocène supérieur. A ces échelles de temps le gaz carbonique de l'atmosphère dépend principalement des échanges avec la biosphère terrestre et l'océan, de l'érosion continentale et de la sédimentation océanique. Je m'attache à comprendre le rôle du cycle océanique du carbone pour les échanges atmosphère-océan. Ces échanges dépendent des équilibres chimiques entre les différentes espèces de carbone inorganique dissous dans l'océan. Je vous présente donc ci-dessous la spéciation du carbone dans l'eau de mer, ainsi que les processus à l'origine des échanges de carbone entre les différents compartiments.

### 1.1. Le carbone inorganique dans l'eau de mer

Dans l'océan, le carbone existe sous trois formes inorganiques différentes: le  $\text{CO}_2$  aqueux  $\text{CO}_2(\text{aq})$ , l'ion bicarbonate  $\text{HCO}_3^-$  et l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ . La quatrième forme parfois évoquée est l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , mais sa très faible concentration par rapport au  $\text{CO}_2(\text{aq})$  ( $\leq 0.3\%$ ) et l'impossibilité de les différencier chimiquement font que l'on préfère sommer leur deux concentrations pour obtenir une espèce noté  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  ou plus simplement  $\text{CO}_2$  (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001) :

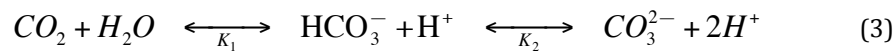


L'équilibre thermodynamique entre le CO<sub>2</sub> gazeux et l'eau est donné par la loi de Henry :



avec K<sub>0</sub> le coefficient de solubilité du CO<sub>2</sub> gazeux dans l'eau. Ce coefficient de solubilité dépend de plusieurs paramètres, le premier étant la température : le CO<sub>2</sub> est plus soluble dans l'eau froide, induisant un effet non négligeable à l'actuel avec une plus grande absorption du CO<sub>2</sub> dans les eaux froides aux hautes latitudes, mais également en paléocéanographie puisque le refroidissement de l'océan pendant les périodes glaciaires a pu induire une solubilisation accrue du CO<sub>2</sub> durant ces périodes, contribuant ainsi à la baisse de la pCO<sub>2</sub> atmosphérique. Ainsi, la concentration en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère est très fortement dépendante des espèces inorganiques de carbone dissoutes de l'océan.

Les différentes espèces inorganiques de carbone en solution sont reliées par les équilibres suivants :



avec K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub> les constantes d'équilibre correspondant respectivement à la première et la seconde constante de dissociation de l'acide carbonique. Pour la description du système carbonate dans l'eau de mer, on utilise principalement les constantes d'équilibre stœchiométriques K<sub>1</sub>\* et K<sub>2</sub>\*, exprimées en fonction des concentrations des différentes espèces dans l'eau. Ces constantes permettent de s'affranchir des activités, qui sont des quantités qu'il est difficile, voire impossible de mesurer, contrairement aux concentrations. De plus, le calcul des activités à partir des concentrations requiert de calculer les coefficients d'activité en fonction de la salinité, ajoutant ainsi des degrés de complications et d'incertitudes supplémentaires. Les constantes exprimées en fonction des concentrations, suivant la loi d'action de masse, représentent donc un fort avantage pratique pour le calcul des équilibres du système carboné, suivant :

$$K_1^* = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[CO_2]} \quad (4)$$

$$K_2^* = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \quad (5)$$

Ces constantes d'équilibre K<sub>1</sub>\* et K<sub>2</sub>\* sont dépendantes de la température T, la pression P et la salinité S. Dans le cadre de cette thèse, parmi le grand nombre de constantes proposées, nous avons choisi d'utiliser les constantes K<sub>1</sub>\* et K<sub>2</sub>\* de Mehrbach et al. (1973), revues par Dickson et Millero (1987), qui sont les constantes retenues par la communauté scientifique pour l'établissement de la base de données GLODAP, à ce jour la base la plus complète sur le carbone océanique, et considérée comme fiable (Prieto and Millero, 2002).

La somme des différentes formes inorganiques de carbone est notée DIC (pour « dissolved inorganic carbon »), et peut être exprimée ainsi :

$$DIC = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (6)$$

Une autre quantité essentielle pour la description du système carbonate dans l'eau de mer est l'alcalinité, notée TA, qui correspond à l'ensemble des charges positives non compensées par des acides forts, ou encore à l'ensemble des charges portées par les acides faibles qui vont permettre de compenser ces charges positives. Dans l'eau de mer, l'alcalinité peut s'écrire :

$$TA = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+] + \textit{autres} \quad (7)$$

où « autres » représente les ions mineurs présents dans l'eau de mer (silicates, nitrates, phosphates... dont les concentrations sont de 20 à mille fois plus faibles que celles du DIC) et où l'ion carbonate est compté deux fois en raison de sa double charge. Broecker et Peng (1998) ont montré que l'alcalinité associée aux ions  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  mais aussi celle associée à  $B(OH)_4^-$  permettait de contrebalancer la majeure partie du léger excès de charge ( $\sim 2.2$  mmol/kg<sub>sw</sub>) des cations conservatifs (sodium, magnésium, calcium et potassium) sur les anions (chlorures et sulfates). Ainsi, il est possible pour obtenir une première estimation de TA d'utiliser l'alcalinité des carbonates complétée de la contribution de l'ion borate,  $A_{CB}$  :

$$A_{CB} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] - [H^+] \quad (8)$$

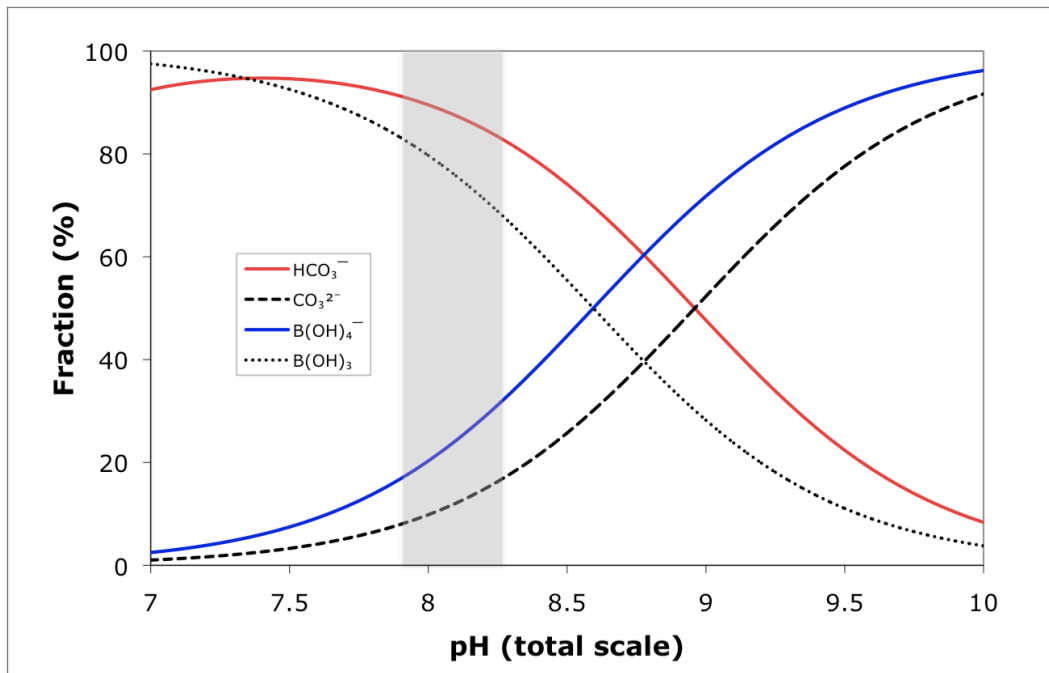
Le pH actuel de l'eau de mer étant légèrement basique (variant de 7.7 à 8.2 environ), il peut s'avérer nécessaire de prendre également en compte la contribution de l'ion hydroxyde dans l'évaluation de l'alcalinité, pour générer l'alcalinité totale  $A_T$  :

$$A_T = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+] \quad (9)$$

Néanmoins, dans le cadre de cette thèse, nous avons mis en évidence que cette contribution des ions hydroxydes est négligeable face à celles des ions  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  et  $B(OH)_4^-$ . La différence entre l'utilisation de l'alcalinité totale et celle de l'alcalinité des carbonates corrigée de l'ion borate ne génère une erreur sur le pH qu'à la 7<sup>ème</sup> décimale, ce qui est très largement inférieur à la précision souhaitée sur ce dernier (2 décimales). L'équation 8 est donc suffisante pour permettre de bien contraindre les paléo-pH.

Dans le cadre de cette thèse, étant donné l'utilisation de l'alcalinité carbonatée corrigée de l'ion borate telle que définie dans l'équation 8, les calculs de spéciation nécessitent l'utilisation de la constante d'équilibre du système borate  $K_B$  et de la concentration en bore totale  $B_T$  (Voir section 3.1). On constate donc que le système carbone inorganique dans l'océan peut être exprimé à l'aide d'un système de quatre équations (4, 5, 6 et 8) à six inconnues. Si deux des variables sont connues (mesurées), il est donc possible d'estimer les quatre grandeurs restantes. Comme le montrent les équations 4 et 5, les concentrations dans l'eau de mer des différentes espèces inorganiques de carbone sont dépendantes de l'ion  $[H^+]$ , et donc dépendent du pH. Ainsi, dans l'océan moderne, à pH légèrement basique, c'est l'ion  $HCO_3^-$  qui est très

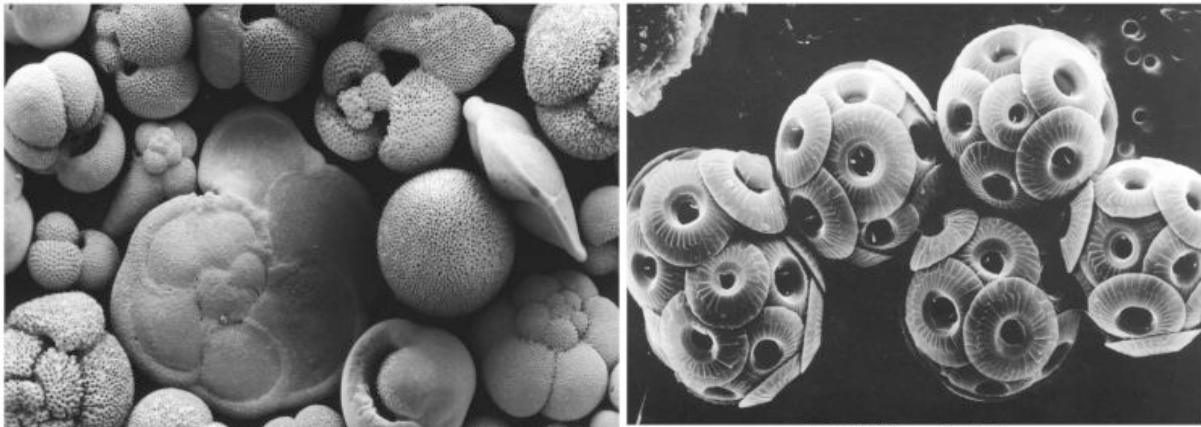
largement majoritaire en solution (il représente plus de 88% du DIC), suivi par l'ion carbonate (~ 11%) et enfin le CO<sub>2</sub> (Figure 3). De même, par voie de conséquence de l'équation 2, la concentration en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère va elle aussi dépendre du pH des eaux de surface.



**Figure 3 :** Deux systèmes représentés sur la même figure, en fonction du pH: (i) les proportions relatives des ions bicarbonates et des ions carbonates (courbes rouges et bleues) et (ii) les proportions relatives de l'acide borique et des ions borates (courbes noires) ; tracées pour DIC=2000 μmol.kg<sup>-1</sup>, S=35.9 psu, T=25°C, BT=416 μmol.kg<sup>-1</sup>. Le rectangle grisé indique la gamme de variation de pH de l'eau de mer actuelle.



## 1.2. Carbonate de calcium et saturation des carbonates



**Figure 4 :** Exemples de producteurs de carbonate de calcium de l'océan. Tests de foraminifères (gauche) et coccolites (droite).

Le carbonate de calcium que l'on retrouve sur la plupart des fond marins peut avoir plusieurs origines : (i) biogénique de par la production d'organismes vivants planctoniques tels que les coccolites, les foraminifères ou les ptéropodes, ou benthiques, tels que les coraux (Figure 4); ou (ii) authigène de par la diagenèse précoce. La formation de carbonate de calcium, exprimée en prenant en compte l'espèce inorganique dissoute la plus abondante ( $\text{HCO}_3^-$ ) peut se résumer par l'équation suivante :



Dans le cas du  $\text{CaCO}_3$  biogénique, celui-ci minéralise sous deux formes différentes : la calcite, de structure cristalline rhomboédrique, essentiellement dans le cas des coccolites et des foraminifères, ou l'aragonite, de structure orthorhombique, dans le cas des coraux et des ptéropodes (Reeder, 1983). La différence entre ces structures se caractérise par des propriétés physiques et chimiques différentes, notamment vis-à-vis de la solubilité, l'aragonite étant plus soluble que la calcite (Broecker and Peng, 1982 ; Mucci 1983). Le produit de solubilité  $K_{sp}^*$  est exprimé par :

$$K_{sp}^* = \left( [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] \right)_{sat} \quad (11)$$

où l'indice « sat » fait référence à la concentration totale de l'élément dans une solution saturée par du  $\text{CaCO}_3$ . Ce coefficient de solubilité dépend essentiellement de deux paramètres : la température et la pression. La température n'a qu'un faible effet sur le  $K_{sp}^*$ , en l'augmentant lorsque la température diminue, ce qui est contraire au comportement de nombreux autres sels (Mucci, 1983). Par contre, la pression joue un grand rôle sur ce coefficient, ce dernier augmentant fortement avec la pression. Cet effet de la pression explique l'augmentation de la dissolution des carbonates avec la profondeur de dépôt dans les océans. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé la constante d'équilibre  $K_{sp}^*$  établie par Mucci (1983), corrigée de l'effet de la pression suivant Millero (1995).

La saturation en  $\text{CaCO}_3$ , noté  $\Omega$ , est exprimée comme le produit des concentrations in situ des ions calcium et carbonates divisé par le produit de solubilité, soit :

$$\Omega = \frac{[Ca^{2+}]_{sw} [CO_3^{2-}]_{sw}}{K_{sp}^*} \quad (12)$$

Lorsque  $\Omega < 1$ , l'eau de mer est sous-saturée ce qui induit la dissolution du carbonate de calcium. Lorsque  $\Omega > 1$ , l'eau de mer est sursaturée, mais la plupart du temps dans l'océan on n'observe pas de précipitation directe de carbonate de calcium car l'eau de mer contient de nombreuses espèces chimiques qui peuvent inhiber la croissance cristalline des carbonates ( par exemple Mg, composés organiques dissous,..).

On peut également représenter l'équation (12) sous la forme :

$$\Omega = \frac{[Ca^{2+}]_{sw} [CO_3^{2-}]_{sw}}{\left( [Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}] \right)_{sat}} \quad (13)$$

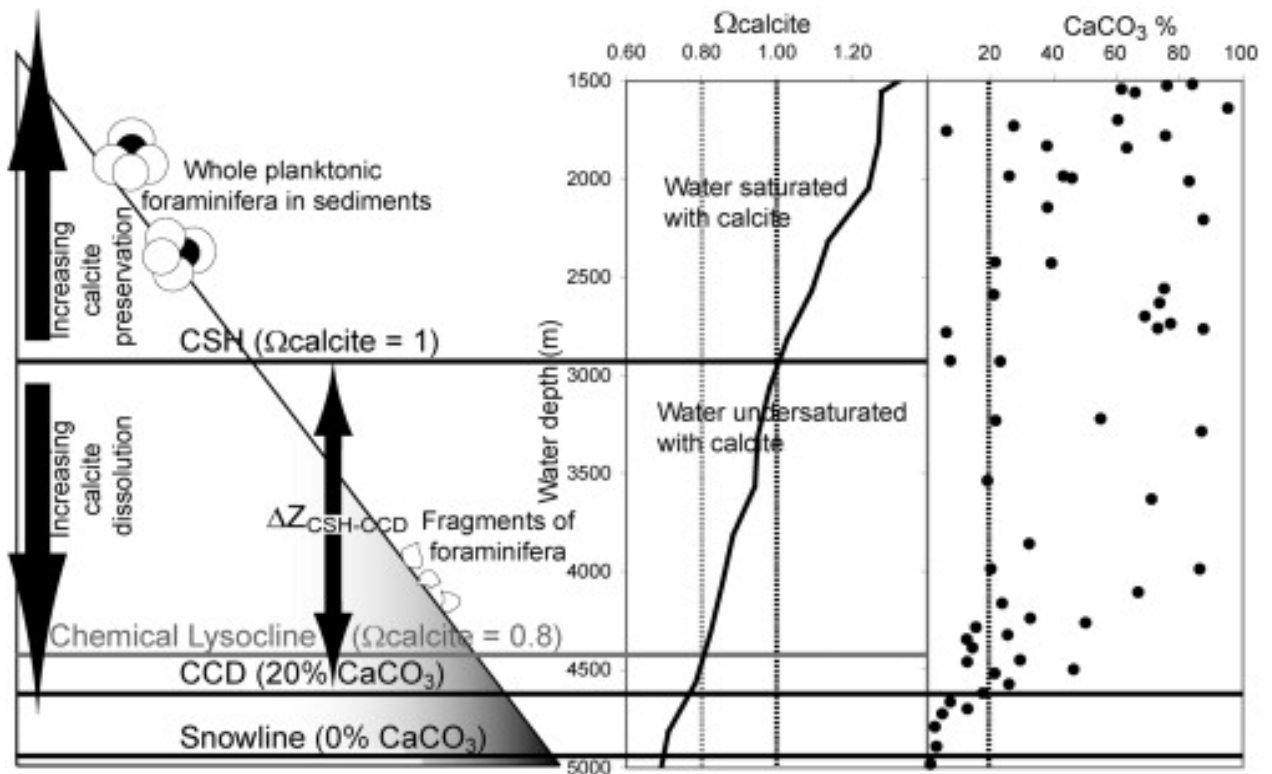
Dans l'océan ouvert, les changements en  $[Ca^{2+}]$  sont très faibles, les variations dépendant principalement de la salinité (Broecker and Peng, 1987). En première approximation, on peut donc considérer que  $[Ca]$  est invariant et que la saturation en  $\text{CaCO}_3$  dépend donc essentiellement de la concentration en ion carbonate, ce qui permet de définir  $\Omega$  en fonction uniquement des ions carbonates, comme suit :

$$\Omega = \frac{[CO_3^{2-}]_{sw}}{[CO_3^{2-}]_{sat}} \quad (14)$$

Dans de nombreuses publications, il est courant de voir exprimée la saturation non pas comme un rapport mais comme une différence ( $\Delta$ ) entre la concentration en ions carbonates et la concentration à saturation :

$$\Delta CO_3^{2-} = [CO_3^{2-}]_{sw} - [CO_3^{2-}]_{sat} \quad (15)$$

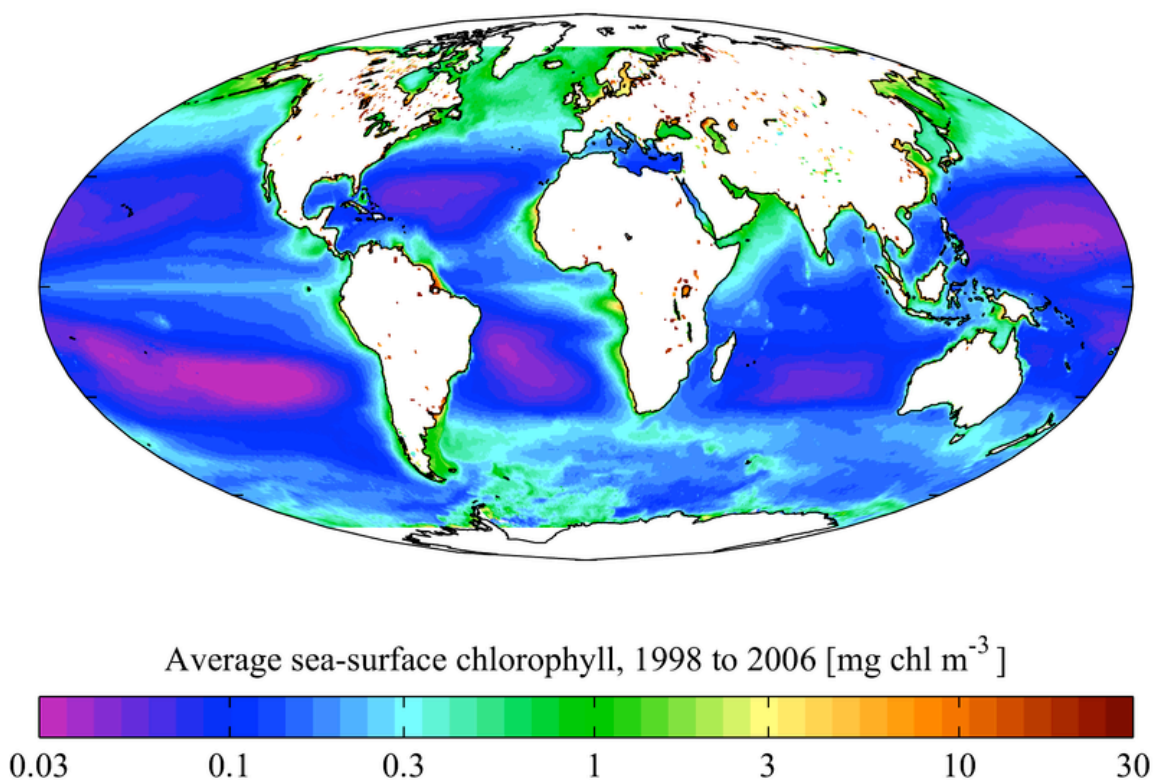
L'état de saturation de l'océan est déterminant pour la préservation ou la dissolution des carbonates. La profondeur à laquelle le taux de dissolution du  $\text{CaCO}_3$  augmente rapidement est appelée lysocline (par analogie avec la thermocline ; Berger, 1968). De même, la profondeur à laquelle le taux de dissolution du  $\text{CaCO}_3$  égale le taux de production en surface, et donc la profondeur au-dessous de laquelle aucun  $\text{CaCO}_3$  ne se dépose, est appelée profondeur de compensation des carbonates, ou CCD (carbonate compensation depth ; Broecker and Peng, 1982 ; Morse and Mackenzie, 1990 ; Millero, 1995) (Figure 5).



**Figure 5 :** Schéma illustrant les différents états de saturation de l'océan. L'horizon de saturation de la calcite (CSH) est atteint lorsque  $\Omega=1$ . Quand le pourcentage de  $\text{CaCO}_3$  atteint 20%, on a atteint la profondeur de compensation des carbonates (CCD) sédimentaire, tandis que la snowline représente la profondeur de compensation géochimique (GCD) où plus aucun  $\text{CaCO}_3$  ne se dépose. La lysocline chimique, qui correspond à une augmentation du taux de dissolution, est atteinte lorsque  $\Omega=0.8$ . Schéma de Bostock et al. (2011).

### 1.3. Sources et puits de carbone de l'océan

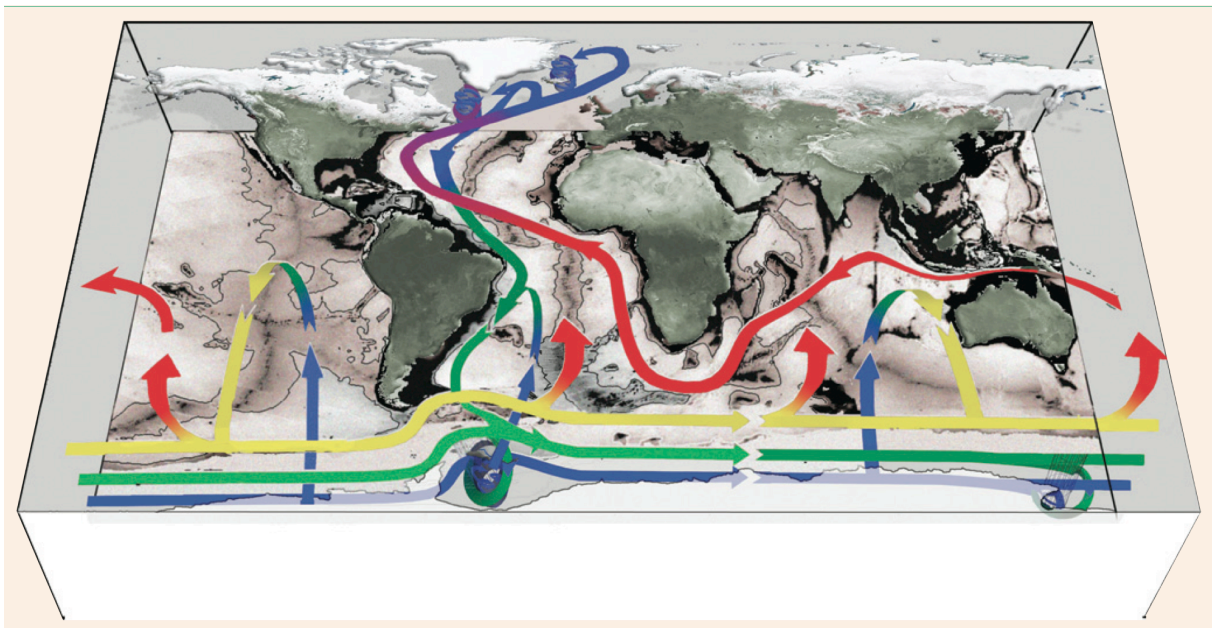
En plus des changements de température des eaux de surface, qui comme nous l'avons vu plus haut affectent la solubilité du  $\text{CO}_2$ , il existe deux principaux mécanismes qui vont avoir un rôle essentiel sur les échanges de carbone entre l'océan et l'atmosphère : (i) la production primaire et (ii) la circulation océanique. La production primaire est la production par les organismes marins de carbone sous forme organique à partir de  $\text{CO}_2$  grâce à la photosynthèse. On qualifie de production primaire nette la part de production de carbone organique formée à partir de  $\text{CO}_2$ , minorée de la respiration des organismes. Cette production a majoritairement lieu dans la zone photique de l'océan, c'est à dire les premiers 100m de la colonne d'eau, et dépend principalement de la concentration en nutriments et de la température (Figure 6). Elle représente un flux exporté de  $\sim 50$  Gt de carbone par an. Néanmoins, la majeure partie de cette matière organique est rapidement dégradée après la mort des organismes au cours de leur chute à travers la colonne d'eau et reste ainsi dans l'océan de surface ou de sub-surface. Après reminéralisation, le carbone et les nutriments libérés peuvent être rapidement recyclés dans le cycle biologique (e.g. remontée d'eaux par les phénomènes d'upwelling). Seule une faible partie ( $< 0.2$  GtC/an) de ce carbone organique ( $C_{\text{org}}$ ) est exportée vers l'océan profond et y reste stockée (enfouie) dans les sédiments (voir section suivante).



**Figure 6 :** Image satellite SEAWIFS montrant l'abondance moyenne sur la période 1998-2006 des organismes photo-autotrophes marins dans l'océan, abondance indicatrice de la production primaire potentielle (données disponibles sur <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/SeaWiFS/>).

Le second mécanisme qui agit fortement sur les échanges de carbone entre l'océan et l'atmosphère est la circulation océanique. Les eaux froides et denses qui plongent vers l'océan profond, notamment dans l'Atlantique Nord (Figure 7), permettent un export de CO<sub>2</sub> vers ce compartiment en raison de la plus grande solubilité du CO<sub>2</sub> dans les eaux froides (eq. 2). Le carbone est donc ainsi stocké sous forme inorganique dans l'océan profond. Néanmoins, cette part de carbone inorganique n'est pas stockée indéfiniment dans l'océan profond, puisque les plongées d'eaux profondes aux pôles sont contrebalancées par des remontées d'eaux profondes (upwelling), notamment dans les zones de divergence océaniques. Ainsi, on peut distinguer dans l'océan des zones puits (plongée) et des zones sources (remontée) de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère (figure 8).

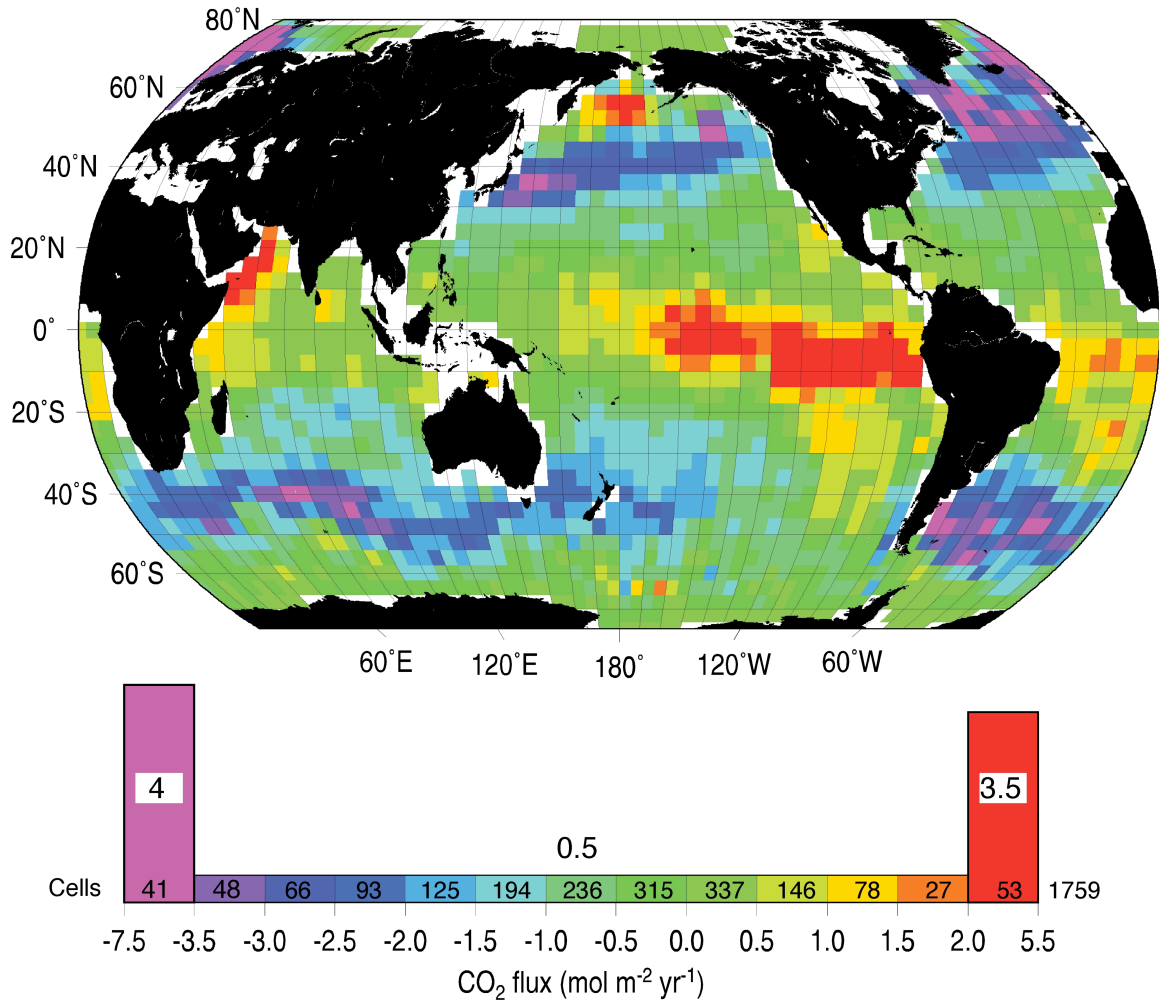
Au final, la combinaison (i) des variations (spatiales et saisonnières) des températures de surface, (ii) des effets de la production primaire et (iii) de la circulation océanique se traduit par des échanges de carbone importants entre atmosphère et océan. Ces échanges sont de l'ordre de 90 GtC/an vers et depuis l'océan.



**Figure 7 :** Schéma de circulation océanique globale. Ce schéma met en évidence les grandes branches de circulation qui régissent actuellement l'océan, avec en rouge et jaune les courants de surface chauds et froids, respectivement, associés à la boucle de circulation profonde, en bleu les courants profonds et en vert les courants à profondeur intermédiaire. On note le Gulf Stream et la dérive Nord-Atlantique, courants de surface de l'Atlantique Nord, qui donne naissance à la plongée des eaux profondes dans les mers nordiques et du Labrador, ainsi que le courant circumpolaire Antarctique, autre source des eaux profondes. (Marshall and Speer, 2012).

Ces deux mécanismes qui affectent fortement échanges gazeux entre océan et atmosphère revêtent une importance particulière en paléocéanographie : en effet, durant les grands cycles glaciaires interglaciaires, de nombreux changements ont eu lieu tant en terme de changement de production dans l'océan de surface (e.g. Sarnthein et al., 1988 ; Martin, 1990 ; Farrell et al., 1995) qu'en terme de changement de régime de circulation océanique (e.g. Duplessy et al., 1988 ; Broecker and Denton, 1989 ; Rutberg et al., 2000). De

plus, ces phénomènes sont étroitement liés, les zones d'upwelling correspondant également à des zones de remontées de nutriment, et donc des zones de forte productivité primaire.



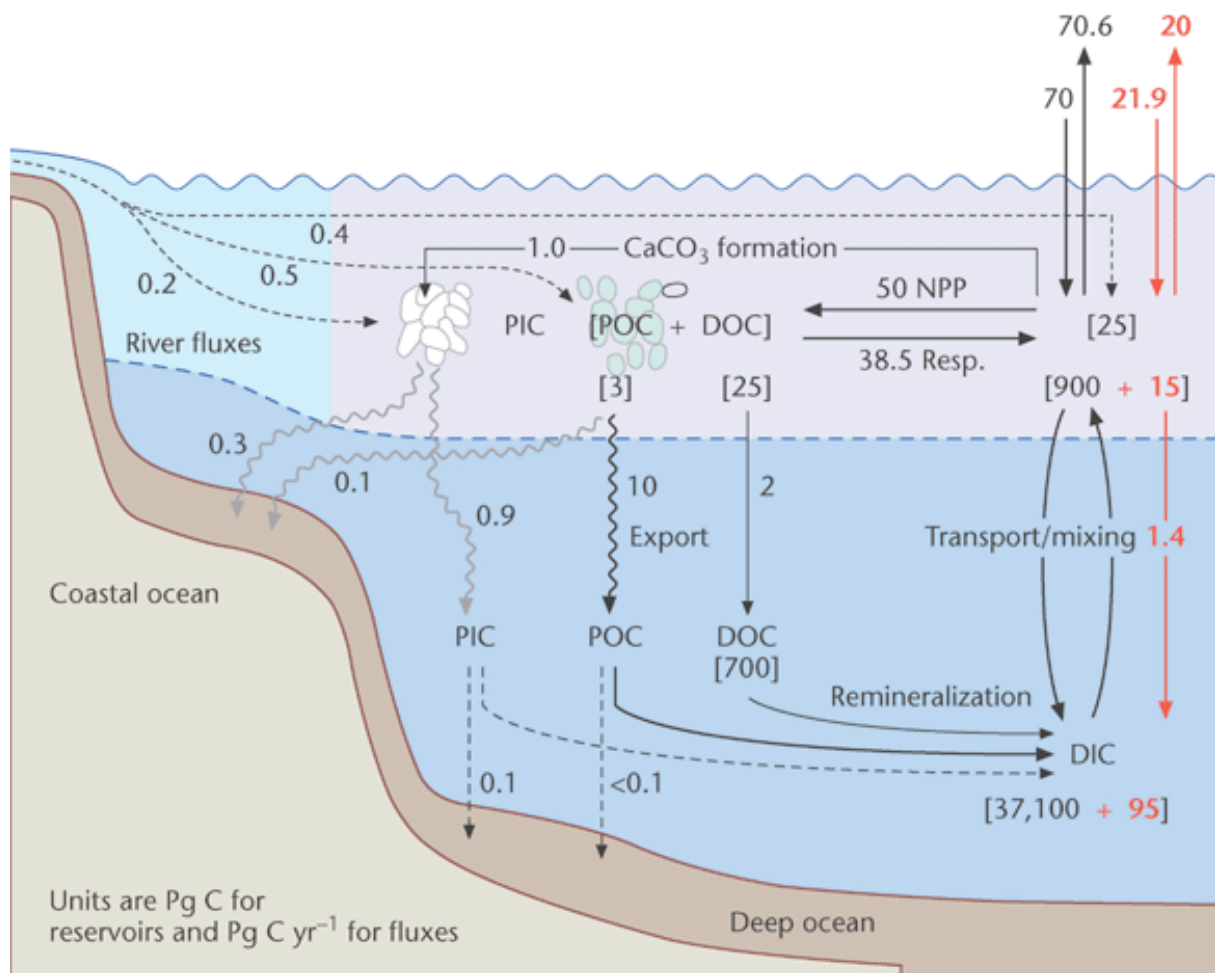
**Figure 8 :** Estimation des flux de CO<sub>2</sub> entre océan et atmosphère (Takahashi et al., 2002). Les zones d'upwelling sont caractérisées par des flux positifs et sont donc des sources de carbone (divergences équatoriales), tandis que la plongée des eaux profondes dans l'Atlantique Nord se caractérise par un fort flux négatif et est donc un puits de carbone.

#### 1.4. Compensation des carbonates

Il existe une autre source de carbone pour l'océan : les apports de carbone par les fleuves (incluant également les eaux de ruissellement et l'hydrothermalisme), qui sont compensés par l'enfouissement des carbonates dans le sédiment (Figure 6). L'apport par les rivières est essentiellement lié à l'érosion chimique des roches, qui consomme du CO<sub>2</sub> et le converti en bicarbonate, selon un processus du type de :



Ainsi, la majorité des apports de carbone à l'océan par les fleuves se fait sous la forme d'ions bicarbonates, le reste provenant de l'activité biologique (carbone organique dissous et particulaire). Néanmoins, de grandes incertitudes existent sur la quantification de ces apports. Milliman et Droxler (1996) estiment ce flux net à environ 0.4 GtC/an (Figure 9). Par comparaison, les mêmes auteurs estiment que la production de carbonate de calcium par les organismes marins est de l'ordre de  $\sim 1.2$  GtC/an, dont  $\sim 0.3$  par les coraux et les marges continentales et  $\sim 0.9$  GtC/an par les organismes pélagiques ( $\sim 60\%$  par les coccolites et  $\sim 40\%$  par les foraminifères). Ces échanges, relativement faibles comparativement à ceux enregistrés entre atmosphère et océan, deviennent d'une importance non négligeable lorsque de grandes échelles de temps sont considérées ( $>1000$  ans), ce qui est le cas en paléocéanographie.



**Figure 9 :** Schéma récapitulatif des flux de carbone organique (\*OC) et inorganique (\*IC), dissous (D\*C) et particulaire (P\*C) dans l'océan. Les flux sont en GtC/an, les réservoirs entre crochets en GtC et représente le cycle préindustriel du carbone (flux anthropique non comptés). Le carbone particulaire (CaCO<sub>3</sub>) conduit à un export de carbone de  $\sim 0.4$  GtC/an, concentré sur les marges continentales. Schéma de Sabine (2006), adapté de Sabine et al. (2004a).

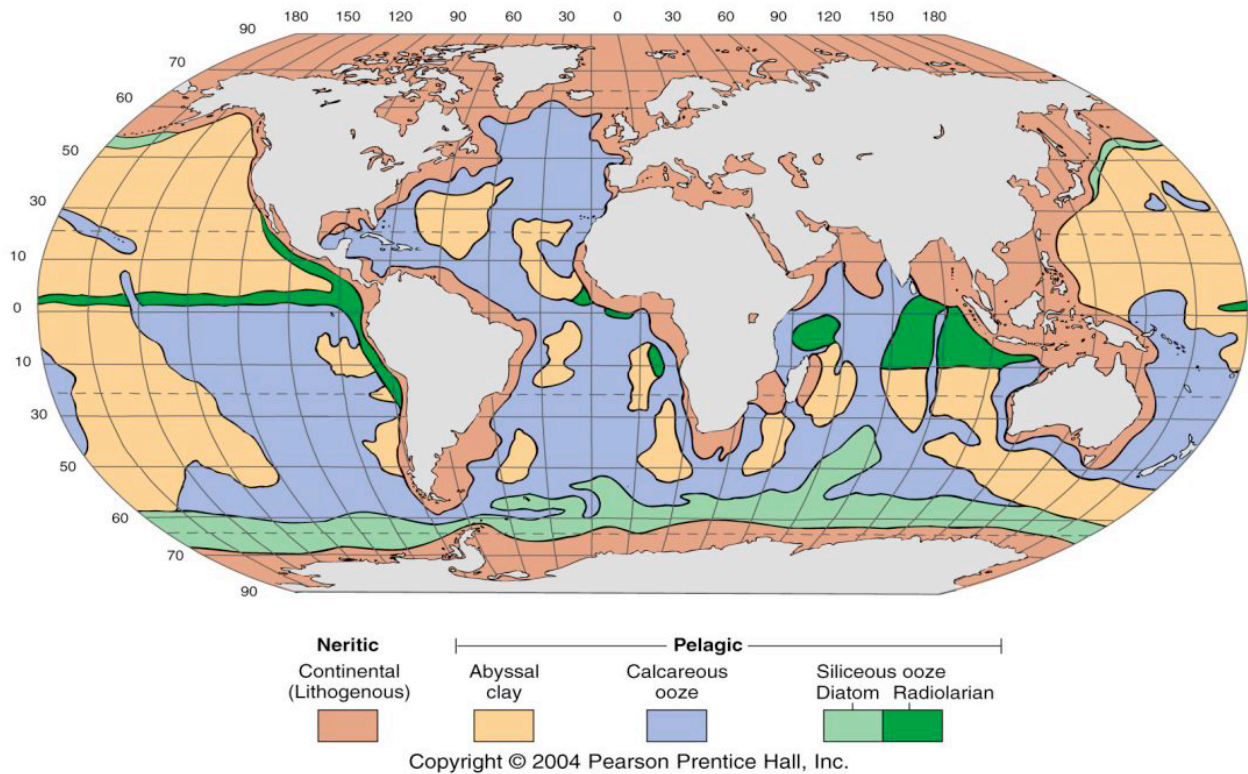
La surproduction de carbonate d'origine biogène doit être compensée par la dissolution, *post mortem*, d'une partie de ces carbonates afin de permettre de maintenir un équilibre entre les apports de carbone à l'océan et l'enfouissement dans le sédiment. Cette dissolution intervient dans les eaux profondes et sur le

fond des océans où, comme nous l'avons vu plus haut, l'effet de la pression permet d'atteindre la sous-saturation par rapport aux carbonates de calcium. Les conditions de température et de pression des grands fonds océaniques étant globalement fixés et variant peu, même aux échelles glaciaires/interglaciaires, les phénomènes de « compensation » vont faire appel à des changements de spéciation dans le carbone inorganique dissous pour modifier les conditions de dissolution/préservation. Ainsi, par exemple, une augmentation de l'érosion continentale provoque une augmentation de l'alcalinité et du DIC dans un rapport 2:1, se traduisant par une augmentation de la concentration en ion carbonate et donc une augmentation de la préservation, compensant l'apport accru en carbone des rivières (Broecker, 2007).

Ainsi donc, pour permettre de maintenir un équilibre entre les entrées (fleuves) et les sorties (sédimentation carbonatée), la « compensation » des carbonates océaniques fait-elle intervenir des changements de spéciation du DIC. Cette compensation des carbonates joue donc également un grand rôle sur le contenu atmosphérique en CO<sub>2</sub> de par la variation de spéciation dans l'océan profond, une modification de la concentration en ion carbonate engendrant inévitablement une modification dans la concentration des deux autres espèces de carbone inorganique dissous et donc une modification de l'équilibre entre océan et atmosphère, en vertu des équations d'équilibre du système carbone/carbonates que nous avons vues plus haut dans ce chapitre.

La distribution du carbonate de calcium n'est donc pas homogène sur l'ensemble du fond océanique : en effet, cette distribution dépend principalement de l'état de saturation du fond de l'océan (voir section 1.2), donc de la profondeur des fonds océaniques et de la concentration en ion carbonate des eaux profondes. Ainsi on trouve plus de CaCO<sub>3</sub> sur les hauteurs océaniques (dorsales par exemple) que dans les abysses. On constate aussi sur la Figure 10 une meilleure préservation des carbonates dans les sédiments de l'Atlantique que dans ceux des bassins indien et pacifique. En effet, l'eau profonde Nord-Atlantique qui occupe ce bassin a une concentration en ion carbonate élevée ; elle est encore pauvre en éléments nutritifs et riche en ions carbonate à l'image des eaux de surface qui lui ont donné naissance. Les eaux profondes des bassins indien et pacifique sont plus en aval sur la boucle profonde de la circulation, leur concentration en élément nutritifs a donc été enrichie par l'apport des flux de matière organique depuis la surface et leur oxydation, et elles ont donc une concentration plus faible en ion carbonate. La lysocline et la CCD sont donc à plus faible profondeur dans ces bassins que dans le bassin atlantique.





**Figure 10 :** Distribution globale des sédiments types sur les fonds océaniques (Thurman and Trujillo, 2002).

## 2. Traceurs géochimiques dans les biocarbonates marins

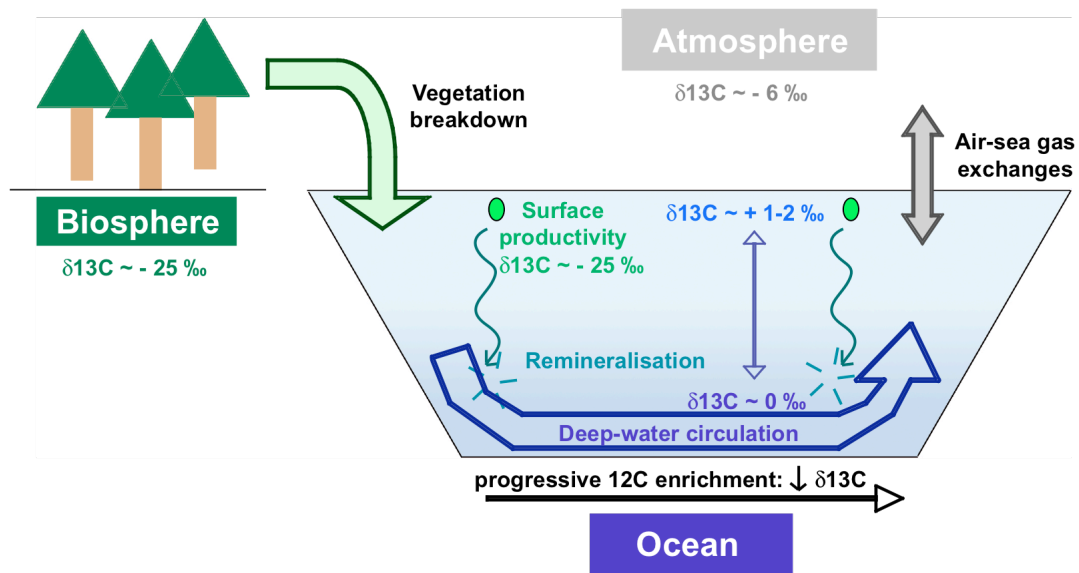
### 2.1. L'isotopie du carbone : $\delta^{13}\text{C}$

Le carbone possède trois isotopes naturels, les deux stables étant le  $^{12}\text{C}$  (98.9 %) et le  $^{13}\text{C}$  (1.1%), et l'isotope instable étant le  $^{14}\text{C}$  (traces). Ces isotopes ont les mêmes propriétés chimiques, mais le nombre différent de neutrons et donc une masse différente induit des propriétés physiques différentes. En paléocéanographie, on exprime le rapport  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  par rapport à un standard international, le PDB (Pee Dee Belemnite) pour le carbonate de calcium des foraminifères, selon la notation  $\delta^{13}\text{C}$  (en ‰):

$$\delta^{13}\text{C}_c = \left( \frac{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{CaCO}_3}}{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (17)$$

Pour analyser ce rapport isotopique dans les foraminifères, les tests de foraminifères sont grillés pour extraire la matière organique, puis dissous par de l'acide orthophosphorique. Le  $\text{CO}_2$  dégagé par la dissolution est alors analysé sur spectromètre de masse en phase gazeuse et le  $\delta^{13}\text{C}$  de la calcite calculé en fonction du standard PDB. L'intérêt du  $\delta^{13}\text{C}$  réside dans le fait que les isotopes du carbone subissent un

fractionnement au cours de la photosynthèse. Ainsi, la matière organique est très enrichie en isotope léger  $^{12}\text{C}$ , tandis que l'eau environnante, ou plutôt le DIC de cette eau, est comparativement enrichie en  $^{13}\text{C}$ . La reminéralisation de la matière organique en profondeur relâche du  $^{12}\text{C}$ , réduisant ainsi le  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC des eaux profondes (Figure 11). Or, plusieurs études ont montré que le  $\delta^{13}\text{C}$  des tests de foraminifères dépendait principalement de la signature isotopique du DIC ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) (e.g. Graham et al., 1981 ; Duplessy et al., 1984 ; McCorckle et al., 1990).



**Figure 11 :** Schéma simplifié des mécanismes contrôlant le  $\delta^{13}\text{C}$  du carbone inorganique dissous dans l'océan : processus biologiques (photosynthèse et respiration), circulation océanique, échanges océan-atmosphère et océan biosphère terrestre.

La distribution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  n'est pas homogène dans l'océan profond en raison de la circulation océanique (Kroopnick, 1985) : les eaux profondes se formant dans l'Atlantique Nord ont un  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  élevé correspondant à celui des eaux de surface, mais leur trajet en profondeur vers les océans austral et pacifique conduit à un enrichissement en nutriments et  $^{12}\text{C}$  en raison de la reminéralisation de la matière organique, et donc une diminution progressive du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ . Ainsi, une première application du  $\delta^{13}\text{C}$  peut être le traçage de la ventilation des masses d'eaux, ces dernières ayant un  $\delta^{13}\text{C}$  d'autant plus faible que leur temps de résidence en profondeur aura été long.

Comme nous l'avons vu plus haut, l'océan et l'atmosphère échangent du carbone, ce dernier étant soumis également au cours de ces processus à des échanges isotopiques. Néanmoins, ces échanges ont une influence limitée dans la plupart des régions océaniques par rapport aux processus biologiques (à l'exception de l'océan Austral), en raison d'un temps nécessaire à atteindre l'équilibre isotopique entre les deux compartiments bien plus important que le temps de renouvellement des eaux de surface (Broecker and Maier-Reimer, 1992 ; Lynch-Stieglitz et al., 1995). Par contre, les variations de stock en carbone de la biosphère continentale peuvent significativement affecter le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  lors, par exemple, de la présence de grandes calottes de glace dans l'hémisphère Nord comme au dernier maximum glaciaire. La présence de

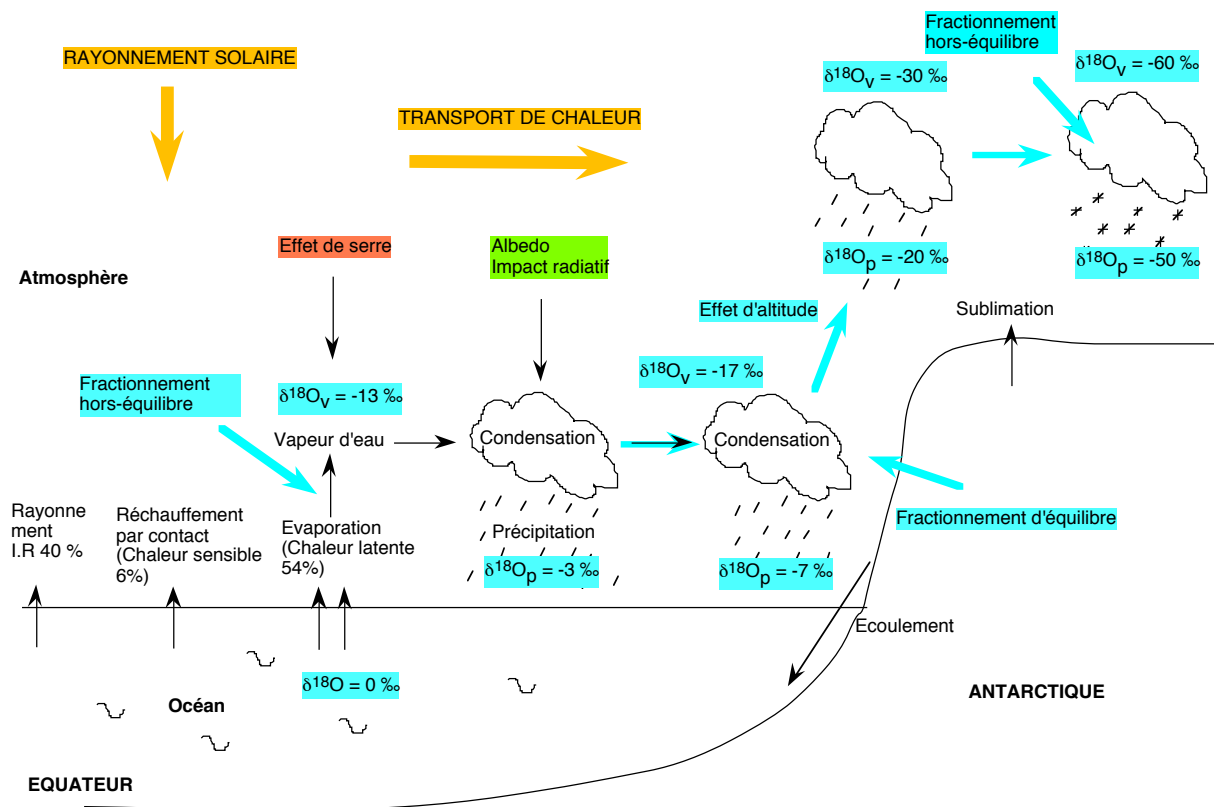
ces calottes ainsi que la forte modification du climat ont conduit à la destruction d'une partie de la végétation continentale, générant un transfert de carbone isotopiquement léger (enrichi en  $^{12}\text{C}$ ) des continents vers l'océan et conduisant à un changement de  $\sim -0.4\text{‰}$  entre l'actuel et le maximum glaciaire (Michel et al., 1995).

## 2.2. L'isotopie de l'oxygène : $\delta^{18}\text{O}$

L'oxygène possède plusieurs isotopes stables : le  $^{16}\text{O}$  est le plus abondant (99.762%), suivi par  $^{18}\text{O}$  (0.2%) et  $^{17}\text{O}$  (0.038%). De la même manière que pour le  $\delta^{13}\text{C}$ , en paléocéanographie, on exprime le rapport  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  par rapport à un standard international, le SMOW (Standard Mean Ocean Water) pour l'eau de mer et le PDB (Pee Dee Belemnite) pour le carbonate de calcium des foraminifères, selon la notation  $\delta^{18}\text{O}$  :

$$\delta^{18}\text{O}_c = \left( \frac{\left( \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{CaCO}_3}}{\left( \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{PDB}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (18)$$

L'analyse du  $\delta^{18}\text{O}$  se fait simultanément à celle du  $\delta^{13}\text{C}$ . Le  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcite dépend de celui de l'eau dans laquelle vivent les foraminifères. Par ailleurs, la différence de masse entre les deux isotopes  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  résulte en un fractionnement entre isotopes lors des différentes phases du cycle hydrologique : lors de l'évaporation de l'eau de mer, la vapeur produite va être enrichi en  $^{16}\text{O}$  relativement à l'eau originelle. De la même manière, lors du transport des masses d'air, la condensation de la vapeur d'eau va favoriser un enrichissement en  $^{16}\text{O}$  de la vapeur par perte des isotopes lourds de l'oxygène (qui vont préférentiellement se retrouver dans la fraction qui se condense pour donner l'eau de pluie). Ainsi, lorsque les masses d'air arrivent aux pôles ou encore aux glaciers de basses altitudes, elles sont très appauvries en  $^{18}\text{O}$ , alors que l'eau de mer a vu son bilan s'enrichir de cet isotope, et donc possède un  $\delta^{18}\text{O}$  plus élevé (Figure 12). La composition isotopique de l'eau de mer dépend donc du volume des glaces, qui vont séquestrer les isotopes légers, ainsi que de la balance locale entre évaporation et précipitation, et peut donc être directement relié à la salinité.



**Figure 12 :** Fractionnements isotopiques de l'oxygène dans le cycle hydrologique.

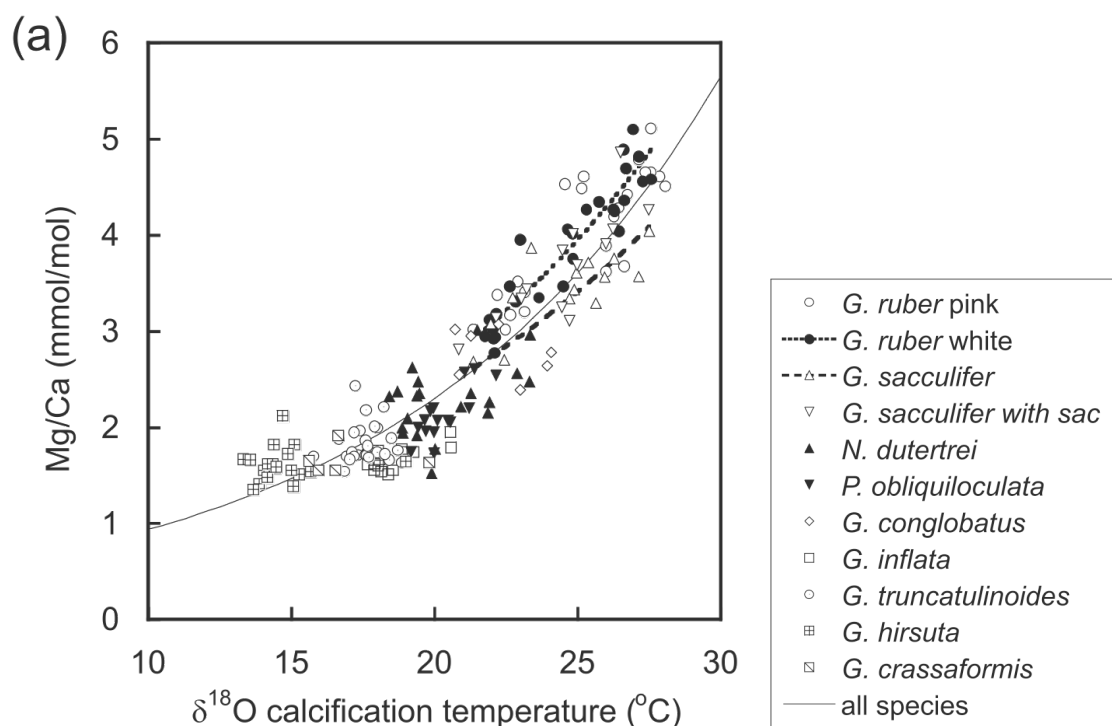
La composition isotopique de l'oxygène des carbonates océaniques (dont au premier chef les foraminifères) va refléter celle de l'eau de mer dans laquelle ils se développent, donnant ainsi accès à un moyen d'appréhender les variations du cycle hydrologique et des changements glaciaires/interglaciaires dans le passé. Néanmoins, le signal est complexe car la composition isotopique dans la calcite ne dépend pas uniquement de celle de l'eau, mais dépend également de la température, ce qui génère également un fractionnement isotopique lors de l'incorporation de l'oxygène. Cet effet de la température est exprimé dans l'équation du thermomètre isotopique (e.g. Shackleton, 1974) :

$$T = 16.9 - 4.38(\delta^{18}O_c - \delta^{18}O_{sw}) + 0.1(\delta^{18}O_c - \delta^{18}O_{sw})^2 \quad (19)$$

Ainsi, pour reconstruire le  $\delta^{18}O$  de l'eau de mer et donc estimer la salinité, il est nécessaire soit d'estimer les variations de température indépendamment des isotopes de l'oxygène, comme par exemple avec le Mg/Ca des foraminifères planctoniques, soit d'être sûr que la température ne varie pas dans la zone étudiée (cas des foraminifères benthiques dans certaines zones de l'océan profond où la température est proche du point de congélation actuellement et ne saurait donc être beaucoup plus faible).

### 2.3. Le paléothermomètre Mg/Ca

Les tests de foraminifères contiennent différents éléments traces, comme le  $Mg^{2+}$  qui va pouvoir remplacer l'ion majoritaire  $Ca^{2+}$  en s'intégrant dans le réseau cristallin. Or, cette réaction est endothermique, et est donc contrôlée par la température. L'augmentation de la concentration en Mg (et donc du rapport Mg/Ca) avec la température (Figure 13) a été démontré dans de nombreuses études effectuées sur des cultures de foraminifères, des foraminifères obtenus lors de pêches au filet ou dans des pièges à particules ou encore prélevés dans des sommets de carottes (Nürnberg et al., 1996 ; Lea et al., 1999 ; Elderfield and Ganssen, 2000 ; Deckens et al., 2002 ; Anand et al., 2003).



**Figure 13 :** Evolution du rapport Mg/Ca de la calcite de différentes espèces de foraminifères en fonction de la température de calcification (Anand et al., 2003).

La mesure du Mg/Ca des tests de foraminifères enfouis dans le sédiment permet ainsi d'estimer les paléotempératures par le biais de l'équation :  $Mg/Ca \text{ (mmol/mol)} = B \exp(AT)$  avec A et B constantes exponentielle et pré-exponentielle et T la température en  $^{\circ}C$ .

Néanmoins, ce proxy est soumis à l'influence de la dissolution partielle des tests de foraminifères à grande profondeur (e.g. Lohmann, 1995 ; Rosenthal, 2000), qui peut générer un biais substantiel de par la sous-estimation du Mg/Ca pour les reconstructions de paléo-températures. De plus, Mathien-Bard et Bassinot (2009) ont montré que la salinité influait également sur ce proxy, une variation de 1% de la salinité induisant une variation de  $\sim 1.6^{\circ}C$  de la température reconstruite. Ces facteurs complexifient donc les paléo-reconstructions de température, mais il est indispensable de les prendre en compte.

### 3. Un nouveau traceur géochimique : le rapport B/Ca

Ce traceur fait l'objet d'un développement plus important que ceux présentés plus haut dans la mesure où c'est un traceur récemment développé et qu'il constitue l'objet principal de cette thèse. Je présente, ici, les bases chimiques pour comprendre comment le rapport B/Ca mesuré sur les coquilles de foraminifères nous renseigne sur la chimie de l'océan. Un chapitre spécifique de ce mémoire sera consacré, plus loin, à la mesure du rapport B/Ca et les améliorations apportées pour cette mesure pendant mon travail de thèse doctorale.

#### 3.1. Le bore dans l'océan et dans les carbonates biogéniques

Dans l'océan, le bore existe sous deux formes distinctes, l'acide borique  $B(OH)_3$  d'une part, l'ion borate  $B(OH)_4^-$  d'autre part, dont les proportions sont dépendantes du pH (Figure 2). L'équilibre entre ces deux formes est exprimé par la constante  $K_B$  :

$$K_B^* = \frac{[H^+][B(OH)_4^-]}{[B(OH)_3]} \quad (20)$$

Au pH actuel de l'Océan, c'est l'acide borique qui est majoritaire par rapport à l'ion borate. La concentration en bore total de l'eau de mer peut s'écrire :

$$B_T = [B(OH)_3] + [B(OH)_4^-] \quad (21)$$

Le temps de résidence du bore dans l'océan est de l'ordre de 14 Ma (Vengosh et al., 1991 ; Lemarchand et al., 2000), et sa concentration totale dans l'océan ouvert varie donc principalement avec la salinité sur cette échelle de temps (Lee et al., 2010). Ainsi, en combinant (20) et (21) on peut exprimer la concentration en ions borates en fonction du pH (protons  $[H^+]$ ), de la concentration en bore totale (fonction de S), et de la constante  $K_B^*$  (fonction de T, S et P) :

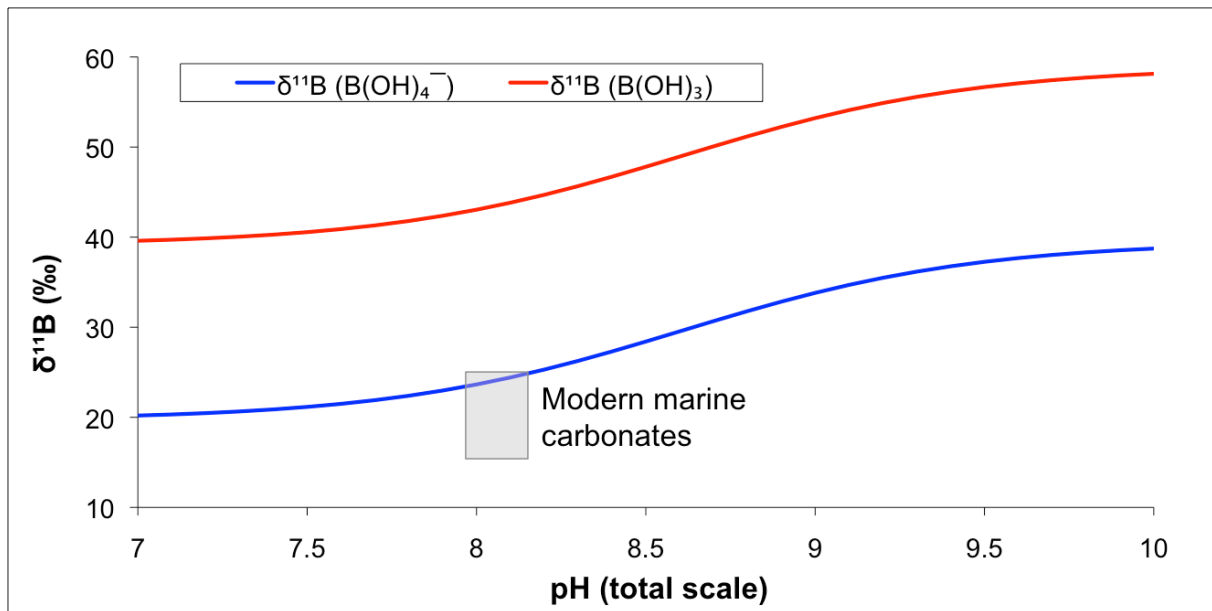
$$B(OH)_4^- = \frac{B_T}{1 + [H^+]/K_B^*} \quad (22)$$

Hemming et Hanson (1992) ont proposé un mécanisme d'incorporation du bore dans les biocarbonates fondé sur l'hypothèse que seul l'ion borate est incorporé à l'intérieur du réseau cristallin. Cette incorporation peut s'exprimer comme suit :



Cette hypothèse d'incorporation de l'ion borate seul est basée sur la mesure des isotopes du bore. Le bore possède deux isotopes stable,  $^{10}B$  et  $^{11}B$ , qui représentent respectivement 19.82% et 80.18% du bore total (IUPAC, 1998). Or, l'acide borique est enrichi en  $^{11}B$  comparé aux ions borates, et en raison d'un

fractionnement isotopique constant entre ces deux espèces, leur compositions isotopiques respectives sont fonctions du pH (Hemming et Hanson, 1992 ; Zeebe, 2005)(figure 14). La mesure des isotopes du bore a permis de montrer que la composition isotopique des biocarbonates : 1/se rapproche de la composition isotopique de l'ion borate seul (Hemming et Hanson, 1992 ; Sanyal et al., 1996), et 2/evolue simultanément et avec la même pente que l'ion borate en fonction du pH (Sanyal et al., 1995, 1996 ; Hönisch et al., 2007, 2008). Ces deux indices incitent donc à penser que ce sont bien les ions borates qui sont préférentiellement incorporés dans les biocarbonates.



**Figure 14 :** Compositions isotopiques du bore dans les espèces acide borique et ion borate en fonction du pH (Kakihana et al., 1977). Le rectangle grisé indique les compositions isotopiques du bore rencontrées dans les carbonates marins actuels (Hemming and Hanson, 1992).

Néanmoins, des études récentes ont montré qu'à l'intérieur des carbonates biogéniques, et plus particulièrement de la calcite, une partie du bore est coordonnée sous sa forme trigonale (jusqu'à 50% du bore total) et non sa forme tétraédrique, impliquant une possible incorporation d'acide borique lors de la calcification (Hemming et al., 1998a; Klochko et al., 2009; Rollion-Bard et al., 2011). L'incorporation du bore, et de manière plus générale la calcification, sont des phénomènes extrêmement complexes qui vont dépendre du type de carbonate (calcite ou aragonite), de l'espèce étudiée, ou encore des conditions environnementales. Ces mécanismes de calcification restent encore mal contraints, et de nombreuses questions subsistent, comme par exemple (1) l'effet de l'élévation du pH dans les vacuoles des foraminifères (De Nooijer et al., 2009, Rollion-Bard and Erez, 2010) pour favoriser la calcification, ou (2) s'il existe une préférence d'absorption pour l'espèce chargée ou non chargée vers le site de calcification. Même si ces questions restent ouvertes, toutes les études portant sur la mesure des isotopes des carbonates, qu'ils soient biogéniques ou inorganiques, ont montré cette forte similitude entre leurs signatures isotopiques et celle de l'ion borate. Ainsi, dans la suite de ce travail, nous nous baserons sur l'hypothèse de l'incorporation exclusive de l'ion borate dans les carbonates.

### 3.2. Le rapport B/Ca des foraminifères : un proxy pour le cycle du carbone dans l'océan

Comme nous venons de le voir, le pH de l'eau de mer et les spéciations du carbone inorganique et du bore dissous sont étroitement liés. La mesure de la quantité d'ions borates incorporée au sein de la calcite des foraminifères, planctoniques et benthiques, ouvre donc la voie au développement de nouveaux traceurs pour reconstruire les changements passés du système carbone (Yu et al., 2007 ; Yu and Elderfield, 2007)

Dans le cas des foraminifères planctoniques, si l'on admet que l'incorporation du bore dans la calcite d'un foraminifère est contrôlée par un coefficient apparent de partition  $K_D$ , l'équation 23 peut s'écrire comme :

$$K_D = \frac{[HBO_3^- / CO_3^{2-}]_{CaCO_3}}{[B(OH)_4^- / HCO_3^-]_{seawater}} \quad (24)$$

Si le bore n'est incorporé dans la calcite que selon le mécanisme décrit par l'équation 23, la concentration en  $HBO_3^{2-}$  est strictement égale à la concentration en élément bore seul dans la calcite. De plus, étant donné que la calcite des foraminifères est constituée de  $CaCO_3$  et que la complexation du calcium par d'autres ions que les ions carbonates dans le réseau cristallin ne se fait qu'à l'état de trace, on peut en déduire une sensible égalité entre la concentration en ions carbonates et la concentration en ions calcium dans la calcite (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001, Yu et al., 2007). On peut ainsi remplacer le numérateur dans l'équation 21 pour obtenir :

$$K_D = \frac{[B/Ca]_{CaCO_3}}{[B(OH)_4^- / HCO_3^-]_{seawater}} \quad (25)$$

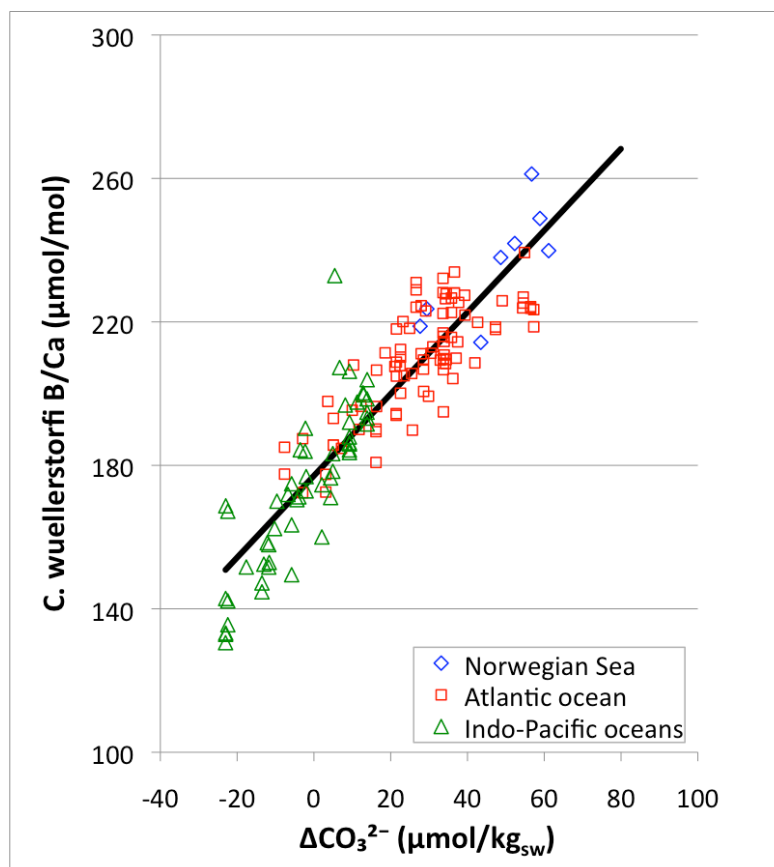
soit :

$$[B/Ca]_{CaCO_3} = K_D \times [B(OH)_4^- / HCO_3^-]_{seawater} \quad (26)$$

Or, dans la gamme de variation de pH de l'océan actuel, soit entre 7.8 et 8.3, les concentrations en ions borates augmentent avec le pH tandis que celles des ions bicarbonates diminuent (figure 2). Le rapport  $[B(OH)_4^- / HCO_3^-]$  varie donc de manière proportionnelle au pH. Ainsi, si l'on connaît le coefficient de partition  $K_D$ , qui est spécifique à une espèce de foraminifère (Yu et al., 2007 ; Foster, 2008 ; Allen et al., 2011) et si l'on a mesuré le B/Ca dans les tests de cette espèce, Yu et al (2007) ont montré qu'il est possible de reconstruire le pH des eaux de surface dans lequel se sont développés les foraminifères étudiés. Depuis l'étude initiale de Yu et al., plusieurs autres études ont utilisé cette méthode de mesure du B/Ca pour évaluer les variations de paléo-pH sur des périodes allant de la dernière déglaciation jusqu'à plusieurs millions d'années (Foster, 2008 ; Tripathi et al., 2009 ; Palmer et al., 2010).



Pour ce qui concerne les foraminifères benthiques, Yu and Elderfield (2007) ont étudié le rapport existant entre le B/Ca de plusieurs espèces et les paramètres du système du carbone des eaux de fond. Leur étude a montré que l'utilisation d'un  $K_D$  spécifique n'est pas applicable aux foraminifères benthiques car, ici, le rapport B/Ca n'est pas contrôlé uniquement par le ratio  $[B(OH)_4^-/HCO_3^-]$  (et donc par le pH), et que le  $K_D$  n'était lié par aucune relation simple à l'un des différents paramètres hydrographiques testés (température, pH, DIC,  $\Delta CO_3^{2-}$ ). Yu et Elderfield ont donc proposé une approche empirique permettant de lier le B/Ca des foraminifères benthiques à l'un des paramètres du système carbonate. Ils ont ainsi mis en évidence des relations linéaires liant le B/Ca de plusieurs espèces de foraminifères benthiques, issus de sommets de carotte provenant des trois grands bassins océaniques, à la saturation en ion carbonate des eaux de fond, le  $\Delta CO_3^{2-}$  (Figure 15). Ce résultat est d'une certaine façon cohérent avec plusieurs études antérieures qui avaient montré que la saturation des eaux de fond intervenait dans l'incorporation de certains éléments traces (Mg, Zn, Cd et Li) dans la calcite des foraminifères (Rosenthal et al., 2006 ; Marchitto et al., 2000 , 2005 ; Lear and Rosenthal, 2006).



**Figure 15 :** Calibration empirique de Yu et Elderfield (2007) mettant en évidence la relation linéaire liant le rapport B/Ca de l'espèce *Cibicidoides wuellerstorfi* et la saturation en ions carbonates des eaux de fond. La droite noire représente la régression linéaire obtenue sur l'ensemble des données ( $B/Ca=1.14 \times \Delta CO_3^{2-} +177.1$ ).

L'étude de Yu et Elderfield (2007) a également mis en évidence la forte disparité de valeurs de B/Ca entre les différentes espèces de foraminifères benthiques étudiées, permettant ainsi de « sélectionner » les espèces à étudier en fonction de : 1/leur rapport B/Ca, ce dernier étant d'autant plus facile à mesurer qu'il est grand et 2/ leur sensibilité aux variations de  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ , une sensibilité plus grande signifiant une meilleure différenciation des variations lors des reconstructions de  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ . Ainsi, le rapport B/Ca de l'espèce *Cibicidoides wuellerstorfi* montre d'une part les plus hautes valeurs de B/Ca mais également la sensibilité la plus grande aux variations de  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ . Il a de plus l'avantage d'être un foraminifère épibenthique et sera donc mieux à même de représenter les variations de l'eau profonde sans avoir été influencé par les caractéristiques des eaux interstitielles. L'utilisation du B/Ca des foraminifères benthiques permet de reconstruire le  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  et peut donc donner des indications sur la position de l'horizon de saturation, les changements de masses d'eau caractérisées par des niveaux de saturation plus ou moins haut (Yu et al., 2010 ; Raitsch et al., 2011), et permet également de quantifier les variations de la concentration en ion carbonate des eaux profondes au cours du temps (Yu et al., 2010).



# **Chapitre II : Développement de la mesure du B/Ca au LSCE**

## **Introduction**

Dans le but de développer l'analyse du B/Ca au LSCE, j'ai choisi de démarrer sur la base de deux protocoles publiés pour les foraminifères : (1) le protocole d'analyse des éléments traces dans les coquilles de foraminifères à l'aide d'un ICP-MS établi par Yu et al. (2005), et (2) le protocole de nettoyage des foraminifères pour l'analyse des éléments traces de la calcite proposé par Barker et al. (2003). Ces protocoles décrivent d'une part les étapes de nettoyages nécessaires pour « dépolluer » les échantillons des contaminants qui peuvent s'y intégrer durant la sédimentation ou après dépôt, et d'autre part l'influence de certains paramètres chimiques (échantillons) ou physiques (instrumentation) influant sur la mesure du B/Ca. J'ai également pris en compte les travaux analytiques déjà en place au LSCE concernant l'analyse par ICP-QMS des éléments traces (incluant le B/Ca) pour les spéléothèmes ou les coraux (Douville et al., 2010 ; Bourdin et al., 2011 ; Hathorne et al., *in prep.*). La première partie de cette thèse (~12 mois) a donc consisté à implémenter ces protocoles au LSCE puis à effectuer un certain nombre d'expériences pour les tester et, le cas échéant, les améliorer.

Dans ce chapitre, nous allons nous attacher à détailler plus particulièrement:

1/ comment se réalise l'analyse des éléments traces des tests de foraminifères, et plus particulièrement pour le bore, en terme de difficultés d'analyse, de principe de mesure et de configuration de l'appareil servant à la mesure;

2/ les adaptations faites au protocole d'analyse pour mieux contraindre le B/Ca, en terme de gestion des blancs, des solutions de calibration, des standards et de traitement des données, dans le but d'atteindre une meilleure reproductibilité.

3/les techniques employées pour la préparation des échantillons de foraminifères, avec leur lavage et l'influence de chacune des étapes qui le compose;

4/ nous terminerons par discuter les données de l'intercomparaison en cours avec le Godwin Laboratory (Cambridge) – le laboratoire qui a initié la mesure du B/Ca sur les coquilles de foraminifères.

# **1. L'analyse du B/Ca sur spectromètre de masse ICP-QMS**

## **1.1. Le B/Ca des foraminifères : de la difficulté de l'analyse**

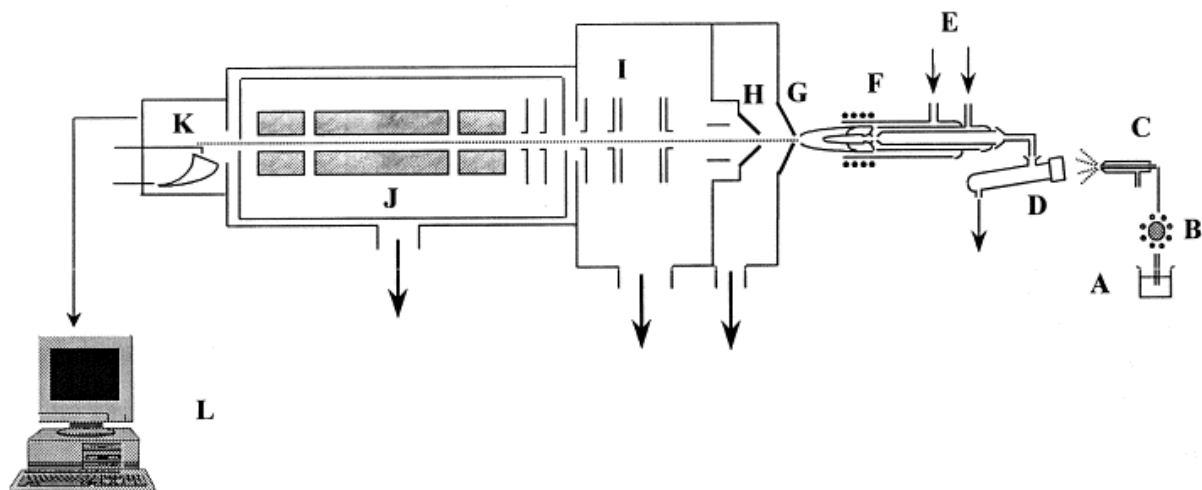
La mesure du bore présente plusieurs difficultés qu'il est essentiel de prendre en compte pour optimiser son analyse. Avant tout, le bore est un élément présent dans de nombreux matériaux, en plus ou moins grande concentration. Il est notamment présent dans les verres borosilicatés, qui sont extensivement employés en laboratoire pour leurs propriétés de résistance chimique et thermique. Cette particularité d'omniprésence du bore dans la plupart des matériaux oblige à la plus grande circonspection quant à la matière dont est composé le matériel servant à la mesure du B/Ca. Ainsi, afin d'éviter toute contamination due au matériel, pour la mesure du B/Ca dans les foraminifères nous avons choisi d'utiliser, tant pour le nettoyage que pour la mesure, des matériaux inertes vis-à-vis du bore, tels que les plastiques Téflon® PFA et FEP, ou le quartz en remplacement du verre (chambre de nébulisation de l'ICP-QMS).

Du point de vue solutions, et notamment les solutions commerciales servant aux nettoyages ou utilisées pour préparer des solutions de calibration, le bore pose également problème. C'est en effet un élément relativement difficile à éliminer et les solutions commerciales, notamment la soude (NaOH), peuvent contenir des traces non négligeables de bore, d'autant plus qu'un grand nombre de ces solutions sont commercialisées dans des bouteilles en borosilicates. Nous avons donc utilisé essentiellement des réactifs concentrés de haute pureté, dilués dans de l'eau ultrapure (résistivité de 18.2 M $\Omega$ .m) obtenue à l'aide d'un purificateur Elga® Maxima avec de l'eau préalablement permutée sur une colonne Aquadem® PF210. Nous avons également limité la concentration des solutions pouvant présenter un risque du fait de la suspicion de présence de bore en quantité non négligeable dans ces solutions (voir section 3.2).

Le bore est également un élément que l'on pourrait qualifier de « collant », c'est à dire ayant une très forte propension à adhérer aux parois. Il présente donc des propriétés d'effets mémoires élevées. Cette particularité se produit essentiellement dans les milieux neutres ou peu acides, le bore risquant ensuite d'être relargué et donc de contaminer les échantillons. Ainsi, pour éviter toute contamination, il est nécessaire d'adapter les concentrations des solutions servant à dissoudre l'échantillon lors du nettoyage (voir 3.2), mais également celles des solutions servant à rincer l'appareil de mesure. En effet, il apparaît plus efficace d'utiliser comme solution de rinçage un acide de haute pureté plus acide que la solution contenant l'échantillon afin de désorber plus de bore (voir section suivante). La facilité d'adsorption du bore pose également un autre problème au niveau de la mesure sur ICPMS: plus de temps est nécessaire pour stabiliser le signal en bore d'un échantillon, ce qui signifie une consommation importante de solution et donc une perte d'échantillon. De même, plus de temps est nécessaire pour le rinçage, afin de désorber le bore s'étant déposé sur les parois (capillaires, nébuliseur, chambre).

## 1.2. Principes de mesure et préparation de l'ICP-MS

En raison de la faible concentration des éléments traces dans la calcite des foraminifères, leur analyse requiert des appareils sensibles et précis capables de mesurer de quelques  $\text{ng.L}^{-1}$  à quelques  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . L'appareil adapté pour ce type de mesure est le spectromètre de masse, et plus précisément les spectromètres à torche à plasma (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer). Ces ICP-MS fonctionnent sur un principe simple: l'échantillon en solution est transformé en aérosol par un nébuliseur, puis transporté jusqu'à la source. La source est une torche à plasma, le plasma étant un gaz (l'argon) ionisé dont la température avoisine les 6000 à 8000 °K. Dans ce plasma, la matrice est vaporisée et les éléments traces sont atomisés ou ionisés. Dans le cas d'un ICP-MS à quadrupole (ICP-QMS), les différents éléments chimiques composant l'échantillon sont alors séparés selon leur rapport masse/charge ( $m/z$ ) avant d'être comptés par un détecteur de type Multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes: (Figure 16), tandis que dans un appareil de spectrométrie d'émission lumineuse à source plasma (ICP- AES pour Atomic Emission Spectroscopy) on détecte l'émission lumineuse produite par la désexcitation des éléments. Ces deux types d'appareil sont complémentaires: 1) l'ICP-AES présente une très bonne précision ( $\sim 0.2-0.5\%$ ) par exemple pour les métaux de transition ou les alcalino-terreux (ex : Mg/Ca) mais les limites de détection sont limitées à quelques ppb; 2) l'ICP-QMS se caractérise par une gamme dynamique linéaire de plus de huit ordres de grandeur lui permettant de travailler aussi bien sur les éléments majeurs que sur les éléments traces. Les limites de détection atteintes sont inférieures au ppt pour de nombreux éléments du tableau périodique et les niveaux de précisions sont de l'ordre du % à quelques ‰. Les interférences spectrales limitent l'utilisation de l'ICP-QMS pour la quantification précise des éléments situés entre 40 et 80 u.m.a (métaux de transition l'ICP-QMS), mais ces dernières années le développement des « cellules collisions - réactions » a permis de remédier à cet inconvénient majeur.

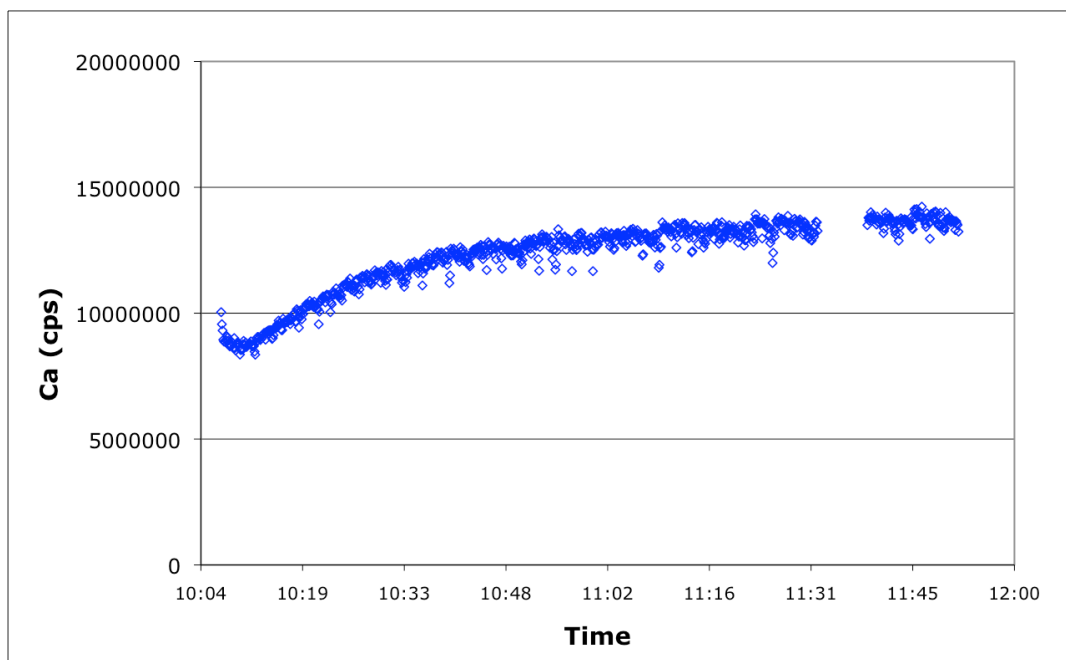


**Figure 16 :** Fonctionnement d'un spectromètre de masse à source plasma ICP-QMS. A-D : introduction de l'échantillon (respectivement tube, pompe péristaltique, nébuliseur, chambre) ; E : torche à plasma ; F : bobine ; G et H : cônes (sampler et skimmer, respectivement) ; I : lentilles ; J : quadrupole et K : détecteur

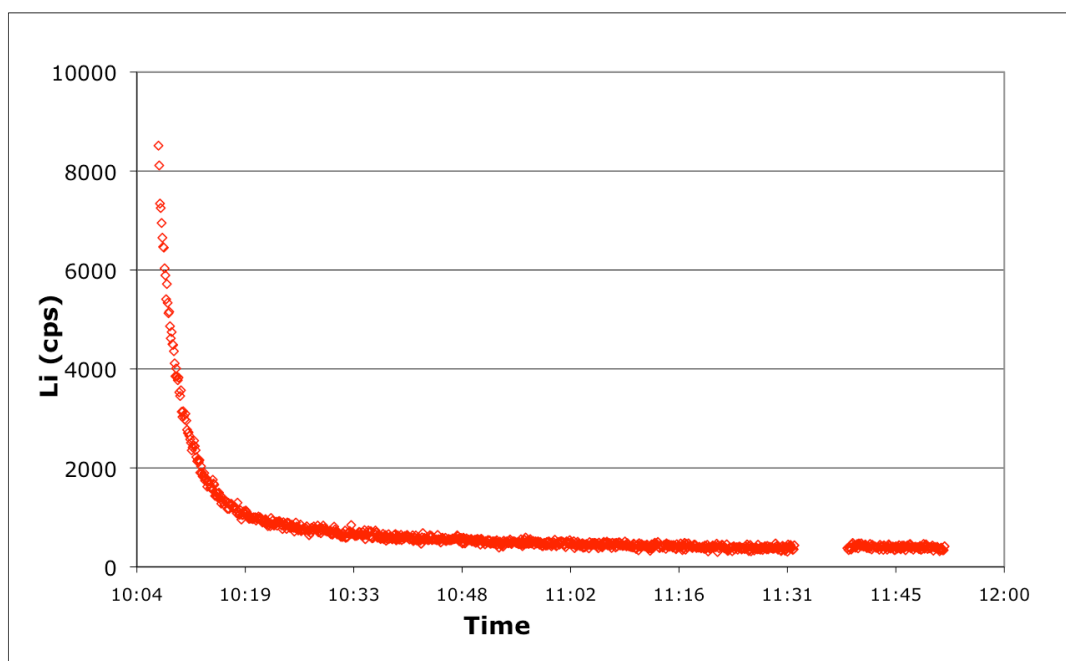
La spectrophotométrie d'émission atomique (ICP-AES) est une technique utilisée couramment pour la mesure du Mg/Ca des tests de foraminifères (e.g. Elderfield and Ganssen, 2000 ; de Villiers et al., 2002 ; Anand et al., 2003), mais la mesure précise du rapport B/Ca requiert une grande sensibilité, laquelle est obtenue sur ICP-QMS. Cette mesure présente deux difficultés majeures: l'effet de la matrice calcium qui nécessite de faire un compromis entre concentration en bore et précision de la mesure (Yu et al., 2005), et l'effet mémoire du bore de par son adsorption sur les parois.

Yu et al. (2005) ont montré que la matrice calcium, c'est à dire la concentration en Ca de l'échantillon après dissolution, avait une forte influence sur la précision de la mesure d'éléments traces légers comme Li et Mg, ou plus lourds comme Zn ou U. Pour contrer cet effet de matrice, il est donc nécessaire que tous les échantillons, ainsi que les solutions de calibration et les standards, possèdent la même matrice calcium lors de la mesure d'éléments traces. Le niveau de présence à 100 ppm de calcium a été retenu pour tenir compte de l'effet de matrice car cela permet d'obtenir une bonne reproductibilité sur l'ensemble des éléments majeurs et traces sans dérive majeure liée par exemple à l'encrassement des cônes par des dépôts de Ca, tout en assurant des niveaux de concentration suffisant pour leur détection (Yu et al., 2005). Ainsi, chaque échantillon doit être mesuré deux fois : (i) une première fois pour déterminer le niveau initial de la concentration en Ca, et (ii) une seconde fois pour la mesure finale, précise du B/Ca et du Mg/Ca, une fois que la concentration en [Ca] a été ramenée autour de 100ppm par dilution de la solution initiale. Nous utilisons un ICP- AES Varian® Vista pour la mesure de la concentration initiale en Ca. L'usage de l'ICP-AES permet ainsi de disposer des concentrations en Ca des échantillons et de les diluer à 100 ppm avant même la fin des calibrations sur ICP-QMS. Un faible volume de la solution contenant l'échantillon dissous est dilué arbitrairement (~1/5) puis mesuré sur ICP-AES afin de déterminer sa concentration en calcium. La concentration de l'échantillon en calcium est alors ajustée à 100 ppm par dilution avant de mesurer les éléments traces sur ICP-QMS.

Néanmoins, les relativement hautes valeurs de calcium posent un autre problème : l'encrassement progressif des cônes (figure 12, G et H) par dépôt de calcium, générant ainsi une perte de sensibilité lors de la mesure. Afin d'éviter une dérive excessive de l'ICP-QMS due à cet encrassement progressif, nous avons procédé à un conditionnement des cônes (Yu et al., 2005 ; Bourdin et al., 2011): préalablement à l'analyse, une solution à 100 ppm de calcium (issue du standard de calcite inorganique BAM) est introduite dans l'ICP-QMS pendant plusieurs heures (2 à 3). Cet encrassement volontaire permet de déposer un film de Ca relativement uniforme sur les cônes, prévenant ainsi toute dérive excessive par la suite. Les figures 10 et 11 montrent l'évolution des signaux du calcium et du lithium au cours de l'encrassement : le calcium montre au départ une perte de signal, puis le signal augmente ensuite au fur et à mesure de l'augmentation de saturation des cônes par le calcium avant que sa valeur ne se stabilise (figure 17). Dans le cas du lithium, présent en faible quantité dans le standard BAM, on observe une très forte décroissance au début de la phase d'encrassement et une stabilisation progressive du signal lorsque la durée d'encrassement augmente (Figure 18). Ainsi, malgré une perte de sensibilité sur certains éléments (notamment les légers), l'encrassement permet d'améliorer grandement la stabilité du signal, avec des dérives machine inférieures à 10% lors d'une session de mesure (une journée). Cet encrassement permet donc d'améliorer la reproductibilité des mesures.



**Figure 17 :** Evolution du signal de calcium (en coup par seconde, cps) au cours d'une phase d'encrassement des cônes. De 11h31 à 11h38, les données ne sont pas présentées car aberrantes, à la suite d'un désamorçage de l'appareil de mesure.



**Figure 18 :** Evolution du signal de lithium au cours de la phase d'encrassement (cps). De 11h31 à 11h38, les données ne sont pas présentées car aberrantes, à la suite d'un désamorçage de l'appareil de mesure.

Les effets mémoire liés au bore pose également problème lors de la mesure, sa forte propension à adhérer aux parois pouvant générer un biais. L'analyse des éléments traces sur ICP-QMS se produit comme suit : le voltage appliqué dans le quadrupole (figure 12, J) varie continuellement, séparant ainsi les ions par leur rapport  $m/z$ , qui sont donc comptés les uns après les autres. Chaque balayage (sweep) de l'ensemble de la

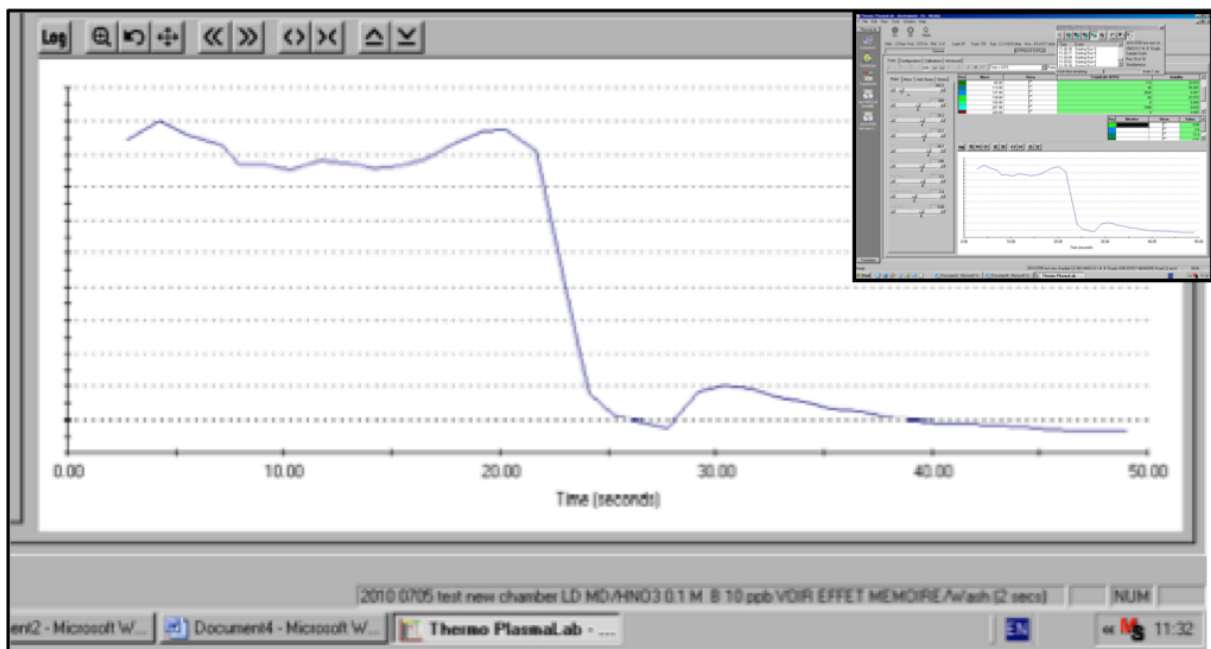


gamme m/z est reproduit plusieurs dizaines de fois (en moyenne 60 fois) pour obtenir une réplique (run), et plusieurs répliques (de 5 à 20) sont effectuées pour obtenir la mesure finale de chaque élément. Or, dans le cas du bore, les premières expériences ont montré une sous-estimation systématique du bore lors des 3 à 4 premiers runs, allant de -10% à -5% de la valeur moyenne finale. Cet écart sur les premiers runs, les suivants montrant des valeurs stables, est l'illustration de l'effet mémoire du bore : lors de la prise (uptake) d'échantillon, le bore se dépose d'abord sur les parois des capillaires, du nébuliseur et de la chambre, diminuant ainsi la concentration dans le nébulisat mesuré par le spectromètre de masse. Tandis que la solution continue d'être injectée dans la machine, on atteint progressivement une saturation pour le bore adsorbé sur les parois et la concentration en bore du nébulisat envoyé dans la torche plasma se stabilise (Table 1). Pour contrer cet effet mémoire, nous avons choisi d'allonger artificiellement le temps d'uptake sur l'appareil de mesure, ce qui permet de ne mesurer le bore qu'au moment où sa concentration est stable. Néanmoins, nous avons dû limiter cet allongement à une durée suffisamment courte pour ne pas risquer de perdre trop de solution d'échantillon, et afin de conserver un nombre de runs suffisant pour obtenir une bonne statistique de comptage et une bonne reproductibilité entre échantillons. Les premiers runs de chaque échantillon sont donc systématiquement vérifiés, et les runs présentant des valeurs faibles par rapport à l'ensemble de la mesure sont alors exclus (Table 1).

Run	7Li	10B	11B	24Mg	48Ca	
1	1098.05	4064.71	20555.65	1.25E+06	1.22E+07	
2	1198.06	4286.79	20923.81	1.23E+06	1.22E+07	
3	1114.05	4296.79	21732.79	1.24E+06	1.22E+07	
4	1208.06	4206.76	21407.19	1.23E+06	1.22E+07	
5	1094.05	4442.85	21715.26	1.23E+06	1.22E+07	
6	1114.05	4270.78	22551.85	1.24E+06	1.21E+07	
7	1170.06	4442.85	22121.02	1.23E+06	1.21E+07	
8	1040.05	4570.90	22479.21	1.23E+06	1.22E+07	
9	1074.05	4322.80	21973.24	1.23E+06	1.21E+07	
10	1096.05	4414.84	21965.73	1.23E+06	1.22E+07	
With all runs	Mean	1120.65	4332.01	21742.57	1.24E+06	1.22E+07
	S.D.	54.42	142.50	635.63	6.64E+03	6.21E+04
	%RSD	4.86	3.29	2.92	0.54	0.51
First runs excluded	Mean	1120.65	4410.84	21993.29	1.24E+06	1.22E+07
	S.D.	54.42	104.93	388.08	6.64E+03	6.21E+04
	%RSD	4.86	2.38	1.76	0.54	0.51

**Table 1 :** Illustration de l'effet mémoire du bore dans l'ICP-QMS lors d'une mesure d'un standard JcP-1. L'exclusion des premiers runs (en jaune), qui possèdent des valeurs plus faibles que les suivants, permet d'augmenter la reproductibilité de la mesure (% de déviation standard relative, en rouge). Cette table montre également que parmi les éléments présentés, seul le bore possède cet effet mémoire, ainsi qu'un comportement différents des deux isotopes du bore. En raison de sa plus grande abondance (qui implique un plus grand nombre de coup sur cette masse), c'est l'isotope <sup>11</sup>B qui a été retenu pour la mesure du B/Ca.

L'effet mémoire ne joue pas uniquement sur les échantillons mais également sur les blancs. La figure 15 illustre l'évolution de la teneur en bore au cours de la phase de rinçage qui suit chaque échantillon : les concentrations en bore sont tout d'abord élevées, puis diminuent brusquement suite à l'ajout de l'acide de rinçage. Cet acide de rinçage,  $\text{HNO}_3$  0,5N, est cinq fois plus concentré que celui des échantillons et des blancs (0,1N) afin de permettre de désorber plus de bore. La figure 19 montre cet effet : après la brusque diminution du niveau de bore, on observe une légère augmentation puis une diminution très progressive du bore. Ce comportement s'explique par la désorption progressive du bore des parois sous l'effet de l'acide de rinçage. Ainsi nous avons également augmenté légèrement la durée du rinçage par rapport à nos premières mesures, le passant de 40 secondes à 50 secondes. Cependant, cet allongement du temps de rinçage s'est révélé insuffisant dans les cas particuliers de solutions plus concentrées en bore, notamment le standard JcP-1 : son rapport B/Ca atteint  $\sim 460 \mu\text{mol/mol}$ , soit  $\sim 11.7 \text{ppb}$  de bore en solution, comparativement aux moyennes de  $\sim 120 \mu\text{mol/mol}$  ( $\sim 3.2 \text{ppb}$ ) et  $\sim 90 \mu\text{mol/mol}$  ( $\sim 2.2 \text{ppb}$ ) pour les espèces planctoniques *G. ruber* et *G. sacculifer*, respectivement, et une moyenne de  $\sim 200 \mu\text{mol/mol}$  ( $5.2 \text{ppb}$ ) pour l'espèce de foraminifères benthiques *C. wuellerstorfi*. Les blancs suivant ces standards montrent systématiquement des teneurs en bore plus élevées. Ainsi, lors du passage de ce standard international JcP-1, nous avons donc choisi d'intercaler un blanc supplémentaire (voir section 2.1).



**Figure 19 :** Capture d'écran du logiciel Thermo Plasmalab pendant le rinçage d'une solution à 10 ppb de bore mesurée pendant 10 runs. La courbe montre l'évolution de la concentration en bore (approximativement 10000 cps par unité verticale, soit environ 7000 cps en fin de rinçage) en fonction du temps de rinçage (seconde).

### 1.3. Configuration finale de l'ICP-QMS et limite de détection

51

La table 2 montre l'ensemble des paramètres optimisés pour la mesure du B/Ca des foraminifères planctoniques par ICP-QMS. Ces paramètres prennent en compte à la fois le matériel utilisé, mais également les débits moyens de gaz observés, notamment pour l'introduction de l'échantillon par effet venturi, le flux d'argon dans le nébuliseur entraînant l'aspiration l'échantillon. Un nombre accru de position dans le passeur automatique (48 positions contre 24 dans la configuration précédent le développement du B/Ca sur foraminifères) permet d'éviter une surcharge d'opérations dans ce compartiment (changement de tubes d'échantillons, mise en place des blancs,...) qui peuvent entraîner une contamination par contact avec la sonde de prélèvement ou par simple échange atmosphérique (poussières, vapeurs,...). Le diamètre interne des capillaires permet d'ajouter une contrainte supplémentaire sur le débit du nébuliseur, et donc sur la prise d'échantillon.

<b>Instrument and introduction settings</b>		<b>Description/value</b>	
Spectrometer		Thermo Electron X-Series <sup>II</sup>	
RF Power		1340 W	
Scan mode		Peak jumping	
Detection mode		Pulse counting	
Gas flow rate			
Plasma		13 L/min	
Auxiliary		0.8 L/min	
Nebulizer		0.91 L/min	
Autosampler		Cetac ASX-110, 48 positions	
Capillary		Teflon, internal diameter 0.2mm	
Nebulizer		PFA No-Break Nebuliser, EP 2050-4250	
Spray chamber		ESI, quartz mini-cyclonic with internal baffle	
Uptake mode		Venturi effect (no peristaltic pump)	
Uptake rate		50 µL/min	
Uptake time		35 s	
Washout time		50 s	
<b>Signal acquisition parameters</b>			
<b>Isotope</b>	<b>Dwell Time (ms/amu)</b>	<b>Typical count rate (cps/ppb)</b>	<b>RSD (%)</b>
<sup>7</sup> Li	10	11000	2.0
<sup>11</sup> B	10	4500	2.5
<sup>23</sup> Na	5	24000	1.5
<sup>24</sup> Mg	8	16000	<1.0
<sup>27</sup> Al	8	24000	3.0
<sup>48</sup> Ca	8	110	1.5
<sup>55</sup> Mn	10	64000	1.5
<sup>68</sup> Zn	8	6000	1.0
<sup>87</sup> Sr	8	7300	1.0
<sup>111</sup> Cd	8	10	1.5
<sup>137</sup> Ba	5	8700	2.5
<sup>238</sup> U	20	55000	3.5

**Table 2 :** paramétrage de l'ICP-QMS et paramètres d'acquisition de données. La RSD est donné sur le taux moyen de comptage par élément.

Le temps de comptage est également une donnée essentielle dans le cas d'échantillons peu volumineux : en effet, dans ce cas, moins de solution est disponible pour l'analyse sur ICP-QMS. Or plus un élément nécessite de temps de comptage et plus il y a d'éléments à analyser, moins il y a de solution disponible pour la mesure du B/Ca seul (moins de runs possibles). Ainsi, il est possible, préalablement à l'analyse, de retirer certains éléments à analyser, et notamment ceux à temps de comptage long, ce qui permet de réduire le temps de comptage par run et donc de se concentrer sur les éléments les plus importants (Li, B, Mg, Ca), tout en conservant un nombre de runs similaires entre plusieurs échantillons/sessions. De même, il est possible d'adapter uniquement le nombre de runs dans le cas où seuls quelques échantillons présentent un faible volume, dans le cas par exemple d'une perte importante d'échantillon au cours du lavage, détectée par la mesure du calcium sur ICP-AES.

A chaque session de mesure, la performance de l'ICP-QMS est optimisée en suivant l'évolution du nombre de coups enregistrés au passage d'une solution multiélémentaire à 1 ppb (Li, In, Ce, Ba, U...). La sensibilité moyenne est de 50 000 coup par seconde (cps) sur le  $^7\text{Li}$ , 200 000 cps sur  $^{115}\text{In}$  et 300 000 cps sur  $^{238}\text{U}$ , ces éléments permettant d'optimiser la performance en concentrant l'analyse sur les éléments légers, moyens ou lourds, respectivement, ou pour trouver le meilleur compromis possible entre ces masses. L'analyse des rapports CeO/Ce et Ba $^{2+}$ /Ba en début de session permet également d'optimiser la mesure en évitant la formation d'oxydes (de masse différente) et d'ions doublement chargés (de charge différente), qui peuvent générer des interférences. Ces rapports doivent être inférieurs à 3% avant le début de l'analyse.

Nous avons calculé les différentes caractéristiques permettant de vérifier la qualité de l'analyse : limite de détection, reproductibilité des standards basée sur l'analyse répétée de JCT-1, et reproductibilité des échantillons. La limite de détection (LD) pour le B/Ca est calculée ici après 15 mesures de plusieurs répliques d'une solution de blanc. Elle est calculée selon :

$$LD = \frac{3 \times \sigma}{S} \quad (1)$$

avec  $\sigma$  écart type des mesures de blanc et S sensibilité de la mesure du bore. La limite de détection du bore est de 0,1 ppb, ce qui correspond à une valeur de B/Ca de  $\sim 4 \mu\text{mol/mol}$  pour une matrice en calcium de 100 ppm.

## **2. Mesure du B/Ca : blancs, calibration, standards et traitement de données**

Dans la partie précédente nous avons montré le principe général de fonctionnement d'un ICP-QMS pour la mesure des éléments traces contenus dans la calcite des foraminifères, ainsi que les réglages optimaux retenus au LSCE, pour contrer la difficulté d'analyse du bore. Dans cette partie nous allons développer les améliorations apportées en terme de matériel mais aussi et surtout de stratégie de mesure pour affiner encore la mesure du B/Ca. Nous verrons tout d'abord comment sont gérés les blancs de mesures, puis nous verrons les différentes stratégies de calibration utilisée (concentration vs. ratio) et de standards utilisées pour obtenir la meilleure reproductibilité possible. Enfin, nous verrons comment les données issues du spectromètre sont traitées afin d'obtenir des données valides au niveau international.

### **2.1. Blancs de mesure**

Le blanc correspond au nombre de coups par seconde enregistré par le spectromètre de masse sur la masse d'un élément pour une solution pure ne contenant, à priori, aucune trace de cet élément. La mesure du blanc donne donc de précieuses indications sur la qualité des solutions et du matériel utilisés, mais aussi sur le « bruit de fond machine ». Ainsi, moins l'on enregistre de coups dans une solution, plus celle-ci est « propre », et dans le cas de l'analyse sur spectromètre un blanc plus faible signifie un meilleur rapport signal/bruit, et donc une meilleure qualité de mesure.

Au cours de l'analyse du B/Ca, une bonne prise en compte des blancs est essentielle à l'obtention de mesures de qualité. Contrairement à la méthode développée par Yu et al. (2005) où un seul blanc est mesuré en début de session, nous avons choisi d'intercaler un blanc entre chaque échantillon et chaque standard afin d'évaluer l'impact des blancs sur les mesures ainsi que leur évolution au cours du temps. Cette prudence a permis de mettre en évidence la contamination existante après le standard JCp-1 dont la teneur en B est de l'ordre de 50 ppm, qui aurait pu affecter de manière importante nos mesures en raison de la relative faible concentration en bore de nos échantillons vis-à-vis du JCp-1 (2 à 6 ppb en solution pour les foraminifères contre 12 ppb pour JCt-1), et de l'effet mémoire engendré. De même, cet ajout de blanc permet de minimiser l'effet de la dérive sur les échantillons, et d'éviter tout biais en donnant trop de poids à une valeur unique en début d'analyse, qui peut facilement être sous- ou sur-évaluée.

Au début de la mise en route de la mesure du B/Ca, nous utilisons sensiblement le même matériel que celui utilisé précédemment au laboratoire pour la mesure du rapport Mg/Ca et d'autres éléments traces de la calcite des foraminifères. Néanmoins, nous avons très rapidement adapté le matériel utilisé à la mesure du B/Ca. Les changements principaux sont les suivants : (1) utilisation exclusive de matières

plastiques type PFA ou FEP pour les micro-tubes ; (2) utilisation de pointes de micro-pipettes incolores (le colorant pouvant contenir du bore) ; (3) utilisation d'un nébuliseur en Téflon dans l'ICP-MS au lieu d'un nébuliseur en verre, (4) utilisation d'une chambre de nébulisation minicyclonique en quartz et d'une torche à plasma en quartz. L'utilisation d'une chambre minicyclonique a montrée une forte réduction du niveau de blanc par rapport à la chambre à bille d'impact régulièrement utilisée au LSCE, limitant de plus l'effet mémoire du B. De la même manière, la présence d'un cloisonnement intérieur permet d'homogénéiser de manière plus efficace l'aérosol, et de bien séparer le flux sortant vers l'ICP-QMS du flux interne à la chambre, ce qui amène à une réduction significative du niveau de blanc (figure 20).

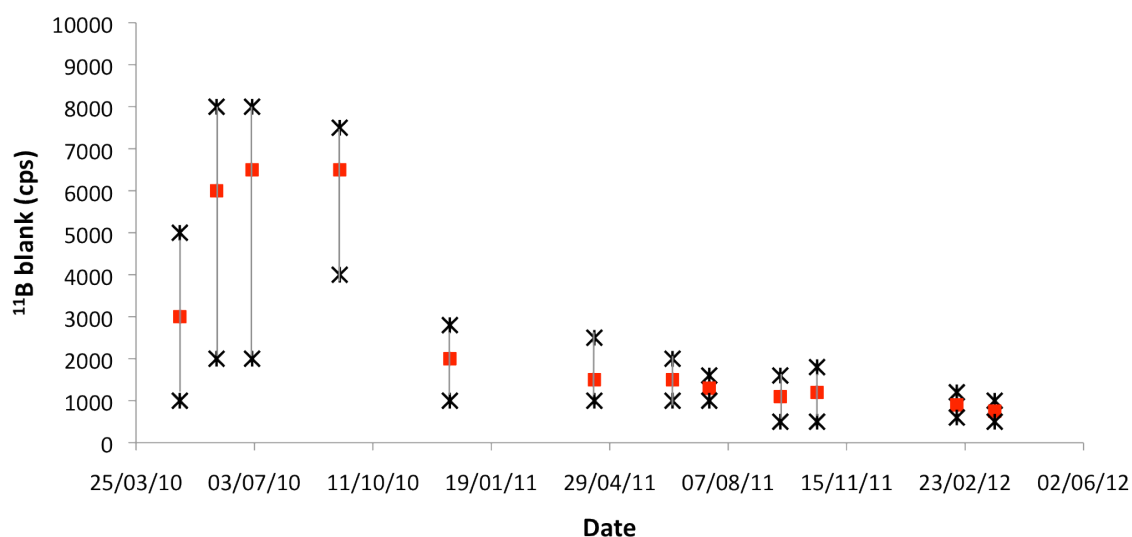
Spray chamber	Impact bead PFA chamber	Cinnabar minicyclonic	Quartz minicyclonic with internal baffle
Blank (0.1N HNO <sub>3</sub> ) level (cps)	9000	6500	2500



**Figure 20 :** Nombre moyen de coups par seconde dans une solution de HNO<sub>3</sub> 0.1N (soit le blanc) en fonction de la chambre de nébulisation utilisée, toutes autres conditions égales. Les illustrations montrent la forme, et donc le fonctionnement, de ces différentes chambres de nébulisation (la photo de chambre à bille d'impact montrée ici est celle d'une chambre en verre borosilicaté, afin de pouvoir montrer la bille d'impact).

De même, nous avons constaté que les solutions d'acide servant au leaching, à la dissolution des échantillons et l'analyse sur spectromètre (HNO<sub>3</sub> 0,1N, issus d'acide HNO<sub>3</sub> 65% de qualité Normatom) présentaient des concentrations en bore bien plus élevées si elles étaient conservées plusieurs semaines, même si leur conservation se fait dans des bouteilles en FEP. Ainsi, nous avons choisi d'utiliser les solutions les plus fraîches possible dans l'ensemble du lavage et de l'analyse.

Ces adaptations apportées au cours de l'année 2010 en terme de matériel et de gestion des solutions ont fortement impacté les valeurs de blanc enregistrées durant les analyses. La figure 21 montre l'évolution de la valeur moyenne des blancs d'acide HNO<sub>3</sub> 0,1N, qui est l'acide utilisé lors de la dissolution et de l'analyse, ainsi que la dispersion de ces blancs au cours des années 2010 à 2012. Comme le montre la figure 21, les niveaux de blancs obtenus au cours de l'année 2010 montrent une haute valeur moyenne ainsi qu'une grande dispersion, ce qui implique une moindre qualité dans le processus de nettoyage comme dans l'analyse. Relativement aux échantillons mesurés durant cette période, ces blancs conduisent à un rapport signal sur bruit de l'ordre de 3, ce qui est faible et peut entraver la bonne reconstruction de variations du B/Ca. Au contraire, suite aux modifications apportées au protocoles de nettoyage et d'analyse, à compter de fin 2010 on observe de bien meilleures valeurs de blanc, aujourd'hui de l'ordre de 800 à 1000 cps, avec également une moindre dispersion. Ainsi, cela se traduit par un bien meilleur rapport signal sur bruit, de l'ordre de 12, et donc une meilleure qualité de mesure.



**Figure 21 :** Evolution des blancs d'acide HNO<sub>3</sub> 0,1N au cours des années 2010/2012, en nombre de coups par seconde sur la masse du <sup>11</sup>B. Les carrés rouges représentent la valeur moyenne des blancs par session de mesure, les croix noires sont les valeurs maximales et minimales rencontrées lors d'une séance d'analyse. Les jours et mois ont été modifiés pour plus de lisibilité (années inchangées).

La mesure du blanc est aussi essentielle pour contrôler la qualité du matériel employé, principalement les micro-tubes. Ces derniers sont, avant utilisation, lavés par batch de ~200 tubes pendant 24h dans un bain d'acide HNO<sub>3</sub> 10%, puis rincés plusieurs fois à l'eau ultrapure et ensuite séchés et conservés fermés dans des sachets scellés. Néanmoins, nous avons constaté qu'un bain d'acide de lavage trop ancien, un mauvais rinçage à l'eau ultrapure, voire un trempage trop long de nos micro-tubes pouvaient conduire à de plus hautes valeurs de B/Ca lors de l'analyse des blancs. Pour éviter tout biais potentiellement lié à ces phénomènes, les tubes sont systématiquement testés avant usage : de 5 à 10 tubes d'un batch sont remplis d'acide HNO<sub>3</sub> 0,1N et placés en tant que blancs lors d'une série d'analyses, à des positions aléatoires sur le rack d'échantillons. Le niveau de coup par seconde mesuré pour ces tubes est ensuite comparé au niveau moyen de blanc constaté lors des précédentes mesures et également mesuré simultanément dans un batch préalablement testé. Si le nombre de coup mesuré excède de plus de 50% celle du batch préalablement testé, le batch de 200 micro-tubes tout entier est rejeté.

## 2.2. Calibration en ratios, préparation de standards, reproductibilité

L'ICP-QMS du LSCE était déjà utilisé pour la mesure du B/Ca et autres éléments traces présents dans l'aragonite des coraux et dans certains spéléothèmes (Douville et al., 2010 ; Bourdin et al., 2011 ; Hathorne et al., in prep.). Néanmoins, l'analyse du B/Ca dans les foraminifères requiert un développement spécifique en raison de la faiblesse de matériel carbonaté disponible (par exemple les foraminifères benthiques) et des concentrations en bore généralement plus faibles dans les foraminifères : le B/Ca varie de 300 à 800  $\mu\text{mol/mol}$  dans l'espèce de corail *Porites* (Allison et al., 2010), ce qui représente de 1.5 fois (benthiques) à 10 fois (planctoniques) le rapport B/Ca des foraminifères. Ainsi, (comme nous avons dû changer de chambre de nébulisation) nous avons dû adapter les solutions de calibration utilisées précédemment pour la mesure du B/Ca.

Dans le cas des mesures du B/Ca sur les coraux et les spéléothèmes, les solutions de calibration étaient établies à partir de trois solutions mères : une solution multi-élémentaire (Li, Mg, Sr, Zn, Na, Mn, etc...), une solution contenant les terres rares dont l'uranium, et une solution mono-élémentaire de bore. Ces solutions de calibration étaient préparées le jour de la session de mesure par dilutions volumétriques successives, afin d'atteindre des concentrations variant entre 1 ppt et 1 ppm (facteur de dilution 10 entre chaque concentration) - sauf dans le cas du bore dont la concentration maximale était limitée à 10 ppb pour éviter un trop fort effet mémoire. Dans chacune de ces solutions, la matrice calcium à 100 ppm était assurée par l'ajout préalable d'une solution mono-élémentaire de calcium, afin d'éviter tout biais lié à la matrice. De plus, une calibration spécifique de la concentration calcium, préparée à l'aide d'une solution mono-élémentaire pour des concentrations comprises entre 80 et 120 ppm, était effectuée afin d'ajouter une plus grande contrainte sur la concentration en calcium et donc de certifier la concentration de la matrice à 100 ppm de Ca. Ainsi, dans ce type d'approche, la concentration de chaque élément analysé est-elle déterminée indépendamment de celle du calcium, en convertissant les intensités obtenues par l'ICP-MS (coups par seconde) en concentration, grâce aux droites de calibration obtenues en passant les solutions de calibration, en début de séance. La concentration en bore, [B], et celle en calcium, [Ca], sont ensuite utilisées pour déterminer le rapport B/Ca.

Mais pour les très faibles concentrations en éléments traces (dont le bore), typiques de la calcite des foraminifères, De Villiers et al. (2002) ont montré qu'il était possible d'augmenter sensiblement la précision de la mesure en utilisant une méthode de calibration directement en ratio. Cette calibration consiste en un jeu de solutions dont la matrice est constante (ex. 100 ppm de Ca) et dont seules les concentrations des éléments que l'on souhaite mesurer varient, avec une gamme de variation la plus proche possible de celles que l'on rencontre dans les échantillons (table 3). Ainsi, en début de séance, les solutions d'étalonnage servent-elles à calibrer directement les ratios élémentaires ; le ratio B/Ca est ainsi calibré en calculant, à partir des solutions d'étalonnage, la régression linéaire entre les rapports d'intensité mesurés par l'ICP-MS (-> nombre de coups B / nombre de coups Ca) et les rapports élémentaires (B/Ca) dans les solutions d'étalonnage.



Concentration calibration

	7Li (ppb)	11B (ppb)	24Mg (ppb)	55Mn (ppb)	68Zn (ppb)	87Sr (ppb)	111Cd (ppb)	137Ba (ppb)	238U (ppb)
std0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
std1 1ppt	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
std2 10ppt	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
std3 100ppt	0.101	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.101	0.101	0.1
std4 1ppb	1.007	1	1.002	1.002	1.002	1	1.009	1.01	1
std5 10ppb	10.07	10	10.02	10.02	10.02	10	10.09	10.1	10
std6 100ppb	100.7	X	100.2	100.2	100.2	100	100.9	101.1	X
std7 1ppm	1007	X	1002	1002	1002	1000	1009	1010	X

Ratio calibration

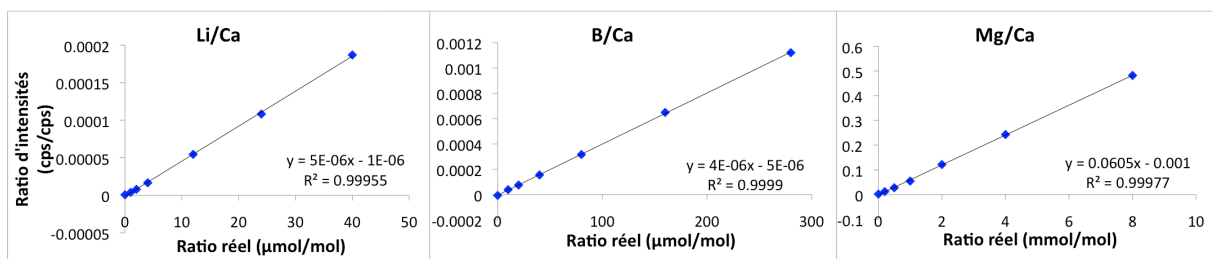
	<sup>7</sup> Li/ <sup>48</sup> Ca (μmol/mol)	<sup>11</sup> B/ <sup>48</sup> Ca (μmol/mol)	<sup>24</sup> Mg/ <sup>48</sup> Ca (mmol/mol)
Std0 ratio	0.00	0.00	0.00
Std1 ratio	1.00	10.00	0.20
Std2 ratio	2.00	20.00	0.50
Std3 ratio	4.00	39.99	1.00
Std4 ratio	12.00	79.98	2.00
Std5 ratio	24.00	160.01	4.00
Std6 ratio	40.00	280.03	8.00

Calcium calibration

	48Ca (ppm)
Ca 70 mono Ca	70
Ca 80 mono Ca	80
Ca 90 mono Ca	90
Ca 100 mono Ca	100
Ca 110 mono Ca	110

**Table 3 :** Valeurs des concentrations élémentaires (haut), des ratios X/Ca (bas, gauche) et des concentrations en calcium (bas, droite) des 3 sets de solutions de calibration utilisés pour la mesure du B/Ca sur ICP-QMS. Seuls quelques éléments sont représentés pour la calibration en concentration. Les croix représentent les concentrations non utilisées pour B et U en raison de leur effet mémoire. Les concentrations sont calculées en fonction des dilutions subies par les solutions mères. Les ratios sont calculés à partir du poids des solutions mères de Li, B, Mg et Ca.

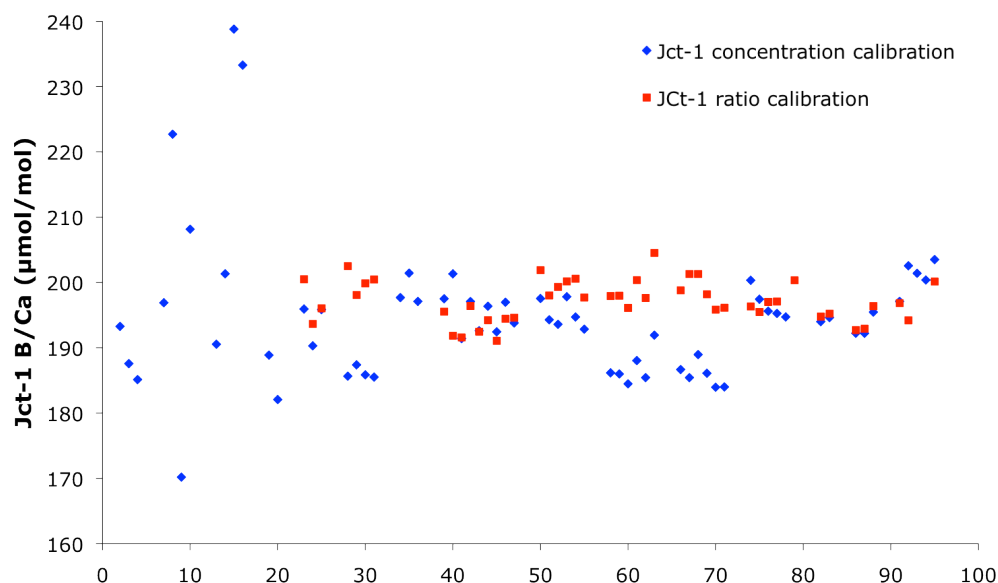
L'avantage d'une telle méthode par rapport à celle que nous employons au LSCE précédemment est double : (1) pour chaque élément X considéré, il n'y a qu'une seule étape de calibration (directement le ratio X/Ca) au lieu de passer par la calibration indépendante de la concentration de X et de Ca. Cela limite la propagation des erreurs. Et, surtout, (2) les solutions « en ratio » sont beaucoup plus stables dans le temps. En effet, sous réserve de préparer des solutions suffisamment concentrées pour limiter les effets de l'adsorption sur les parois du flacon, l'évaporation des solutions agira sur les concentrations mais les ratios élémentaires demeureront constants au cours du temps. Il est ainsi possible, avec cette approche, de préparer de grandes quantités de solutions mères, concentrées, que l'on peut garder sur plusieurs mois, permettant ainsi une parfaite homogénéisation du protocole analytique. Ces solutions de calibrations, avec des concentrations élevées, sont diluées une seule fois le jour même de l'analyse, pour les ramener à une concentration de 100ppm de la matrice Ca. Afin d'atteindre un degré de justesse optimal, nous avons également choisi de préparer ces solutions-mères par pesées plutôt que par dilutions volumétriques.



**Figure 22 :** Exemples de courbes de calibrations obtenues au cours d'une session de mesures à l'aide des solutions de calibration en ratio. Ratio « réel » indique le ratio élémentaire que nous avons calculé lors de la préparation par pesée des solutions d'étalonnage à partir de solutions élémentaires du commerce.

Le principal désavantage de cette méthode de calibration provient de la plus grande difficulté d'incorporer un grand nombre d'éléments dans ce type de calibration. Nous avons donc fabriqué un jeu de solutions de calibration contenant Li, B et Mg dans une matrice 1000 ppm Ca, avec des concentrations de B/Ca comprises entre 40 et 280  $\mu\text{mol/mol}$ . Ces solutions servent de calibration secondaire pour préciser les ratios Li/Ca, B/Ca et Mg/Ca, les autres éléments étant calibrés via les deux premières calibrations. Typiquement, les pentes obtenues entre les intensités (cps) mesurées et les ratios réels des solutions de calibration sont supérieures à 0.999 (Figure 22).

Nous avons effectué des tests pour comparer les résultats obtenus à partir de la calibration « en concentrations » et de la calibration « en ratios ». Ces deux types de calibration montrent d'assez importantes répercussions sur les mesures de B/Ca. Cet effet s'illustre particulièrement sur les standards internationaux utilisés au cours de nos mesures. Plusieurs standards ont été utilisés: le standard de corail JCp-1, qui possède un haut niveau de B/Ca de l'ordre de 460  $\mu\text{mol/mol}$ , et le standard de clam géant JCT-1, avec un rapport B/Ca de l'ordre de 190  $\mu\text{mol/mol}$ . Ces standards ont deux utilisations différentes : le JCp-1, mesuré tous les 5 échantillons, sert d'indicateur de la dérive machine, c'est à dire à mesurer la perte de sensibilité sur les éléments mesurés ; tandis que le standard JCT-1, mesuré tout les 10 échantillons soit 4 à 6 fois par session, sert à calibrer nos mesures sur une valeur internationalement reconnue (voir section suivante). Comme le montre la figure 23, l'utilisation de la calibration « en ratios » que nous avons adopté au final pour la mesure du B/Ca permet d'obtenir une meilleure stabilité et une meilleure précision sur le standard JCT-1 ( $\pm 3.4\%$  à  $2\sigma$ ) que la calibration « en concentrations » ( $\pm 5.7\%$  à  $2\sigma$ , à compter de fin), et avec une moindre dispersion des points entre les différentes sessions de mesures, ce qui montre l'intérêt de disposer d'un unique set de solutions mères en ratios pouvant servir pour toutes les sessions de mesures. Avec la calibration en ratio, la **reproductibilité** du standard JCT-1 (Figure 23), qui est un standard dont la concentration en B/Ca est comparable à celle de nos échantillons, a été évaluée à moins de 3,5 % dans le cas du B/Ca, avec une valeur moyenne de 197  $\mu\text{mol/mol}$ .



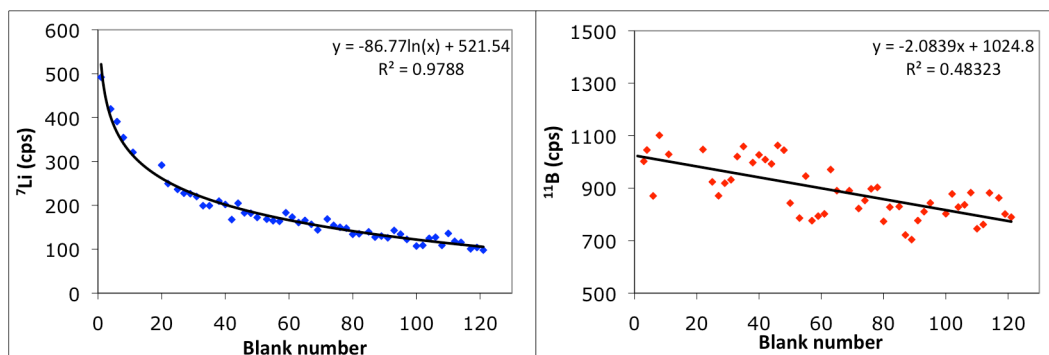
**Figure 23 :** Evolution du rapport B/Ca du standard Jct-1 en fonction du temps au cours la durée de la thèse (échelle horizontale arbitraire), et selon la méthode de calibration employée. Les premiers résultats obtenus (comprises entre 0 et 20 sur l'axe horizontal, et représentant la période de Novembre 2009 à fin 2010) montrent une grande dispersion due à l'imperfection des protocoles de nettoyage et d'analyse à cette période.

### 2.3. Traitement des données

Le traitement des données s'effectue en quatre étapes : (1) soustraction des blancs, (2) mise en ratios des échantillons, (3) calcul et correction de la dérive éventuelle lors de la séance, et enfin (4) correction globale des échantillons à l'aide du standard international Jct-1. Nous traiterons ici tout d'abord du cas de la calibration en concentration, qui permet d'analyser un plus grand nombre d'élément, et d'effectuer une surveillance au cours de la mesure car les concentrations sont données directement par le logiciel de pilotage de l'ICP-QMS, puis nous verrons la spécificité de la calibration en ratio qui permet d'obtenir une meilleure reproductibilité sur le bore, le lithium et le magnésium en particulier.

L'avantage de l'utilisation de blancs intercalés entre les échantillons est de permettre de calculer l'évolution des blancs au cours de la session d'analyse, et donc d'adapter ce niveau de blanc au moment de passage de l'échantillon. Diverses évolutions de blancs ont été observées en fonction de l'élément étudié : le blanc de lithium montre une décroissance de type exponentielle au cours de l'analyse, due à l'effet mémoire généré par sa forte concentration de 1 ppm dans l'un des standards (figure 24), tandis que le blanc de bore suit plutôt une évolution linéaire (figure 24) et que le blanc de magnésium varie peu, avec de plus des valeurs négligeables vis-à-vis des échantillons. Tandis que les petites variations entre blancs successifs peuvent représenter des variations ponctuelles (ex. niveau de pollution des micro-tubes contenant les blancs, effet mémoire lié à l'échantillon qui précède le blanc, etc.), l'évolution progressive

des blancs (ex. ~linéaire dans le cas du B/Ca) traduit une tendance propre à l'ensemble de la séance considérée. Pour corriger cette tendance, on calcule grâce à la régression une valeur « de correction de blanc » propre à chaque échantillon en fonction de sa position de passage. Il est à noter que le calcium possède quant à lui sa propre calibration sur ICP-QMS, réduite à une faible gamme de concentrations (80 à 120 ppm) afin de bien évaluer la matrice des échantillons, et en raison d'un blanc Ca systématiquement mauvais à cause de l'encrassement de l'appareil par le calcium.



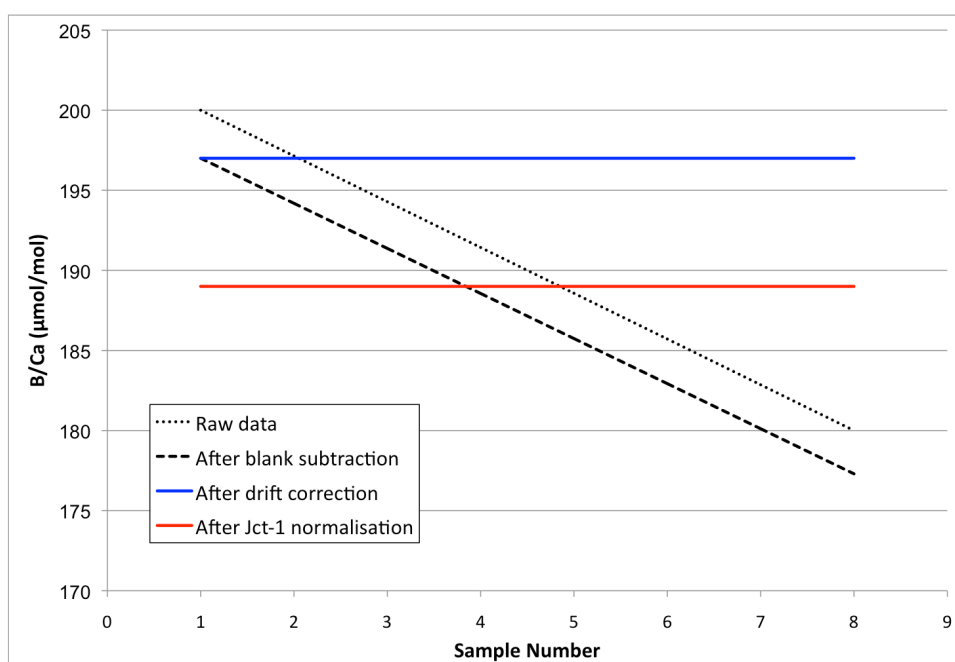
**Figure 24 :** Evolution du nombre de coup par seconde des blancs sur les éléments lithium et bore au cours d'une session de mesure. Le coefficient de corrélation, dans le cas du bore, est faible essentiellement en raison de la faible pente.

Une fois cette « correction de blancs » effectuée, on calcule le rapport de chaque élément par rapport au calcium en utilisant leur concentration (en ppt, ppb ou ppm) ainsi que leurs masses molaires. Il s'agit ensuite de calculer la dérive de l'appareil, c'est à dire les variations de sensibilité qu'il a pu enregistrer au cours du processus de mesure. Cette dérive est suivie par la mesure du standard JCp-1, placé tous les 5 échantillons (bracketing) : partant du principe que les ratios obtenus sur le premier standard JCp-1 sont corrects, ce qui est vérifié directement sur l'appareil par comparaison avec les valeurs publiées, on évalue la perte relative de signal sur chaque élément entre chaque JCp-1. Cette dérive est généralement de l'ordre de 10% entre le début et la fin de la session de mesure (table 4). Les échantillons sont ensuite corrigés de cette dérive par interpolation linéaire de la dérive entre deux standards JCp-1 successifs.

	${}^7\text{Li}/{}^{48}\text{Ca}$	${}^{11}\text{B}/{}^{48}\text{Ca}$	${}^{23}\text{Na}/{}^{48}\text{Ca}$	${}^{24}\text{Mg}/{}^{48}\text{Ca}$	${}^{27}\text{Al}/{}^{48}\text{Ca}$	${}^{55}\text{Mn}/{}^{48}\text{Ca}$	${}^{86}\text{Sr}/{}^{48}\text{Ca}$	${}^{137}\text{Ba}/{}^{48}\text{Ca}$	${}^{238}\text{U}/{}^{48}\text{Ca}$
JCt-1 n°1	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
JCt-1 n°2	99.75	98.60	98.80	98.90	98.30	98.04	100.63	100.68	100.56
JCt-1 n°3	100.72	97.66	99.88	99.80	99.96	96.21	98.84	99.33	98.05
JCt-1 n°4	96.79	94.51	96.73	97.24	97.02	98.66	99.44	99.47	98.38
JCt-1 n°5	93.43	91.27	94.60	95.01	95.30	95.89	99.34	97.56	98.25
JCt-1 n°6	93.56	89.78	93.00	94.76	94.31	96.96	99.14	98.24	97.06
JCt-1 n°7	93.48	89.85	93.94	94.06	101.32	111.35	99.41	100.09	97.49
JCt-1 n°8	87.13	88.31	93.24	93.70	96.21	96.40	99.74	98.33	96.84

**Table 4 :** Evolution de la dérive pour différents éléments au cours d'une session d'analyse. Les valeurs sont données en pourcentage par rapport au premier JCp-1 (100%). Comme on peut le constater, la dérive n'est pas la même pour tout les éléments, les éléments légers semblant la subir plus fortement.

Pour calculer les rapports Li/Ca, B/Ca et Mg/Ca à l'aide de la calibration en ratio, la procédure diffère peu : on soustrait les blancs aux intensités mesurées, puis on calcule les ratios d'intensités avant de les corriger de la dérive, y compris sur les mesures des solutions de calibration. On établit alors les droites de calibration pour chacun des trois rapports, ce qui permet de calculer les ratios des échantillons en  $\mu\text{mol/mol}$  ou  $\text{mmol/mol}$  directement. Dans le but de valider nos mesures à l'aide d'un standard international, nous avons utilisé le standard Jct-1, dont les concentrations en éléments traces ont été publiées (Okai et al., 2004 ; Harthone et al., in prep.). Ce standard est analysé et traité de la même manière qu'un échantillon, entre 3 et 6 fois par session de mesures selon le nombre d'échantillons. On calcule alors le rapport entre la valeur publiée de B/Ca et la moyenne de celles obtenues lors de la session de mesure, ce rapport permettant ainsi de mettre nos échantillons sur la même échelle que la valeur de B/Ca publiée (Figure 25).



**Figure 25 :** Illustration de l'effet du traitement de données sur un échantillon fictif avec un B/Ca équivalent à celui du standard Jct-1, mesuré 9 fois au cours d'une session de mesure, en supposant une dérive constante jusqu'à -10% affectant blancs et échantillon. La soustraction du blanc aux données brutes (droite aux pointillés fins) diminue la valeur des données mesurées (droite pointillée), puis la correction de dérive avec le standard Jcp-1 permet de compenser la dérive machine pour obtenir des valeurs stables (droite bleue). Enfin, le standard Jct-1 permet de ramener les valeurs par rapport à la valeur de standard internationalement calibré (droite rouge).

### 3. Préparation des échantillons et intercomparaison avec le Godwyn Laboratory (Cambridge University)

Dans la partie précédente nous avons vu comment nous avons adapté la protocole de mesure d'éléments traces du LSCE afin de pouvoir l'adapter à la mesure des éléments traces des foraminifères, et plus particulièrement le rapport B/Ca. Néanmoins, l'analyse des éléments traces de la calcite de foraminifère ne peut se faire sans nettoyage préalable. Dans cette partie nous allons montrer comment nous avons adapté le protocole de nettoyage proposé par Barker et al. (2003) au LSCE, ainsi que les influences que peuvent avoir les différentes étapes de ce protocole sur le B/Ca. Nous terminerons par les données issues d'un début d'intercomparaison avec le laboratoire de Cambridge, qui fût le précurseur dans l'analyse et l'utilisation du B/Ca des foraminifères.

#### 3.1. Protocole de nettoyage : description

Le protocole utilisé pour le nettoyage des échantillons est dérivé du protocole de nettoyage pour la mesure des éléments traces des foraminifères établi par Barker et al. (2003). Ce nettoyage s'effectue soit en salle blanche soit sous une hotte à flux laminaire en surpression pour éviter une contamination par les poussières en suspension dans l'air, à l'aide d'un matériel préalablement lavé par trempage dans de l'acide  $\text{HNO}_3$  10%, puis rincé à l'eau ultrapure et séché dans une étuve. Il comporte quatre grandes étapes. Ces étapes sont décrites brièvement ci-dessous, et le lecteur intéressé trouvera les descriptions détaillées (matériel, etc..) en Annexe 1.

- **1/ Piquage des foraminifères** : cette phase débute par le tamisage du sédiment à 150  $\mu\text{m}$  avec de l'eau permutée, suivie d'un séchage à 50°C pendant 24h, puis du piquage des foraminifères dans une gamme de taille restreinte adaptée à l'espèce que l'on veut sélectionner (ex. typiquement 250-315  $\mu\text{m}$  pour l'espèce planctonique *Globigerinoides ruber*). Il est crucial de bien définir l'espèce et la gamme de taille, car le rapport B/Ca varie d'une espèce à une autre, et peut également varier d'une gamme de taille à une autre (Ni et al., 2007 ; Yu et al., 2007). De même, le B/Ca peut varier fortement d'un morphotype de foraminifère à un autre (Rae et al., 2011), ce qui peut dans le cas des foraminifères benthiques devenir une forte contrainte de par leur relative rareté dans le sédiment. L'objectif du piquage est d'obtenir une masse suffisante de calcite pour atteindre la concentration de 100 ppm de calcium lors de l'analyse. Typiquement, il est préférable d'obtenir entre 300 et 400  $\mu\text{g}$  de calcite, même s'il est possible de descendre jusqu'à des masses minimales de l'ordre de 150  $\mu\text{g}$ . Suite au piquage, les tests de foraminifères sont délicatement serrés entre deux plaques de verre, sous loupe binoculaire, afin de fracturer et d'ouvrir leur loges, permettant ainsi un nettoyage plus performant. Lors du crushing, les plus grosses impuretés comme les grains de silice peuvent être retirés si ceux-ci sont visibles. Les morceaux de tests sont ensuite placés dans des micro-tubes Eppendorf de 500 $\mu\text{l}$  pour le lavage proprement dit.

- **2/ Retrait des argiles** : au cours de cette étape, on ajoute de l'eau ultrapure à l'échantillon, eau dont on retire une grande partie ensuite en ne laissant que peu de liquide surnageant. L'échantillon est alors placé dans un bain d'ultrasons afin de décoller les particules d'argiles de la calcite des foraminifères. L'échantillon est ensuite rapidement dilué par de l'eau. La différence de masse entre morceaux de calcite et argiles permet une différenciation par vitesse de sédimentation : la calcite sédimente rapidement, tandis que les argiles restent en suspension, ce qui permet de les extraire à l'échantillon en enlevant la majeure partie de l'eau surnageant dans l'échantillon à l'aide d'une micro-pipette. Cette étape est répétée 5 à 6 fois (selon la richesse initiale de l'échantillon en argiles) à l'aide d'eau ultrapure, puis on termine par 2 lavages à l'aide d'éthanol qui permet de détacher les argiles les plus récalcitrantes.

- **3/ Elimination de la matière organique et leaching**: après les argiles se pose le problème de l'élimination de la matière organique, originaire des foraminifères eux-mêmes et/ou déposée après sédimentation des tests sur le fond de l'océan. Cette matière organique est oxydée à chaud (100°C, dans un bain-marie) à l'aide d'une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tamponnée par de la soude afin d'éviter un excès d'acidité qui pourrait dissoudre partiellement la calcite. Cette étape dure ~ 15mn (10 mn dans le bain-marie, entrecoupés, toutes les 2,5 mn, par une agitation des tubes pour permettre d'éliminer les bulles de CO<sub>2</sub> qui se sont formées et pourraient isoler l'échantillon de la solution oxydante). Cette étape d'oxydation est répétée plusieurs fois si nécessaire, jusqu'à totale disparition des bulles de CO<sub>2</sub> dégagées par l'oxydation de la matière organique, puis l'échantillon est rincé à l'eau puis transféré dans un nouveau microtube, un Trefflab PCR-Tube de 500 µL. Ce transfert dans un nouveau microtube a deux buts principaux: éviter une possible contamination due à l'étape d'oxydation qui peut endommager la structure des tubes en raison des hautes températures atteintes, mais aussi permettre de retirer de potentiels grains de silices qui n'aurait pas été vu lors du crushing (dans une coupelle avec de l'eau, sous binoculaire), et qui sont alors bien plus visibles de par leur coloration par rapport aux morceaux de calcite très blancs.

Boyle and Keigwin (1985) ont également proposé d'ajouter une étape réductrice supplémentaire pour l'analyse d'éléments traces comme le cadmium ou le barium, afin d'éliminer les encroûtements d'oxydes qui peuvent être présents à la surface de la calcite. Néanmoins, cette étape induit une dissolution partielle de la calcite de par les réactifs employés (mélange hydrazine/acide citrique tamponné par de l'ammoniac), et peut donc générer un biais sur la mesure d'autres éléments traces comme le magnésium (Brown and Elderfield, 1996 ; Rosenthal et al., 2000) ou le bore (voir chapitre III de cette thèse). Nous avons donc décidé de ne pas intégrer cette phase réductrice dans notre protocole de nettoyage, tout en contrôlant le niveau de Mn/Ca, un indicateur des encroûtements calcitiques, sur chaque échantillon. La dernière étape du lavage consiste en un lessivage de surface de la calcite (leaching) par un acide faiblement concentré, HNO<sub>3</sub> 0,001N. Ce trempage des tests dans un acide très dilué permet d'une part de nettoyer les possibles contaminants introduits lors des étapes précédentes, mais provoque également une légère dissolution partielle de la surface de la calcite qui permet de retirer les potentiels dépôts de calcite secondaire, riches en magnésium et donc plus sensibles à la dissolution, formés par diagenèse dans le sédiment (Rosenthal et al., 2000 ; Hover et al., 2001 ; Boussetta et al., 2011). Ce leaching ne dure que trente secondes à une minute, maximum. Les échantillons sont ensuite rincés plusieurs fois à l'eau ultrapure pour stopper la dissolution partielle induite par l'acide, puis conservés dans un volume

minimum d'eau pure (typiquement 5 à 10  $\mu\text{L}$ ), ce qui permet de limiter le risque de réactions chimiques et permet ainsi de pouvoir conserver l'échantillon longtemps, pour le cas où les analyses ne sont pas programmées directement après la phase de nettoyage.

- **4/ Dissolution de l'échantillon** : la dissolution de l'échantillon est la dernière étape avant l'analyse sur spectromètre de masse. Cette étape doit être effectuée le jour même de l'analyse, afin d'éviter toute contamination pendant le stockage lié par exemple au relargage progressif d'éléments par le microtube au contact de l'acide de dissolution. L'échantillon est dissous dans un volume prédéfini d'acide  $\text{HNO}_3$  0,1N. On utilise 350  $\mu\text{L}$  d'acide pour les échantillons de taille « standard » (soit environ 300-400  $\mu\text{g}$  de calcite), mais on utilise seulement 250  $\mu\text{L}$  d'acide pour les échantillons plus petits (150-200  $\mu\text{g}$ ), afin d'assurer une concentration suffisante en éléments dissous. Dès lors que toute la calcite est dissoute et que les émissions de  $\text{CO}_2$  ont cessé, l'échantillon est centrifugé pendant 2 mn à 10000 tours/mn, puis 300 $\mu\text{L}$  (230  $\mu\text{L}$  pour les petits échantillons) de la solution sont rapidement transférés dans un tube propre, en laissant donc 20 ou 50  $\mu\text{L}$  de solution dans l'ancien tube, qui peuvent contenir le matériel non carbonaté (et non-désiré) ne s'étant pas dissous avec la calcite des foraminifères.

### **3.2. Influence des différentes étapes de lavage**

Barker et al. (2003) ont conduit une étude détaillée pour contraindre les effets de chacune des étapes de lavage sur le rapport Mg/Ca de la calcite. En revanche, la méthode n'avait pas été testée pour la mesure du B/Ca. Nous nous sommes donc intéressés à deux problèmes bien spécifiques concernant l'application de cette méthode de nettoyage pour le B/Ca: 1/ la possibilité que la soude utilisée pendant l'oxydation de la matière organique (pour tamponner la solution d' $\text{H}_2\text{O}_2$ ) contienne du bore et contamine notre échantillon ; et 2/ l'effet que produirait une contamination par une solution polluée en bore sur la mesure finale du B/Ca (nous avons pour cela choisi de tester l'effet d'une contamination de la solution d'acide servant pour le leaching final).

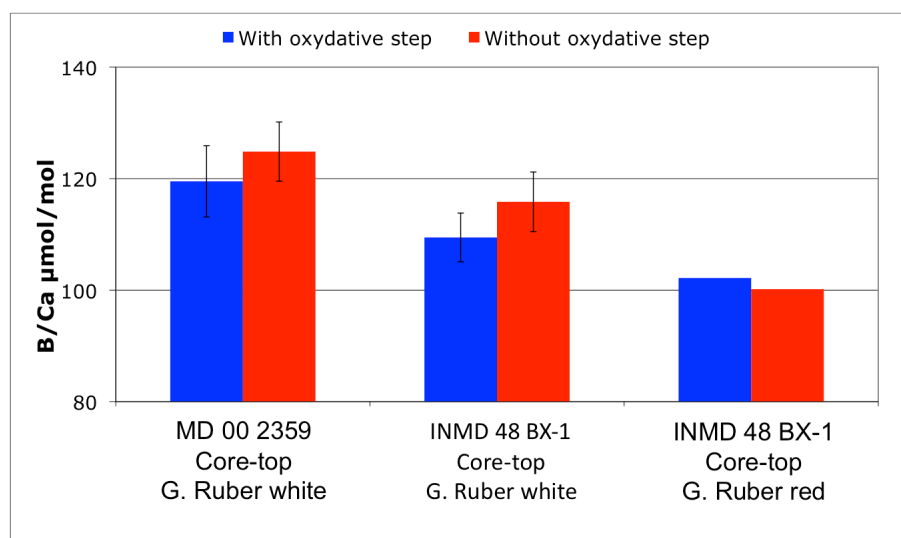
#### **3.2.1. Impact de l'étape oxydative (avec soude).**

Le bore est très difficile à isoler dans les solutions basiques. Ainsi, la soude utilisée pour tamponner l' $\text{H}_2\text{O}_2$  et l'acidité due au dégagement de  $\text{CO}_2$  lors de l'oxydation de la matière organique, contient du bore en concentration non négligeable. Initialement, le protocole de nettoyage développé par Barker et al (2003) pour la mesure du Mg/Ca préconisait l'utilisation d'une solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30% tamponnée dans de la soude à 0,1N. Pour limiter au maximum le risque de pollution, nous avons limité la concentration en soude à  $2.10^{-3}$  M, ce qui est un niveau suffisant pour contrer la variation de pH lié au dégagement de  $\text{CO}_2$  (voir Annexe 2 pour la préparation des solutions de nettoyage). Néanmoins, nous avons souhaité connaître l'influence que cette phase pouvait avoir sur le rapport B/Ca. Nous avons utilisé deux sommets de carottes dans lesquels nous avons piqué l'espèce *G. ruber* blanc, stricto sensu, en quantité suffisante pour effectuer 10 sous-échantillons par sommet de carotte. Cinq de ces échantillons ont subi l'ensemble du processus de



nettoyage, alors que pour les cinq autres l'étape oxydative n'a pas été effectuée. Les résultats de la figure 6 montrent deux choses importantes : 1/ que l'étape oxydative qui permet d'éliminer la matière organique n'a qu'une faible influence sur la concentration en B/Ca, avec des valeurs indiscernables au vu de l'écart type mesuré entre les différentes répliques lavées selon les deux méthodes, et ce dans les deux sommets de carotte et 2/ que l'utilisation de soude très peu concentrée ( $2.10^{-3}$  M) pour tamponner la solution d' $H_2O_2$ , ne conduit pas à une augmentation du B/Ca.

Nos résultats montrent que l'étape d'oxydation de la matière organique ne semble pas nécessaire pour la mesure du B/Ca. Cependant, cette étape est en revanche cruciale pour la bonne mesure du Mg/Ca des tests de foraminifères. En effet, la matière organique issue des organismes photosynthétiques (tels que les coccolites, qui peuvent remplir les tests de foraminifères dans les sédiments, ou les algues symbiontes qui peuvent vivre dans le cytoplasme de certains foraminifères) contient de grandes quantités de Mg, pouvant biaiser la mesure du Mg/Ca dans la calcite des foraminifères. Or, comme nous le verrons plus loin, la détermination de la température de calcification est importante pour la correction du  $K_D$  d'incorporation du B dans les tests de foraminifères planctoniques. Cette mesure de calcification est possible via l'utilisation du thermomètre Mg/Ca. Ainsi, pour tous nos échantillons, les mesures de B/Ca sont-elles systématiquement couplées à des mesures du rapport Mg/Ca. C'est pourquoi, en dépit de l'absence d'effet direct sur la mesure du B/Ca (figure 26), nous avons maintenu la phase oxydative à l' $H_2O_2$  pour le protocole de nettoyage des foraminifères.



**Figure 26 :** A gauche et au centre, moyennes des rapports B/Ca mesurés sur l'espèce *G. ruber* (white) dans deux sommets de carotte provenant de l'océan Atlantique (INMD 48 BX-1) et de l'océan Indien (MD 00 2359). A droite, B/Ca mesuré sur l'espèce *G. ruber* (red) dans le sommet de carotte INMD 48 BX-1. Les barres représentent la valeur moyenne sur 5 répliques, les barres d'erreurs représentent l'écart type entre ces 5 répliques. En bleu, avec étape oxydative, en rouge, sans étape oxydative.

Au cours de cette évaluation de l'influence de la phase oxydative, nous avons également étudié l'influence de l'espèce de foraminifère en mesurant également pour l'un des sommets de carotte le B/Ca de l'espèce *G. ruber* rouge, cette espèce présentant en effet un rapport Mg/Ca qui évolue sensiblement différemment

de l'espèce *G. ruber* blanc (Anand et al., 2003). L'analyse du B/Ca de cette espèce montre en effet une différence significative avec celui de l'espèce *G. ruber*, de l'ordre de 8 à 10  $\mu\text{mol/mol}$ . Ce résultat permet de souligner l'importance du piquage d'un seul et même morphotype afin d'éviter tout biais de ce type lors de reconstruction paléoclimatiques.

### 3.2.2. Impact d'une solution de nettoyage contaminée sur la mesure finale du B/Ca.

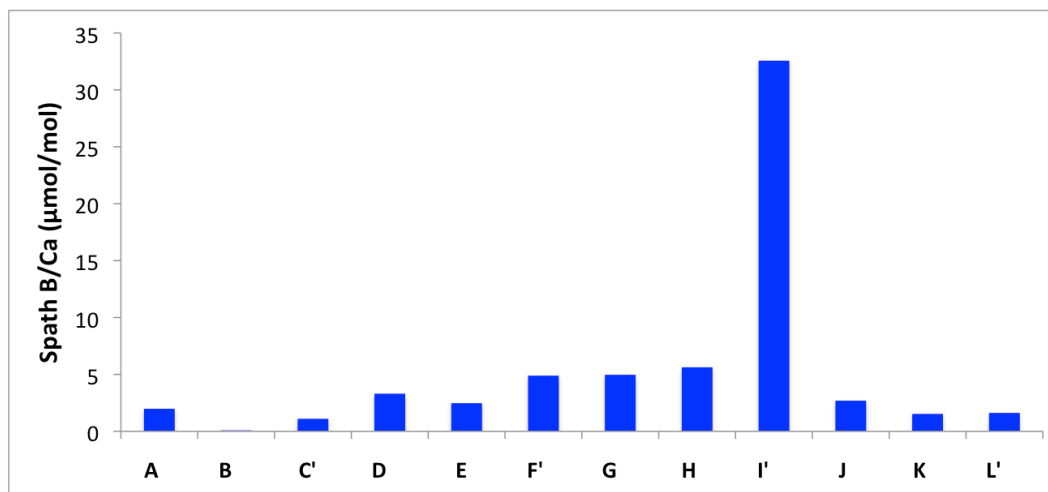
Pour évaluer l'impact d'une contamination introduite accidentellement au cours de la phase de nettoyage par l'utilisation d'une solution contaminée, nous avons choisi d'introduire volontairement une pollution dans les dernières phases du nettoyage, c'est à dire soit le lavage à l'eau intercalé entre la phase oxydative ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et le leaching final, soit le leaching lui-même. Nous avons testé l'influence de cette pollution volontaire sur des tubes vides représentant le blanc de lavage, ainsi que sur une poudre d'un cristal de calcite extrêmement pure, le Spath d'Islande, qui ne contient pas de bore. Les échantillons ont été soumis à 2 types de pollution de concentrations différentes (1 ppb et 10 ppb de bore), à deux étapes différentes (avant et pendant le leaching) et en laissant ou non 10 à 20  $\mu\text{L}$  de liquide dans le fond du tube, tel que cela est réalisé dans un nettoyage réel (pour éviter l'aspiration des fragments de foraminifères lors du micro-pipetage des solutions de nettoyage) (Figure 27). A la suite des pollutions, le nettoyage est poursuivi avec des solutions propres en bore.

Eau polluée à 1 ppb de bore Leaching propre Eau propre			Leaching pollué à 1 ppb de bore Eau propre			Eau polluée à 10 ppb de bore Leaching propre Eau propre			Leaching pollué à 10 ppb de bore Eau propre			
0	1	2'	3	4	5'	6	7	8'	9	10	11'	Tubes vides
A	B	C'	D	E	F'	G	H	I'	J	K	L'	Tubes avec cristal de calcite Spath

**Figure 27 :** Schéma explicatif du test de pollution volontaire. Les cas marqués avec un « ' » indiquent les tubes d'où tout le liquide a été retiré, tandis que pour les autres cas de l'ordre de 10 à 20  $\mu\text{L}$  de solution ont été laissés dans le fond des micro-tubes (comme cela est généralement fait dans la phase de nettoyage réelle des foraminifères, pour éviter que les fragments ne soient pipetés avec la solution, à la fin des étapes de nettoyage).

Dans le cas des tubes vides, le test de pollution volontaire a permis de mettre en évidence qu'il n'existe pas de différence notable entre les niveaux de bore mesurés dans ces tubes et celui mesuré dans des tubes issus du même batch non-soumis à une pollution volontaire, avec une valeur de blanc de l'ordre de 4000 cps dans les deux cas. De même, les résultats obtenus sur la poudre de cristal de Spath d'Islande (calcite pure) a montré des résultats similaires dans les différentes expériences, avec un niveau de bore ne dépassant pas les 5  $\mu\text{mol/mol}$  (Figure 28), à l'exception d'un échantillon (I') en raison de sa perte suite à une aspiration trop brutale, et donc de la perte de la matrice calcium (voir section 1.2 pour l'influence de la matrice). Ces valeurs de B/Ca sont de l'ordre de grandeur de la limite de détection calculée pour le

B/Ca (voir section 1.3), et peuvent donc être considérées comme négligeables par rapport (1) aux échantillons et (2) aux variations que l'on souhaite observer.



**Figure 28 :** Rapport B/Ca mesuré après le test de pollution volontaire sur la poudre du cristal de spath.

Nos tests montrent donc que, sous réserve que le nettoyage final à l'eau ultra-pure soit parfaitement exempt de toute pollution au bore, la contamination des micro-tubes et/ou de la calcite liée à l'utilisation d'une solution de nettoyage polluée au bore (tout au moins dans la limite maximale de 10 ppb de bore testée ici) ne conduit pas à une erreur significative sur la mesure finale du B/Ca. Il semble donc que l'adsorption accidentelle de bore sur les parois des micro-tubes et/ou sur la poudre de calcite reste donc minime pendant les quelques secondes des phases de nettoyage, lorsque la pollution au bore ne dépasse pas 10ppb (des pollutions plus sévères étant très improbables). Ceci nous permet donc d'avoir une bonne confiance dans le protocole de nettoyage, sous réserve, comme nous l'avons dit plus haut, que l'eau ultra-pure utilisée dans le rinçage terminal soit, bien sûr, contienne des niveaux de bore en dessous du seuil de détection.

### 3.3. Intercomparaison avec le Godwin Laboratory de Cambridge

Le Godwin Laboratory de Cambridge est le premier laboratoire où a été mesuré puis utilisé le rapport B/Ca des foraminifères en tant que proxy du cycle du carbone de l'océan (Yu et al., 2005, 2007 ; Yu and Eldefield, 2007). Nous avons choisi d'effectuer une inter-calibration entre notre laboratoire et le Godwin Laboratory, projet qui est toujours actuellement en cours. Cette intercomparaison est menée en mesurant des répliques de plusieurs échantillons de foraminifères planctoniques et benthiques dans chacun des deux laboratoires, ainsi que des solutions de calibration des laboratoires respectifs et les standards J Cp-1 et J Ct-1.

Plusieurs similitudes et différences dans le protocole d'analyse du B/Ca existent entre le LSCE et le Godwin Laboratory. Elles sont résumées dans la table suivante (table 5).

<b>Similitudes</b>	
Nettoyage des échantillons Analyse sur ICP-AES Varian Vista aux deux laboratoires Préparation de l'ICP-QMS (conditionnement) Analyse des échantillons dans une matrice Ca 100 ppm	
<b>Différences</b>	
<b>LSCE</b>	<b>Godwin Laboratory</b>
<b>Spectromètre ICP-QMS</b>	
Thermo X-series <sup>II</sup> Meilleure sensibilité	Perkin Elmer Elan DRC II Meilleure stabilité
<b>Stratégie de gestion des blancs</b>	
1 blanc entre chaque échantillon	1 seul blanc en début de session
<b>Calibrations</b>	
En concentration <b>ET</b> en ratios	En ratio uniquement
<b>Standards</b>	
Standards internationaux JcP-1 et JcT-1 Bracketing des échantillons	Solutions de calibration en tant que standard Pas de standard international

**Table 5 :** Différences majeures existant entre le LSCE et le Godwyn Laboratory pour l'analyse du B/Ca.

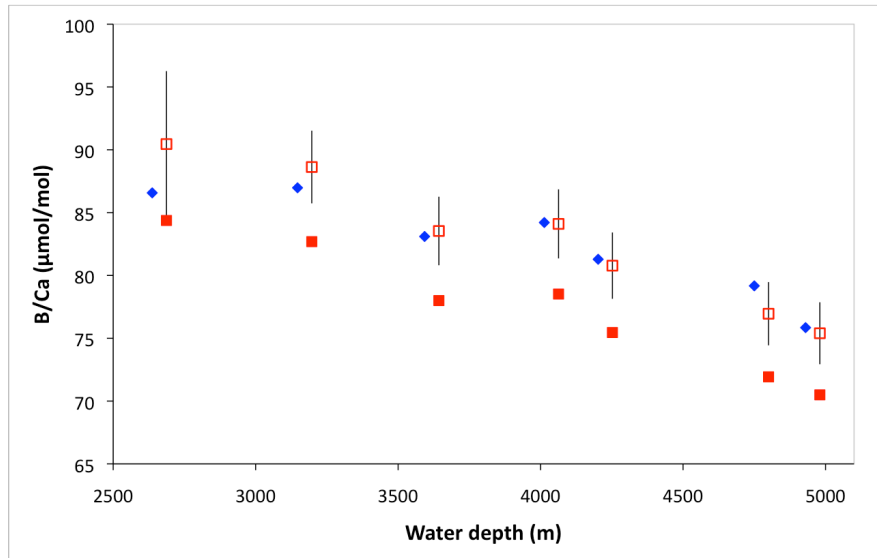
Les premiers résultats du travail d'inter-comparaison (table 6) ont montré un offset systématique de l'ordre de +5  $\mu\text{mol/mol}$  ( $\sim 6\%$ ) au LSCE, sur un set de foraminifères planctoniques *G. sacculifer*, mesuré dans des sommets de carottes issus de la Sierra Leone Rise (voir chapitre III pour plus de détails). De même, la mesure d'une réplique de l'espèce de foraminifère planctonique *G. ruber* issue d'un sable à foraminifères a mis en évidence un offset équivalent, de  $\sim 4\%$ . Par contre, la mesure de répliques de quelques échantillons de foraminifères benthiques de l'espèce *C. wuellerstorfi* des mêmes sommets de carottes a montré une très bonne cohérence entre les deux sets de données, avec un décalage moyen de  $\sim 1\%$  qui est inférieur à la reproductibilité moyenne, et donc non significatif.

Nous avons cherché des explications à cet offset systématique des foraminifères planctoniques. L'analyse de nos solutions de calibration à Cambridge a donné des valeurs de B/Ca inférieures d'environ  $3\mu\text{mol/mol}$  à celles calculées suite à leur préparation gravimétrique. Ceci peut être dû à la différence existante entre les deux appareils de mesure utilisés, qui n'ont pas les mêmes propriétés en terme de sensibilité et de stabilité, et permet d'expliquer une partie de l'offset observé, même si les raisons de cette différence sont encore à éclaircir.

Planctonic foraminifers	LSCE B/Ca ( $\mu\text{mol/mol}$ )		Cambridge B/Ca ( $\mu\text{mol/mol}$ )		Difference (LSCE-Cambridge)	Difference in %
<b>G. sacculifer</b>						
Station A	86.6	n=5	84.4	n=3	2.2	2.5
Station B	87.0	n=6	82.7	n=3	4.3	4.9
Station C	83.1	n=6	78.0	n=3	5.1	6.1
Station D	84.2	n=6	78.5	n=3	5.7	6.8
Station E	81.3	n=6	75.5	n=3	5.8	7.2
Station F	79.2	n=5	71.9	n=3	7.2	9.1
Station G	75.8	n=2	70.5	n=2	5.4	7.1
				<b>Mean</b>	<b>5.1</b>	<b>6.2</b>
<b>G. ruber</b>						
Mixed sample	119.19	n=3	114.1	n=1	5.1	4.3
<b>Benthic foraminifers</b>						
<b>C. wuellerstorfi</b>						
Station B	222.8	n=1	222.0	n=1	0.8	0.3
Station E	198.2	n=1	196.6	n=1	1.5	0.8
Mixed sample	212.8	n=2	216.9	n=1	-4.1	-1.9
				<b>Mean</b>	<b>2.1</b>	<b>1.0</b>

**Table 6 :** Mesures de B/Ca de plusieurs échantillons effectuées en répliques aux Laboratoires de Cambridge et au LSCE. Ces mesures mettent en évidence dans le cas des foraminifères planctoniques un offset entre les jeux de données, qui n'est pas enregistré par les répliques de foraminifères benthiques.

Dans un but de comparaison internationale des données, celles analysées au LSCE sont rapportées à la valeur publiée du standard JCT-1. Néanmoins, dans le cas des mesures de répliques effectuées à Cambridge, le standard JCT-1 n'a pas été mesuré en même temps que les échantillons, compliquant ainsi la comparaison de données. Les premières mesures de JCT-1 sur ICP-QMS à Cambridge donnaient une valeur de B/Ca 195  $\mu\text{mol/mol}$ . De plus amples mesures dans ce laboratoire, effectuée sur un spectromètre de masse Thermo Element II (ICP-MS à secteur magnétique) ont donné une seconde valeur de B/Ca de 190  $\mu\text{mol/mol}$ , plus proche de la valeur de 189  $\mu\text{mol/mol}$  récemment donnée par le LSCE dans le cadre d'un exercice international d'inter-comparaison (Hathorne et al., in prep.). Néanmoins, la difficulté de comparaison des jeux de données résulte de la simultanéité ou non des mesures de standard avec les échantillons. Ainsi, la compréhension de l'origine de cet offset nécessitera la poursuite des opérations d'inter-calibration avec le laboratoire de Cambridge, et également avec les autres laboratoires qui commencent à utiliser le B/Ca des foraminifères en tant que traceur de l'environnement.



**Figure 29 :** Valeurs de B/Ca mesuré pour l'espèce *G. sacculifer* sur un transect de profondeur de la Sierra Leone Rise (voir Chapitre III pour détails), en fonction de la profondeur. En bleu, les valeurs mesurées au LSCE, en rouge plein les valeurs mesurées à Cambridge, en rouge ouvert les mesures de Cambridge corrigée de l'offset enregistré par Allen et al., 2012 ( $B/Ca_{Rutgers} = 1.085 \times B/Ca_{Cambridge} - 1.09$ ). Les barres d'erreur, reportées uniquement sur les données de Cambridge corrigées, correspondent à l'erreur maximale entre l'écart type des répliques et une erreur analytique de 3.5%.

Une étude récente faite par Allen et al., 2012 met encore plus en évidence la nécessité de ce type d'intercalibration. Allen et ses co-auteurs ont effectués des culture de foraminifères planctoniques (*G. ruber* et *G. sacculifer*) sous des conditions contrôlées. Dans un but de comparaison avec des sommets de carottes, ils ont choisi d'analyser quelques répliques au laboratoire de Bristol, qui est l'un des laboratoires à mesurer le B/Ca. Ce laboratoire est intercalibré avec le Godwin Laboratory de Cambridge (Rae et al., 2011), or une intercalibration entre ce dernier et le Rutgers Laboratory a donné le même type d'offset que celui observé entre le LSCE et Cambridge. Allen et al., 2012 ont donc corrigé leurs données de cet offset pour comparer leur résultats de culture à ceux de sommet de carottes mesurés à Bristol. Comme le montre la figure 29, la correction des données de *G. Sacculifer* de Sierra Leone Rise mesurée à Cambridge permet d'obtenir des valeurs bien plus proches entre ce laboratoire et le LSCE.



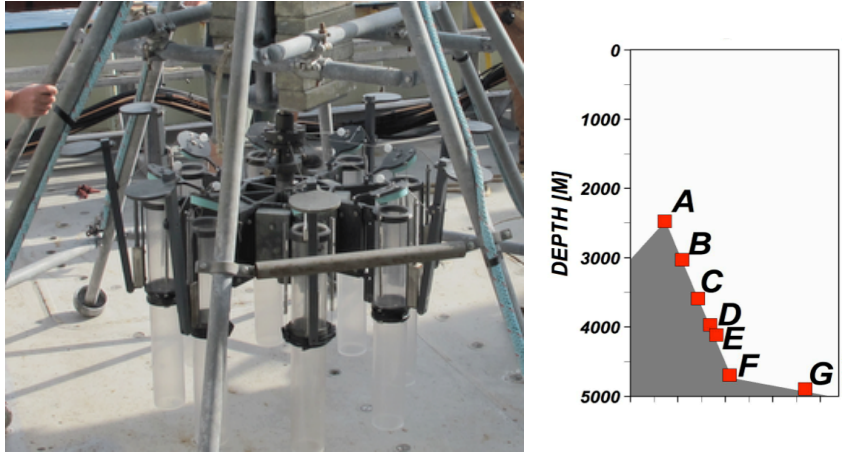
# **Chapitre III : Effet de la dissolution sur le B/Ca des foraminifères planctoniques**

## **Introduction**

Le rapport B/Ca des foraminifères planctoniques est étroitement lié au pH des eaux de surface, et représente donc un proxy prometteur pour la reconstruction des variations du cycle du carbone. Néanmoins, la qualité de ce proxy ne dépend pas que des conditions initiales, c'est à dire l'incorporation du bore dans les foraminifères vivants, mais dépend également du processus de sédimentation des tests de foraminifère et de leur préservation dans le sédiment. En effet, de nombreuses études ont montré l'influence de la dissolution des carbonates sur les proxies géochimiques, tant en matière d'isotopie que d'analyse élémentaire. Ainsi, l'effet de la dissolution tend à diminuer la composition isotopique du bore dans les carbonates (e.g. Spivack and You, 1997 ; Wara et al., 2003 ; Hönisch et al., 2004), mais diminue également les valeurs d'autres traceurs comme le rapport Sr/Ca (E.G. Lohmann 1995 ; Brown and Elderfield, 1996 ; Rosenthal et al., 2000), le rapport U/Ca (Russell et al., 1994) ou encore le proxy de température Mg/Ca (Brown and Elderfield, 1996 ; Dekens et al., 2002 ; Gehlen et al., 2005a ; Regenberg et al., 2006 ; Nouet and Bassinot, 2007).

Nous avons souhaité savoir si ce biais potentiel possédait ou non une influence sur le rapport B/Ca des foraminifères planctoniques. Nous avons utilisé des sommets de carottes issues d'un transect de profondeur sur la Sierra Leone Rise (SLR), dans l'Atlantique Est équatorial. Ces carottes ont été prélevées par le R/V *Knorr* à l'aide d'un préleveur à multitubes (Figure 30), qui présente l'avantage de pénétrer le sédiment sur quelques centimètres sans en perturber la surface. Une fois que l'on a vérifié que ce sédiment est en place (pas de turbidites, nodules sédimentaires ou autres) on a donc l'assurance que ce sédiment est récent. Des études antérieures basées sur des carottes sédimentaires datées au  $^{14}\text{C}$  ou calées stratigraphiquement grâce au  $\delta^{18}\text{O}$  montrent que les taux de sédimentation oscillent entre 2 et 5 cm par mille ans sur SLR, le premier  $\frac{1}{2}$  cm peut donc contenir des foraminifères ayant vécu au cours des deux cents dernières années.

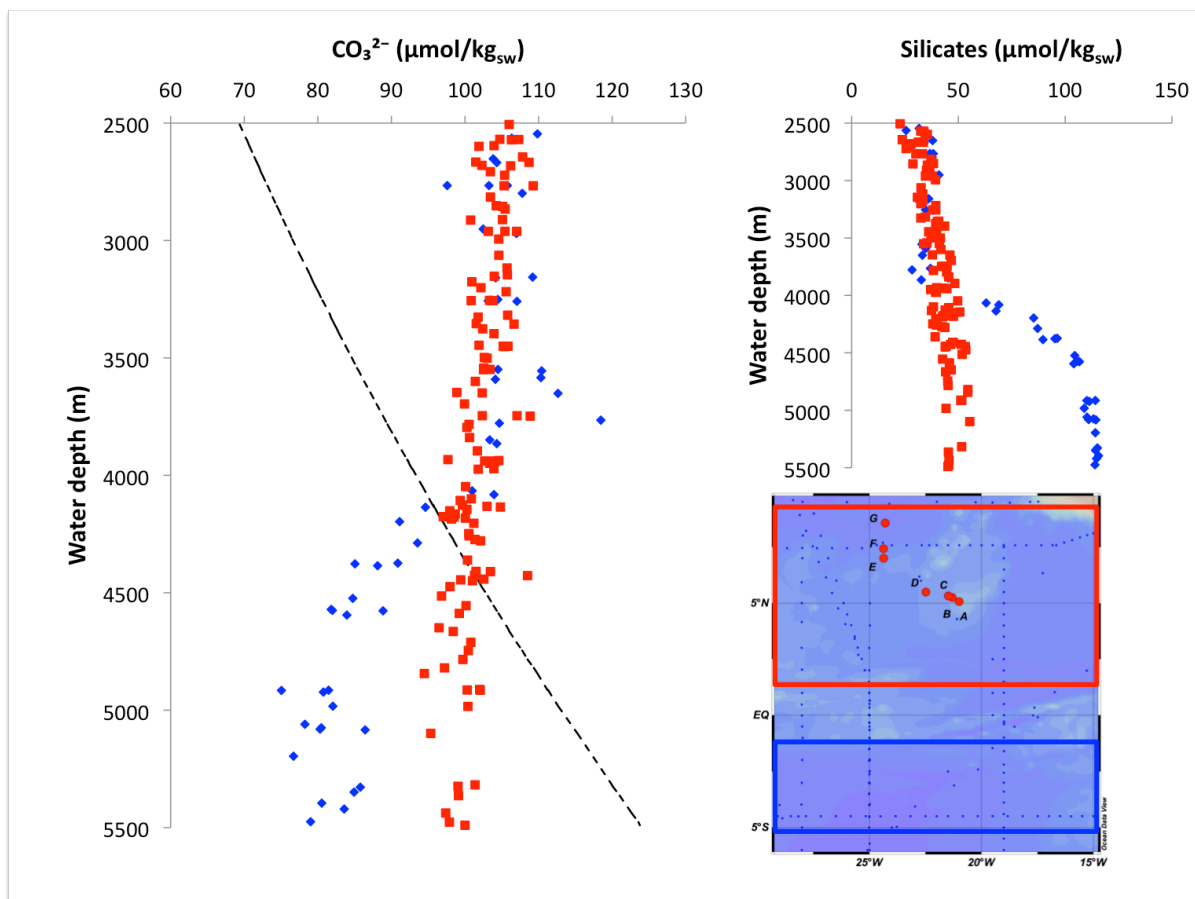




**Figure 30 :** A gauche : Multicorer présent sur le R/V *Knorr* : les tubes s'enfoncent lentement dans le sédiment une fois le carottier posé au fond. A droite : profondeurs des sept stations de prélèvement sur le transect de profondeur de la Sierra Leone Rise

Sur ce transect en zone oligotrophe, les foraminifères ont connu les mêmes conditions de vie en surface, en termes de température (0.5°C d'amplitude maximale), de salinité (0.4 d'amplitude maximale)(voir Figure 2, section 2.1 de la section suivante) et de pH. Ainsi, ces foraminifères doivent posséder un rapport B/Ca initial sensiblement équivalent, et les seuls procédés pouvant influencer ce paramètre sont donc ceux ayant lieu au cours du processus de sédimentation ou après déposition sur le sédiment. Or, la dissolution des carbonates augmente lorsque la saturation diminue, c'est à dire lorsque la solubilité du  $\text{CaCO}_3$  augmente lorsque la profondeur augmente (cf chapitre 1).

Le profil bathymétrique le long de la Sierra Leone Rise a permis de recueillir des échantillons à des profondeurs comprises entre 2500 et 5000m et représente donc un site d'étude idéal pour l'impact de la dissolution. Cette hypothèse a pu être vérifiée par la quasi absence de l'espèce *Globigerinoides ruber* à sur les échantillons les plus profonds, cette espèce étant particulièrement sensible à la dissolution (Berger, 1968, 1970). De plus, de précédentes études sur ce transect avaient déjà mis en évidence l'influence de la dissolution sur la cristallographie et le Mg/Ca des foraminifères (Nouet and Bassinot, 2007). Pour connaître l'état de saturation en carbonates des eaux baignant les sites de carottages, nous avons recherché l'ensemble des stations voisines où les mesures de deux paramètres du système des carbonates ont été réalisées afin de pouvoir tracer le profil en profondeur des concentrations en ion carbonate. Sur la figure 31 sont représentées l'ensemble des mesures de la base GLODAP pour la zone ainsi que la courbe de l'horizon de saturation (cf chapitre 1).



**Figure 31 :** Profil de  $[\text{CO}_3^{2-}]$  et silicates dans la région de la Sierra Leone Rise. La ligne pointillée représente la concentration en ions carbonates à saturation pour la calcite ( $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}}$ ), le croisement avec la série de données rouges à  $\sim 4500\text{m}$  correspond au passage de l'horizon de saturation.

Les deux couleurs de points montrent les mesures des stations de la base de données GLODAP situées dans les deux cadres géographiques. Les stations au sud de la dorsale (située sur l'Equateur) montrent un changement de masse d'eau à  $\sim 4000\text{m}$ , avec le passage de la North Atlantic Deep Water à l'Antarctic Bottom Water (cf chapitre I), avec les eaux originaires de l'océan austral riches en silicates et pauvres en carbonates (losanges bleus). La zone contenant nos stations montre des concentrations homogènes (carrés rouges), toutes nos stations sont donc baignées par l'eau profonde Nord Atlantique.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les mesures de B/Ca de l'espèce *G. sacculifer* effectuées sur ce transect de profondeur. Nous verrons dans quelle mesure le B/Ca est affecté par le phénomène de dissolution, et les implications de cet effet en terme de paléocéanographie. Nous proposons ensuite une procédure basée sur la mesure du B/Ca des foraminifères benthiques, qui permettrait potentiellement de corriger les mesures de B/Ca des foraminifères planctoniques de l'effet de la dissolution.



## **A. Publication: “A core-top study of dissolution effect on B/Ca in *Globigerinoides sacculifer* from the tropical Atlantic: potential bias for paleo-reconstruction of seawater carbonate chemistry.”**

R. Coadic<sup>1</sup>, F. Bassinot<sup>1</sup>, D. Dissard<sup>2</sup>, E. Douville<sup>2</sup>, E. Michel<sup>1</sup> and M. Greaves<sup>3</sup>

1: LSCE (CEA/CNRS/UVSQ), Domaine du CNRS, bat. 12, 91198 Gif-sur-Yvette, France.

2: LOCEAN, Université Pierre et Marie Curie, Case 100, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France.

3: Godwin Laboratory, Department of Earth Sciences, University of Cambridge, Cambridge, U.K.

*Revised article submitted to Geochemistry, Geophysics, Geosystems (G<sup>3</sup>)*

### **Abstract**

It has been recently shown that B/Ca in planktonic foraminiferal calcite can be used as a proxy for seawater pH. Based on the study of surface sediments (multi-cores) retrieved along a depth transect on the Sierra Leone Rise (Eastern Equatorial Atlantic), we document the decrease of B/Ca and Mg/Ca of *Globigerinoides sacculifer* shells with increasing water depth and dissolution. This effect of dissolution on B/Ca may potentially represent a severe bias for paleo-pH reconstructions using this species. Samples of *G. sacculifer* were analyzed independently at two laboratories for B/Ca and Mg/Ca. Both sets of results show a systematic decrease of B/Ca and Mg/Ca along the depth transect, with an overall loss of ~14  $\mu\text{mol/mol}$  (~15%) for B/Ca and of ~0.7  $\text{mmol/mol}$  (~21%) for Mg/Ca between the shallowest (2640 m) and the deepest (4950 m) sites. Because of this dissolution effect, surface water pH reconstructed from B/Ca of *G. sacculifer* decreases by ~0.11 units between the shallowest site and the deepest site, a magnitude similar to the expected glacial/interglacial surface water pH changes.

## 1. Introduction

Boron isotopic composition of foraminifers has been used to reconstruct sea surface pH variations and estimate past atmospheric CO<sub>2</sub> changes for periods older than those covered by ice cores (e.g. *Spivack et al.*, 1993; *Sanyal et al.*, 1997; *Pearson and Palmer* 1999, 2000; *Palmer and Pearson*, 2003; *Hönisch and Hemming*, 2005). However, the amount of material required to perform accurate boron isotopic analyses makes it usually difficult to apply this method to mono-specific planktonic foraminifera samples, picked along marine sediment cores. Recently, it was demonstrated that planktonic foraminifera B/Ca ratio could be used as a proxy for surface seawater pH reconstruction (*Yu et al.*, 2007; *Ni et al.*, 2007; *Foster*, 2008; *Tripathi et al.*, 2009; *Palmer et al.*, 2010).

Both proxies, boron isotopic composition of marine carbonates and B/Ca ratio of foraminifera shells, are based on the speciation of boron in the ocean. In an aqueous solution, boron mainly exists as two species, boric acid B(OH)<sub>3</sub> and borate ion B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, that have significantly different isotopic compositions. The relative proportion of these species is highly pH-dependent. Boron is incorporated within the lattice of biogenic carbonates precipitated from the dissolved species present in seawater. Because the boron isotopic composition of these marine carbonates falls close to the isotopic composition of the dissolved borate ions, B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> is thought to be the species chiefly incorporated in marine carbonates, following the mechanism proposed by *Hemming and Hanson* (1992):



It should be noted that recent studies have shown that boric acid could be also incorporated in marine carbonates. However, these studies were performed on inorganic calcite and deep-sea aragonite corals (*Klochko et al.*, 2009; *Rollion-Bard et al.*, 2011), not on foraminifera.

The partition coefficient ( $K_D$ ) of B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> between sea water and the calcium carbonate is defined as:

$$K_D = [\text{B/Ca}]_{\text{CaCO}_3} / [\text{B(OH)}_4^- / \text{HCO}_3^-]_{\text{seawater}} \quad (2)$$

The use of B/Ca ratio of planktonic foraminifer shells as a pH proxy is based on the fact that the [B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] ratio of seawater is pH-dependent (e.g. *Yu et al.*, 2007; *Allen et al.*, 2011). Thus, if  $K_D$  is known it is possible to estimate surface seawater pH from the measurement of B/Ca ratio in marine carbonates through the calculation of (B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>):

$$[\text{B(OH)}_4^- / \text{HCO}_3^-]_{\text{seawater}} = [\text{B/Ca}]_{\text{CaCO}_3} / K_D \quad (3)$$

Modern calibration exercises based on core top material or derived from culture experiments have made it possible to study empirically the relationships between the B/Ca of several foraminifer shells and

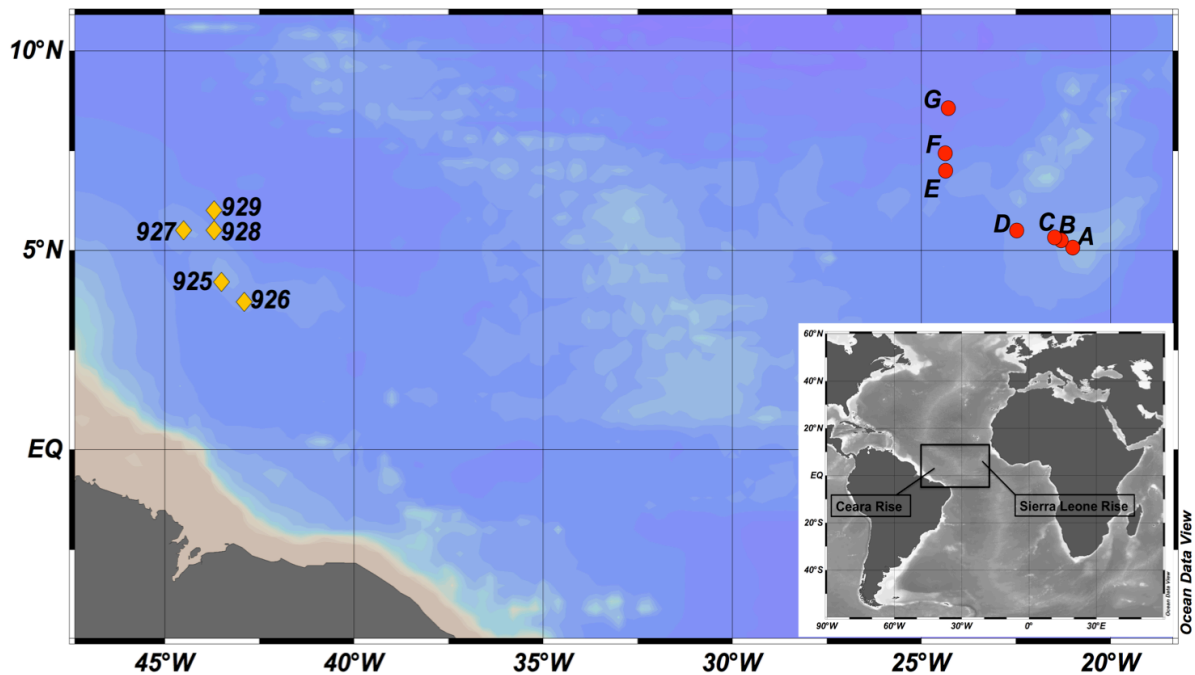
seawater  $[B(OH)_4^-/HCO_3^-]$ . Results suggest that  $K_D$  could be strongly species-specific and temperature dependent (Yu *et al.*, 2007; Foster, 2008; Allen *et al.*, 2012a). However Foster (2008) and Tripathi *et al.* (2009) found opposite temperature dependency for the same foraminifer species. When the temperature influence on  $K_D$  is confirmed and better estimated, measuring the foraminifera Mg/Ca (a temperature proxy) simultaneously with B/Ca, will make it possible to correct for the potential temperature effect on paleo-pH reconstructions.

Another key issue regarding the use of B/Ca ratio in foraminifer carbonate shells for paleoceanographic reconstructions is the possible bias associated with the partial dissolution of calcium carbonates at the seafloor. It is known that partial or selective dissolution has an impact on several geochemical paleo-environmental proxies, including  $\delta^{11}B$  (e.g. Spivack and You, 1997; Wara *et al.*, 2003; Hönisch and Hemming, 2004), U/Ca ratio (Russell *et al.*, 1994, Yu *et al.*, 2008), Sr/Ca ratio (e.g. Lohmann, 1995; Brown and Elderfield, 1996) and Mg/Ca ratio (e.g. Lohmann, 1995; Brown and Elderfield, 1996; Rosenthal, 2000; Dekens *et al.*, 2002; Gehlen *et al.*, 2005a; Regenberg *et al.*, 2006; Nouet and Bassinot, 2007). A preliminary study performed by Yu and Elderfield (2007) concluded that B/Ca ratios of benthic foraminiferal calcite seem to be unaffected by dissolution at the seafloor. As far as planktonic foraminifera are concerned, this might not be the case. Seki *et al.* (2010), for instance, recently suggested that the B/Ca of *Globigerinoides sacculifer* might be affected by dissolution. However, their depth transect study is based on surface sediments obtained from the top of Ocean Drilling Program (ODP) sites. This does not constitute an optimal sedimentary material to perform calibration exercises on recently deposited shells since the sediment interface is not sampled properly through ODP coring.

In this study, we investigate the dissolution impact on planktonic foraminifera B/Ca ratio and its effect on surface water pH reconstructions. For that purpose, we analyzed B/Ca ratios of the planktonic species *G. sacculifer* picked from the upper 1-cm of short cores obtained with a multi-corer at seven sites along a depth transect on the Sierra Leone Rise (eastern equatorial Atlantic Ocean). Multi-corers are designed to sample surface sediments with minimal disturbances, providing therefore an ideal sedimentary material for proxy calibration exercises and for studying the effect of early diagenesis and dissolution at the seafloor. Beside B/Ca, we also measured Mg/Ca, a ratio used for temperature reconstructions (e.g. Elderfield and Ganssen, 2000; Cléroux *et al.*, 2008; Sadekov *et al.*, 2009), which is also known to be sensitive to dissolution (e.g. Brown and Elderfield, 1996; Rosenthal, 2000; Dekens *et al.*, 2002). B/Ca and Mg/Ca measured on *G. sacculifer* were compared to several qualitative dissolution proxies measured from the same samples.

## 2. Material and methods

### 2.1. Site locations and hydrographic settings



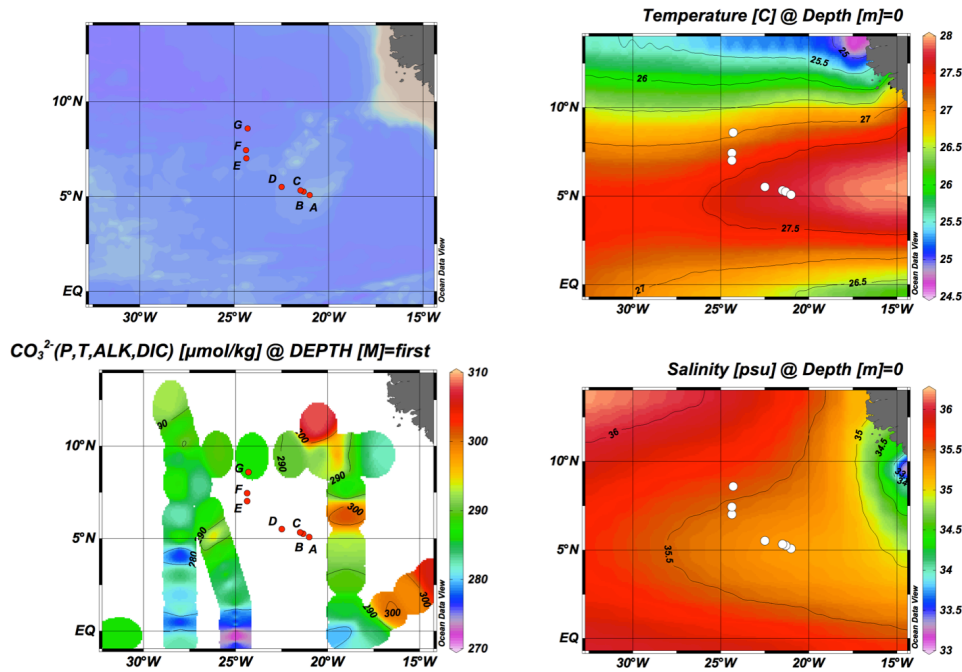
**Figure 32 :** Location of sites on the Sierra Leone Rise (this study) and ODP Sites from the Ceara Rise (Seki et al., 2010).

During the 1998 winter cruise of the R/V *Knorr*, surface sediment samples were collected using a multicorer at seven sites located along the Sierra Leone Rise (eastern equatorial Atlantic), between ~2640 m and ~4950 m of water depth. Core locations are shown on Figure 32 and listed in Table 7.

Station	Latitude	Longitude	Water depth (m)	Deep water $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ ( $\mu\text{mol.kg}_{\text{sw}}^{-1}$ )	Cibicidoides oxygen isotopic composition (‰ versus VPDB)
A	5°07 N	21°01 W	2637	34	2.5 ± 0.06
B	5°25 N	21°31 W	3147	24	2.75 ± 0.16
C	5°32 N	21°48 W	3593	15	2.68 ± 0.12
D	5°50 N	22°48 W	4013	7	2.68 ± 0.17
E	7°00 N	24°36 W	4202	3	2.63
F	7°43 N	24°37 W	4750	-7	2.57 ± 0.04
G	8°57 N	24°29 W	4930	-11	2.75 ± 0.11

**Table 7 :** Location and depth (m) of sampling sites. The carbonate ion composition of bottom waters ( $\mu\text{mol.kg}_{\text{sw}}^{-1}$ ) is estimated using the GLODAP data base (see section 2.4 : Hydrographic data). *C. wullerstorfi* and *C. kullenbergi* oxygen isotopic analysis, expressed in ‰ versus VPDB. The reproducibility is given from 2 to 5 replicates.

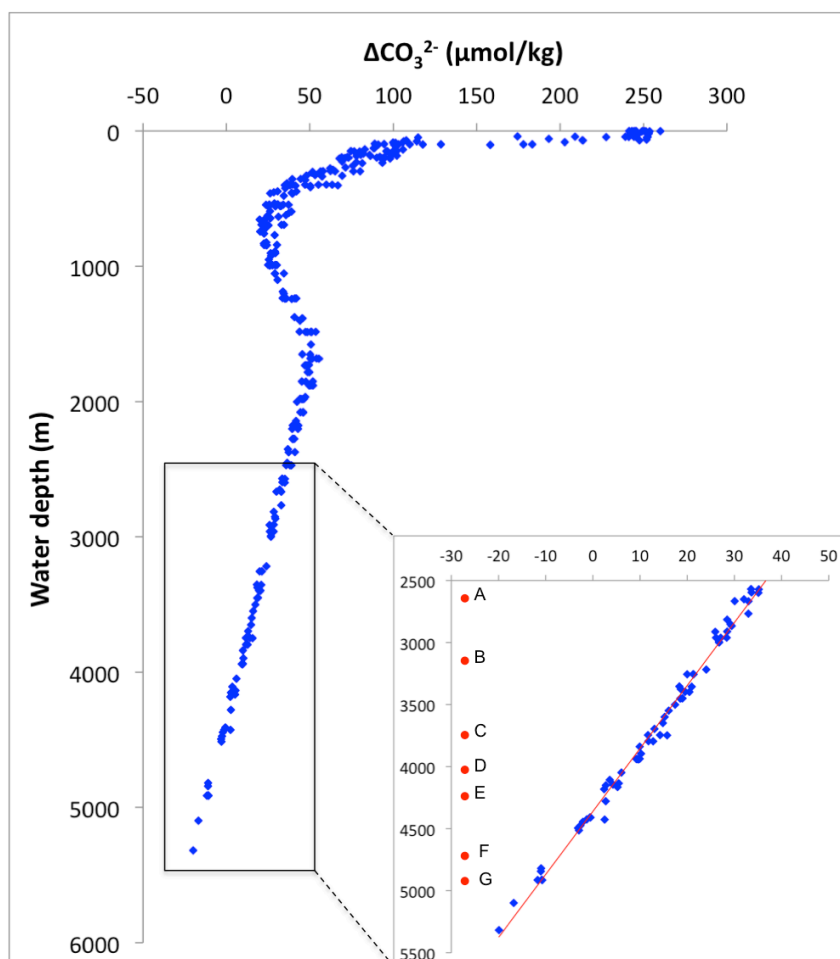
Because of the close vicinity of the seven sites, there are no significant differences in sea surface temperature (SST,  $\leq 0.7^\circ\text{C}$  difference between stations A and G), salinity (SSS,  $\leq 0.3\text{‰}$ , difference between stations A and G) (World Ocean Atlas; *Boyer et al.*, 2009) or sea surface  $[\text{CO}_3^{2-}]$  ( $289 \pm 4 \mu\text{mol/kg}$ ) obtained from the Global Ocean Data Analysis Project database (GLODAP; *Key et al.*, 2004; *Sabine et al.*, 2005) (Figure 33).



**Figure 33 :** Surface water mean annual temperature and salinity over the Sierra Leone Rise obtained with the World Ocean Atlas 2009 (*Boyer et al.*, 2009), and surface water carbonate ion concentration calculated from the GLODAP data set (*Key et al.*, 2004). Temperatures and salinities are from the World Ocean Atlas and represent a climatic average over past decades. Carbonate ion concentrations are calculated from the GLODAP data set following equilibrium constants recommended by *Dickson et al.*, 2007. As shown in the figure, only few, punctual data points are available. A mean value calculated for the Sierra Leone Rise area ( $18^\circ\text{W}$  to  $27^\circ\text{W}$ ,  $3^\circ\text{N}$  to  $11^\circ\text{N}$ ) gives a mean  $[\text{CO}_3^{2-}]$  of  $289 \pm 4 \mu\text{mol/kg}$  ( $1\sigma$ )

Dissolved carbon system speciation along the water column in the vicinity of the Sierra Leone Rise was estimated with the CO2calc software (*Robbins et al.*, 2010). We run CO2calc with total alkalinity (ALK), temperature (T), salinity (S), nutrient levels and pre-industrial total dissolved inorganic carbon (DIC) obtained from nearest GLODAP sites (*Key et al.*, 2004; *Sabine et al.*, 2005). We used equilibrium constants  $K_1$  and  $K_2$  from *Mehrbach et al.* (1973), refit by *Dickson and Millero* (1987), and  $K_{\text{HSO}_4}$  from *Dickson* (1990). To establish the relationship between pH and the  $[\text{B}(\text{OH})_4/\text{HCO}_3^-]$  of seawater, we calculated separately the concentrations of carbonate and borate ions for fixed DIC and salinity and at given temperatures and pH. Then, we expressed the  $[\text{B}(\text{OH})_4/\text{HCO}_3^-]$  ratio of seawater as a function of pH. Carbonate ion saturation at depth,  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ , is defined as the difference between *in situ* carbonate ion concentration  $[\text{CO}_3^{2-}]$  and the saturation  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}}$ , calculated using the solubility ratio of calcite  $\Omega_c$ . For Sierra Leone Rise we used data from nearby GLODAP sites (cruises 21, 23 and 46).





**Figure 34 :** Water depth (m) versus  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  ( $\mu\text{mol.kg}_{\text{sw}}^{-1}$ ) in the vicinity of the Sierra Leone Rise estimated from the GLODAP data set (*Sabine et al., 2005*). Figure inset represents the  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  trend change between 2500 and 5000 m of water depth, red circles represent the station depths.

Deep waters at the depths of the multi-corer sites show a large range of carbonate ion saturation relative to calcite, with  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  dropping from  $+34 \mu\text{mol.kg}^{-1}$  at the shallowest site (A) to  $-11 \mu\text{mol.kg}^{-1}$  at the deepest one (G; Figure 34). Several studies have shown that carbonate dissolution in surface sediments starts well above the saturation level in the water column (e.g. *Emerson and Bender, 1981; Regenberg et al., 2006*) owing to the decay of organic matter during early diagenesis processes. *Regenberg et al. (2006)* recently showed that a noticeable increase in the dissolution of pelagic carbonates at the seafloor is observed when the  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  of bottom water drops below  $\sim 15\text{-}20 \mu\text{mol/kg}$ . Our set of multi-core tops provides, therefore, a promising material to study dissolution effects on both B/Ca and Mg/Ca ratios of planktonic foraminifer shells deposited on the Sierra Leone Rise.

## 2.2. Age control and foraminifer selection

Taking advantage of the depth transect, a number of studies have used gravity cores retrieved along the Sierra Leone Rise, either for paleoceanographic reconstructions (Curry and Lohmann 1986; 1990), or to analyze the dissolution effects on geochemical proxies such as Mg/Ca (Rosenthal *et al.*, 2000, Dekens *et al.*, 2002). Oxygen isotope stratigraphy of these gravity cores indicated that Holocene values of benthic foraminifers *Cibicidoides wuellerstorfi* or *Cibicidoides spp* are in the range 2.5-2.8‰ (Curry and Lohmann 1986; 1990). The small variability of benthic  $\delta^{18}\text{O}$  along the transect is explained by the fact that sediments are bathed by North Atlantic Deep Water. Temperature along the depth transect decreases by no more than 0.5°C (World Ocean Atlas; Boyer *et al.*, 2009) corresponding to a 0.12‰ increase in calcite isotopic composition (Shackleton *et al.*, 1974). Deep-water oxygen isotopic composition along the transect is also stable with 0.1‰ variation (GEOSECS; Östlund *et al.*, 1987). The sedimentation rates over the Sierra Leone Rise are rather low, with thickness of the Holocene section in the order of ~ 20 cm. To sample recent sedimentary material, we retrieved cores with a multi-corer and worked on the first centimeter of sediments, which is usually not well preserved through conventional coring. The upper first centimeter of each core was sampled and wet-sieved on a 150  $\mu\text{m}$  mesh-sieve. The coarse fraction was dried 12 hours at 50°C and stored for analysis. *C. wuellerstorfi* and *C. kullenbergi* isotopic compositions were obtained at LSCE on an ISOPRIME mass-spectrometer. Four to five replicate analyses were performed at sites A, B, C, D, G and two at sites E and F. VPDB is defined with respect to the NBS19 calcite standard. The mean external reproducibility ( $1\sigma$ ) of our carbonate standards is  $\pm 0.06\text{‰}$  for  $\delta^{18}\text{O}$  (measured NBS18  $\delta^{18}\text{O}$  value is  $-23.2\pm 0.2\text{‰}$  VPDB). The *Cibicidoides*  $\delta^{18}\text{O}$  values we obtained at stations A to G are remarkably homogeneous, falling all within the narrow range 2.5 to 2.75 ‰ (Table 7) and are similar to the Holocene values previously found in this area (Curry and Lohmann 1986; 1990). The homogeneity of our  $\delta^{18}\text{O}$  data clearly indicates that bioturbation does not result in a noticeable upward mixing of glacial shells at any of our Sierra Leone Rise sites.

The planktonic species *G. ruber* (*sensu stricto*) is frequently used in paleoceanographic studies because it is a shallow dwelling species, limited to the first 30 m of the water column. However, because *G. ruber* is very sensitive to dissolution, the deep sites of the Sierra Leone Rise transect contain almost no intact shells of this species. In order to cover the full range of water depths and  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  along the Sierra Leone Rise transect, we focused our study on *G. sacculifer*, a surface dwelling planktonic species, whose shells could still be found easily at the two deepest sites (F and G). We selected *G. sacculifer* specimens without the final sac-like chamber in order to avoid any potential bias linked to changing depth habitat during reproduction, and/or to the development of gametogenic calcite.

The *post mortem* precipitation of diagenetic calcite on foraminifer shells may potentially affect their trace element composition (e.g. Boyle, 1983). Because dissolved Mg is eight times more abundant than Ca in seawater, this diagenetic calcite is characterized by high Mg/Ca, as was clearly evidenced from recent studies conducted on foraminifer shells from the eastern Mediterranean Sea (Boussetta *et al.*, 2011; Sabbatini *et al.*, 2011). In foraminifer shells from the Sierra Leone Rise we could not detect diagenetic calcite overgrowth, neither through direct SEM observations (Ghelen *et al.*, 2004), nor through X-Ray

Diffraction analyses (*Nouet and Bassinot, 2007*). Anomalously high Mg/Ca values were never detected during ICP-AES analyses performed on shells of different planktonic foraminifer species (e.g. *Gehlen et al., 2005; Nouet and Bassinot, 2007; Mathien-Blard and Bassinot, 2009*) or through trace element cartography of foraminifer shells using particle-induced X-ray emission (PIXE; *Gehlen et al., 2004*). We are confident, therefore, that there is no early diagenetic calcification of foraminifer shells in surface sediments from the Sierra Leone Rise.

### **2.3. Cleaning method**

Two sets of samples were prepared for B/Ca and Mg/Ca measurements. The first was cleaned and analyzed at the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE, Domaine du CNRS, Gif-sur-Yvette, France), and the second at the Godwin Laboratory for Palaeoclimate Research (University of Cambridge, United Kingdom). This comparative study was not performed as part of an inter-laboratory calibration exercise (which would have required more replicate analyses of carefully selected carbonate standards), but to make it possible to double check any potential change of B/Ca and Mg/Ca with increasing water depth of deposition along the Sierra Leone Rise. We used the same cleaning protocol for analyses conducted in the two laboratories (*Barker et al. 2003*) developed for Mg/Ca analyses.

Approximately 25 to 35 individuals (typically ~500 µg of calcium carbonate) of *G. sacculifer* (without final sac-like chamber) were handpicked from the 300-355 µm size-fraction, and weighed using a precision microbalance. Samples were gently crushed in order to open the chambers and allow any chamber fill to be removed during the following cleaning steps. After crushing, clays were removed by successive Milli-Q water and ethanol or methanol ultrasonic washes, and an oxidative step (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 100°C) was applied in order to remove organic matter. Subsequently, a dilute acid leach (0.001 M HNO<sub>3</sub>), was performed in order to remove any contaminants that may have been adsorbed onto the shells. Finally, samples were dissolved in 300 µL (Godwin Laboratory) or 350 µL (LSCE) of 0.1 M HNO<sub>3</sub>.

### **2.4. B/Ca and Mg/Ca analyses**

In the following paragraphs, we provide key aspects of the protocol used both at the Godwin Laboratory and at LSCE for the determination of B/Ca and Mg/Ca in foraminiferal calcite by ICP-QMS. For further information, the reader is referred to the paper of *Yu et al. (2005)* in which the analytical protocol is described thoroughly.

It is well known that a calcium matrix effect complicates achieving high levels of accuracy in the analysis of trace elements in foraminiferal calcite, either through Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES; *de Villiers et al., 2002*) or Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS; *Rosenthal et al., 1999; Yu et al., 2005; Harding et al., 2006; Bourdin et al., 2011*). In order to overcome this Ca matrix effect, B/Ca and Mg/Ca ratios were determined directly from drift-corrected intensity ratios

using external, matrix-matched, standards with a constant calcium concentration (100 ppm [Ca]), and known, variable B/Ca and Mg/Ca values. In this procedure, instead of regressing element intensity counts against elemental concentrations in calibration solutions, then obtaining elemental ratios from the calculated concentrations, the raw intensity ratios for B/Ca and Mg/Ca (corrected for blank intensity) are regressed directly against the B/Ca ( $\mu\text{mol/mol}$ ) and Mg/Ca ( $\text{mmol/mol}$ ) of the standard solutions. This “intensity ratio calibration” procedure is similar to that described by *Rosenthal et al.* (1999) and *de Villiers et al.* (2002). For such a calibration method, multi-element stock standard solutions (with B and Mg, but including also Li, Al, Mn, Z, Sr, Cd and U) were prepared gravimetrically by spiking a 10000  $\mu\text{g/ml}$  Ca standard with appropriate amounts of mono-elemental 1000  $\mu\text{g/ml}$  certified ICP-MS grade stock solutions. The stock standards, prepared in large quantities, are stored carefully. Calibration solutions needed for analytical sessions are diluted to Ca 100 ppm on demand.

In order to achieve this matrix-matched, intensity ratio calibration procedure, an aliquot ( $\sim 50 \mu\text{l}$ ) of each sample solution was diluted and its calcium concentration determined using an Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES). Based on these measurements, the calcium concentration of the remainder of each sample was adjusted to 100 ppm. These samples, adjusted to 100 ppm [Ca], were then run on an Inductively Coupled Plasma – Quadrupole Mass Spectrometer (ICP-QMS) for the determination of B/Ca and Mg/Ca. At LSCE, the ICP-QMS in use is a Xseries II from Thermo-Scientific, and at the Godwin Laboratory it is an Elan DRC II from Perkin Elmer.

Because boron is leached from glassware under acidic conditions, a mini cyclonic quartz spraychamber was used both at the LSCE and the Godwin Laboratory in order to reduce the boron background level. The tests performed by *Yu et al.* (2005) showed that the boron blank is substantially decreased, to  $\sim 5\%$ , compared with  $\sim 30\%$  when using a glass spray chamber. In order to minimize the memory effect, acid ( $0.1\text{M HNO}_3$ ) washout time between samples was set to at least 60 seconds. Given the limited foraminiferal sample size, small diameter tubing was used in conjunction with micro-concentric nebulizers. The nebulizer used at the Godwin Laboratory is an ESI MicroFlow PFA-50 and that used at LSCE is an EPOND, PFA No-Break nebulizer (EP 2050-4250), both systems having an uptake rate of  $\sim 50 \mu\text{l/min}$ . Prior to each daily session of analyses, in order to avoid decreasing sensitivity along the session caused by Ca deposition on sampling cones, we performed a cone pre-conditioning procedure by injecting pure Ca solution (100 ppm) for 1-2 hours (*Yu et al.*, 2005).

Blank correction was ensured by measuring in each run aliquots of the same acid as used for sample dissolution and dilution. In both laboratories, one of the standard solutions (with B/Ca and Mg/Ca close to values found in foraminifers) is used as a drift-correction standard and analyzed every 5 samples. Drift along a typical analytical session ( $\sim 6$  hours) is less than 5% for boron and 1% for magnesium. In the LSCE analytical protocol we also measured, every ten samples, the B/Ca ratio of a giant clam powder reference material (Jct-1), whose published B/Ca ratio of  $184 \mu\text{mol/mol}$  (*Okai et al.*, 2004) is close to B/Ca values measured in foraminifers. A recent inter-calibration exercise was performed for minor and trace elements including the B/Ca ratio (*Hathorne et al.*, *in prep.*) and LSCE mean value for standard Jct-1 was  $189 \mu\text{mol/mol}$ , close to the resulting average value of  $191 \mu\text{mol/mol}$  (from only 3 replying laboratories). After

correction for any potential drift during the run, a final correction was applied to all the samples in order to match the average B/Ca of Jct-1 to the value of 189  $\mu\text{mol/mol}$ . At LSCE, based on  $\sim 100$  replicate measurements of the giant clam powder reference material Jct-1, the reproducibility is 3.5% for B/Ca measurements, and is 1.5% for replicate Mg/Ca measurements of a reference standard solution. The long-term standard reproducibility at the Godwin Laboratory, monitored over five years, is 2.1 % (r.s.d) for B/Ca and 0.9 % for Mg/Ca, consistent with precisions of 4.2% and 1.4% measured over a 3 month period by Yu *et al.* (2005).

### 3. Results

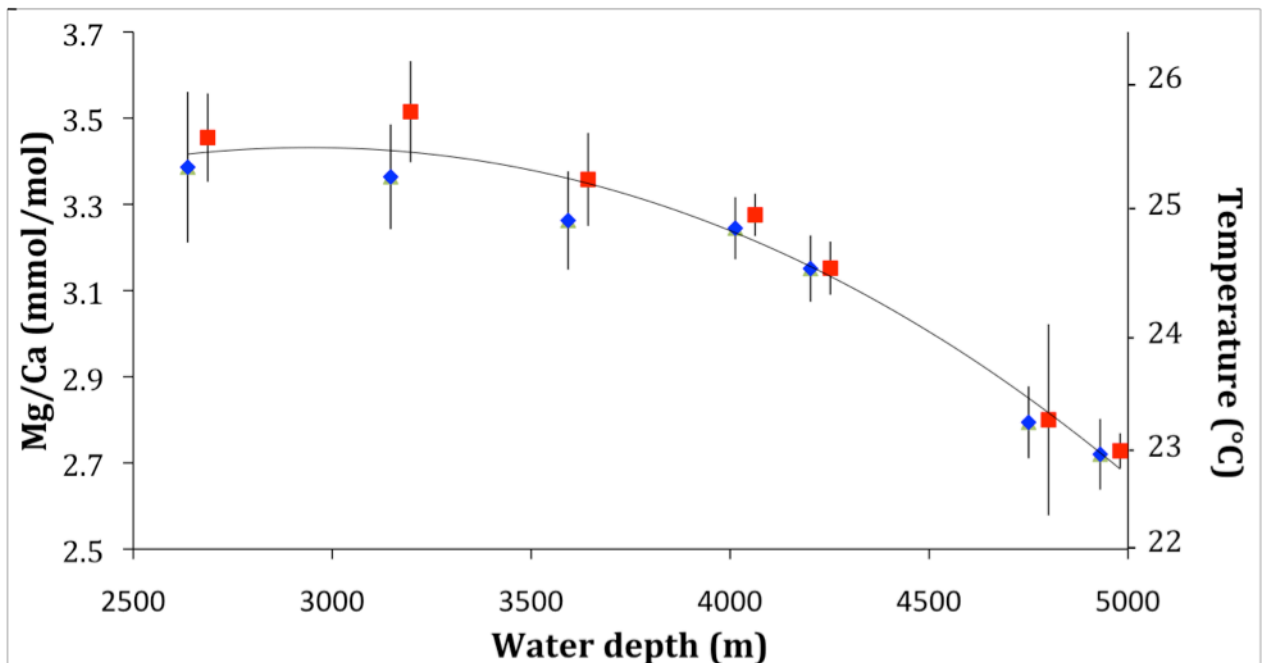
*G. sacculifer* Mg/Ca and B/Ca data obtained on the Sierra Leone Rise core tops are presented in Table 8, and plotted versus water depth in Figures 35 and 36, respectively. Values in this table represent a mean of 5 to 6 replicates for analyses performed at LSCE and 2 to 3 replicates for analyses performed at the Godwin Laboratory. At the deepest station (G, 4950 m of water depth), dissolution had already removed the most fragile planktonic species (i.e. *G. ruber*), and weakened the remaining foraminifer tests. As a result, we could pick less *G. sacculifer* than for shallower stations, and station G results are a mean of only 2 replicates analyzed at each laboratory.

Station	Water depth (m)	Deep water $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ ( $\mu\text{mol/kg}_{\text{sw}}^{-1}$ )	LSCE, Gif-sur-Yvette			Godwin Lab., Cambridge		
			B/Ca ( $\mu\text{mol/mol}$ )	Mg/Ca (mmol/mol)	n	B/Ca ( $\mu\text{mol/mol}$ )	Mg/Ca (mmol/mol)	n
A	2637	34	86.6 $\pm$ 3.0	3.45 $\pm$ 0.05	n=5	84.4 $\pm$ 5.8	3.45 $\pm$ 0.10	n=3
B	3147	24	87.0 $\pm$ 3.1	3.36 $\pm$ 0.12	n=6	82.7 $\pm$ 2.9	3.52 $\pm$ 0.12	n=3
C	3593	15	83.1 $\pm$ 5.6	3.26 $\pm$ 0.11	n=6	78.0 $\pm$ 2.7	3.36 $\pm$ 0.11	n=3
D	4013	7	84.2 $\pm$ 3.8	3.24 $\pm$ 0.07	n=6	78.5 $\pm$ 2.7	3.28 $\pm$ 0.05	n=3
E	4202	3	81.3 $\pm$ 3.0	3.15 $\pm$ 0.08	n=6	75.5 $\pm$ 2.6	3.15 $\pm$ 0.06	n=3
F	4750	-7	79.2 $\pm$ 3.7	2.79 $\pm$ 0.08	n=5	71.9 $\pm$ 2.5	2.80 $\pm$ 0.22	n=3
G	4930	-11	75.8 $\pm$ 3.2	2.72 $\pm$ 0.08	n=2	70.5 $\pm$ 2.5	2.73 $\pm$ 0.04	n=2

**Table 8:** B/Ca ( $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and Mg/Ca ( $\text{mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) data, measured per station at both LSCE and the Godwin laboratory. Errors are the maximum between standard reproducibility ( $\pm 3.5\%$  at  $2\sigma$ ) and replicates standard deviation ( $2\text{ S.D.}$ )

### 3.1. Profile of Mg/Ca versus water depth

Mg/Ca data obtained at LSCE and at the Godwin Laboratory are plotted on Figure 35. Mg/Ca values range between 3.5 and 2.7 mmol/mol. We cannot distinguish the two datasets from one another within the limit of the error bars. Such a good concordance of results between the two laboratories confirms the robustness of inter-laboratory calibration exercises performed on carbonate reference materials (Greaves *et al.*, 2008) and foraminifera samples (Rosenthal *et al.*, 2004).



**Figure 35 :** Mg/Ca ratio ( $\text{mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) profiles of *G. sacculifer* versus water depth (m). Mg/Ca values obtained at the Godwin laboratory (Red squares) and at LSCE (Blue diamonds). Error bars represent the larger of the standard deviation of the replicates and standard reproducibility (1.5%). For more readability, Godwin's stations have been deepened by 50 m. Lines represent two possible trends for the data sets. On the right axis temperature calculated from Mg/Ca *G. sacculifer* values.

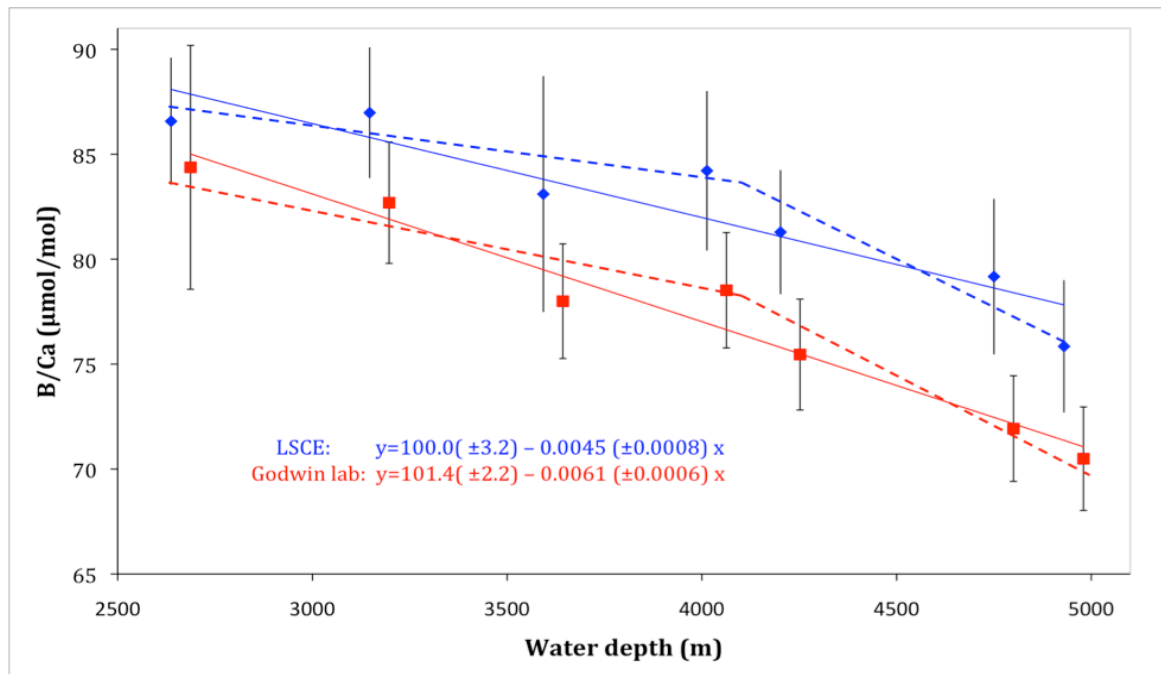
The stations B and C, which show the largest Mg/Ca differences between the LSCE and Godwin Laboratory results, are the stations where standard deviations estimated from the replicates are also high. This may be due to sample heterogeneities between the multi-corer sub-samples (see 4.1).

The datasets show a significant decrease of Mg/Ca along the depth transect. An initial slight decrease in Mg/Ca with increasing depth is noticeable in the uppermost part of the transect (between stations A and D). Over this depth interval, Mg/Ca of *G. sacculifer* decreases from 3.45 to 3.25 mmol/mol at a rate of  $\sim 7\%/km$ ; a decrease-rate similar to that observed on the Mg/Ca of *G. ruber* picked from the same core tops (Levi, 2003). The two deepest stations, however, show significantly lower Mg/Ca values (averaging 2.7 mmol/mol) compared to the shallow part of the depth profile. This suggests an increase of dissolution effects at mid-transect, with a change in slope of the Mg/Ca profile occurring around the depth of Station

D or E (~4000 m of water depth). Given the error bars associated with the data, there are two different ways of modeling the Mg/Ca decrease with depth. The first one calls for a small decrease in Mg/Ca until a threshold depth around 4000 m at which dissolution increases, and the second one calls for a steady increase of dissolution intensity along the whole depth profile.

### **3.2. B/Ca versus water depth profile**

The trend of B/Ca data with water depth observed in the LSCE and the Godwin Laboratory data are comparable although the values show an offset; the Godwin Laboratory B/Ca being ~ 6  $\mu\text{mol/mol}$  lower in average than the LSCE values (Figure 36). Cross-calibration of the standard solutions used at LSCE and the Godwin Laboratory showed that B/Ca standard solutions were approximately 2.5  $\mu\text{mol/mol}$  lower at Cambridge than at LSCE. Offset of either profile by this amount would bring the two data sets within the limits of the error bars over the whole depth profile. Divergence of the linear trends with depth through the data from the two laboratories can be accounted for by the variability within the two sets of analytical data. Means and standard deviations plotted in Figure 36 (as well as linear regression equations and their uncertainties) were calculated using all of the B/Ca analyses obtained at LSCE and the Godwin Laboratory, with no analyses rejected for statistical reasons. Rejection of individual data points as outliers would be sufficient for the slopes of linear regression lines to be within error of each other. Recently, *Allen et al.* (2012b) reported a systematic offset between Rutgers University B/Ca data and those from Godwin laboratory but the causes for such an offset were not discussed. An inter-laboratory exercise mainly dedicated to Sr/Ca and Mg/Ca ratios for JCT-1 (Hathorne et al., in prep) revealed three scattered values for B/Ca ratio from 184 to 206  $\mu\text{mol/mol}$ . The question of inter-laboratory coherency clearly calls for a more advanced international calibration exercise dedicated to B/Ca, similar to that achieved for Mg/Ca analyses on foraminifers (*Rosenthal et al.*, 2004). Such an exercise would also make it possible to identify and promote the use of standard carbonates with known B/Ca ratios (coherent with levels typically found in foraminifers), in order to improve inter-laboratory analytical consistency (a similar exercise was recently performed for Mg/Ca analyses in foraminifers (*Greaves et al.*, 2008)).



**Figure 36 :** B/Ca ( $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) profiles of *G. sacculifer* versus water depth (m): B/Ca values obtained at the Godwin laboratory (Red squares), and at LSCE (Blue diamonds). Error bars represent the maximum between the standard deviation of the replicates and the standard reproducibility (3.5%). For more readability, Godwin's stations have been deepened by 50 m. Blue and red lines represent the possible trends for different sets of results.

Given the data available, it is beyond the scope of the present paper to investigate further the causes for the difference in foraminiferal B/Ca measurements between the two laboratories. As far as dissolution effects are concerned, and allowing for the  $\sim 6 \mu\text{mol}/\text{mol}$  offset between *G. sacculifer* data obtained at the LSCE and the Godwin Laboratory, it is crucial to note that both datasets clearly document a decrease in B/Ca with increasing water depth of deposition, with a similar amplitude of  $\sim 12 \mu\text{mol}/\text{mol}$  (from 84.4 to 70.5  $\mu\text{mol}/\text{mol}$  and 87 to 75.8  $\mu\text{mol}/\text{mol}$  from stations A to G, for Godwin Laboratory and LSCE respectively). Thus, similar to what is observed for the Mg/Ca profile (see above), the B/Ca values at the deepest stations significantly depart from the values measured at the shallower sites.

The *G. sacculifer* B/Ca profile along the Sierra Leone Rise obtained at the Godwin Laboratory suggests a rather linear decrease of B/Ca with increasing water depth of deposition (Figure 36). Within the limit of the error bars, a linear regression could also be fitted to the LSCE data, although the particularly low values found at the deepest stations may suggest a more complex evolution in which B/Ca of *G. sacculifer* decreases only slightly from station A to station D, and shows a more drastic drop below about 4000m (Figure 36). Such a two-step evolution is similar to that shown by the *G. sacculifer* Mg/Ca profile along the Sierra Leone Rise (Figure 35). Given the error bars associated to B/Ca measurements, it is not possible to decipher confidently between the "linear scenario" and the "two-step scenario". But the important aspect as far as this study is concerned, is that, both the LSCE and the Godwin Laboratory data show that B/Ca of *G. sacculifer* decreases along the Sierra Leone Rise depth transect.

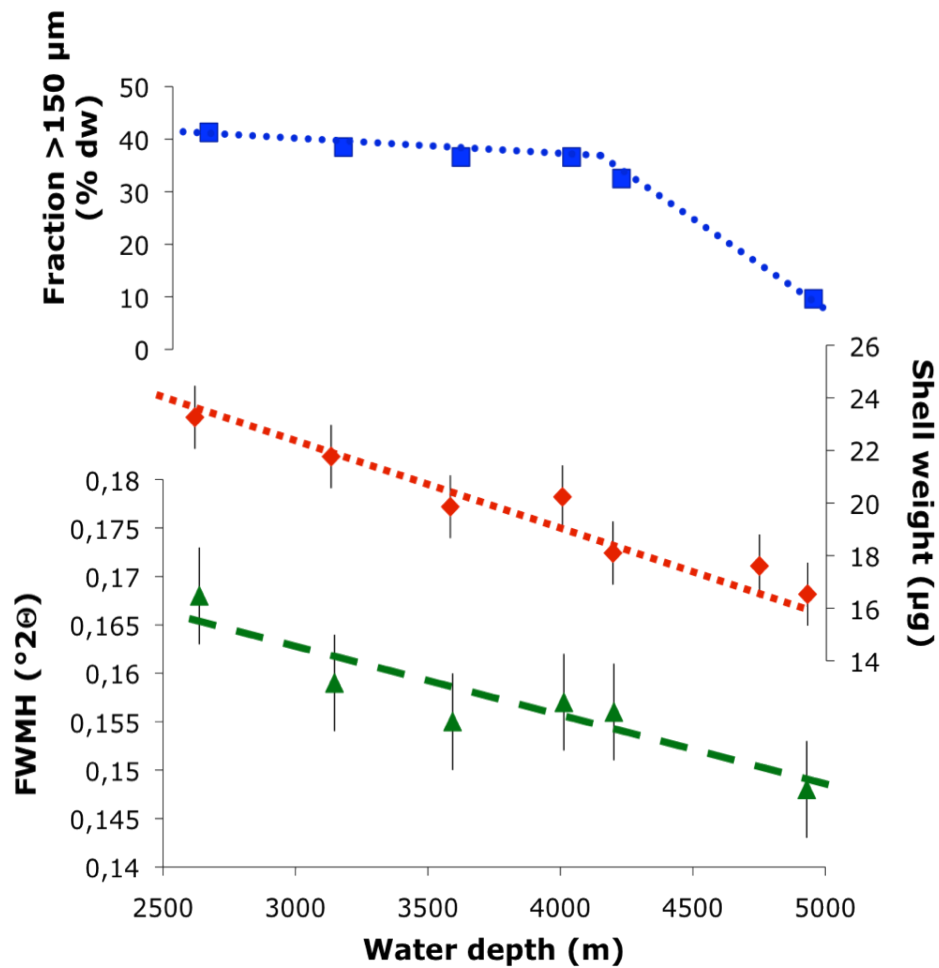


## 4. Discussion

### 4.1 Dissolution along the Sierra Leone Rise depth transect

Dissolution of foraminifer shells at the seafloor is a complex phenomenon that depends on the combination of various factors such as (i) the sensitivity of foraminifer species towards dissolution (e.g. *Berger et al.*, 1968); (ii) the saturation state of bottom water relative to calcium carbonate (e.g. *Broecker et al.*, 2001; *Dekens et al.*, 2002; *Marchitto et al.*, 2005; *Regenberg et al.*, 2006), and (iii) the oxidation of organic matter within the first few millimeters to centimeters of the sediment and the resulting acidification of pore-water (e.g. *Emerson and Bender*, 1981). In order to investigate whether depth-related changes in Mg/Ca and B/Ca profiles can be assigned to a dissolution imprint, we compared our trace element data with three dissolution proxies analyzed on the same Sierra Leone Rise samples (Figure 37; data from this study and from *Gehlen, et al.*, 2005a). (i) The first proxy is the relative amount (weight percentage) of the coarse, > 150  $\mu\text{m}$  size fraction (*Gehlen et al.*, 2005a). This coarse fraction is chiefly foraminifer-dominated. The decreasing coarse fraction % with depth results from the fragmentation of foraminifer shells with increasing dissolution (i.e. *Le and Shackleton*, 1992; *Bassinot et al.*, 1994; *Gehlen et al.*, 2005a). (ii) The second proxy is the weight of size-normalized *G. sacculifer* shells picked for this study in the 300-355  $\mu\text{m}$  size fraction. As evidenced from other studies performed on surface sediments, the weight of size-normalized foraminifer shells decreases with the loss of carbonate through dissolution (e.g. *Broecker and Clark*, 2001; *Rosenthal and Lohmann*, 2002; *Bassinot et al.*, 2004). (iii) The third proxy is based on the XRD determination of calcite crystallinity of the >150  $\mu\text{m}$  coarse fraction (*Gehlen et al.*, 2005a). As dissolution proceeds, the poorly crystallized calcite is removed preferentially, resulting in the improvement of the crystallinity of the remaining material, estimated from the thinning of the main calcite peak (104) in powder X-ray diffractograms.

The depth profiles of these three dissolution proxies clearly confirm that increase in dissolution plays a significant role in the evolution of pelagic carbonates retrieved from the tops of multi-cores along the Sierra Leone Rise slope (Figure 37). There are, however, differences between the profiles which may reflect either the various proxy responses, or sediment heterogeneity. Such a sediment heterogeneity could result, for instance, from the fact that supra-lysocline dissolution is likely associated to the decay of organic matter whose spatial distribution is patchy. The coarse fraction content suggests the existence of a significant change in the dissolution profile, with a knee at around ~ 4000 m of water depth, similar to what is observed on the Mg/Ca profile, and possibly also in the B/Ca profile obtained at LSCE (see section 3.2.). The two other proxies (crystallinity and shell weight) show a more constant evolution with increasing water depth (Figure 37).



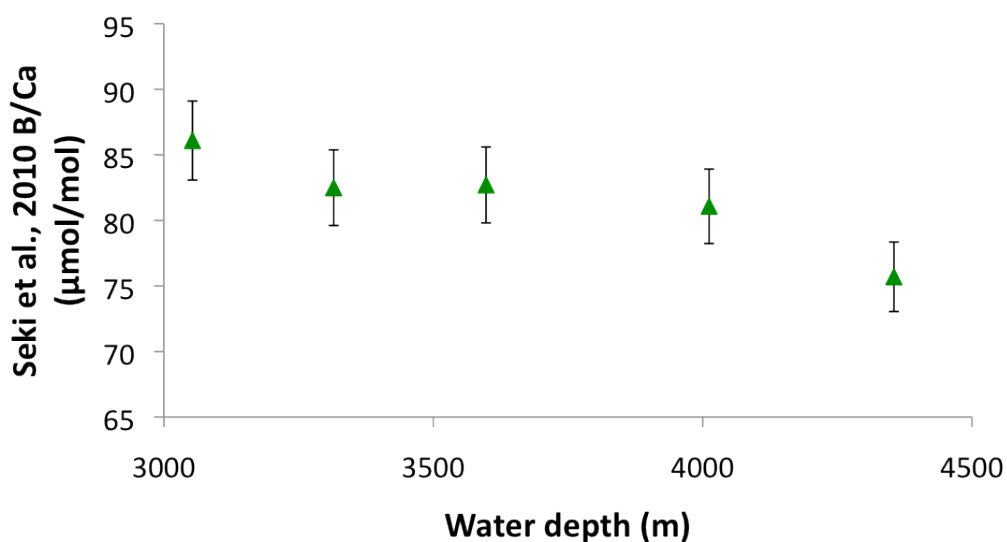
**Figure 37 :** Dissolution proxies versus water depth (m): Relative amount of fraction >150 µm (% dry weight) (Top, blue squares), shell weight (µg) of *G. sacculifer* from our samples (middle, red diamonds) and full width at half maximum (FWMH, °2θ) of the calcite peak (bottom, green triangle).

These three proxies (crystallinity, >150µm and *G. sacculifer* shell weight) are indicators of dissolution intensity, but they are also affected by other parameters such as, for instance, sea surface ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), which has been proposed as a control on the initial thickness and weight of planktonic foraminifer tests (*Barker and Elderfield, 2002*). We performed a Principal Component Analysis (PCA) in order to extract the variance common to all three proxies, a component which should better represent the dissolution effect. The first principal component (PC1) explains 94% of the total variance. Among the three proxies, it is the normalized size weight of *G. sacculifer* which shows the strongest correlation to PC1 ( $R^2=0.94$ ), with the % coarse fraction (>150µm) showing the lowest ( $R^2=0.88$ ).

## 4.2. Effect of dissolution on *G. sacculifer* B/Ca and Mg/Ca

We performed Reduced Major Axis (RMA) regressions to test the correlation between our two sets of B/Ca data and (i) *G. sacculifer* size normalized shell weights and (ii) PC1. The correlations between B/Ca and shell weight or PC1 remain always high, with  $R^2$  ranging from  $\sim 0.8$  to  $0.99$ , when the slopes and intercepts are allowed to vary  $\pm 2.6\sigma$  around their mean value (95% confidence interval). These strong and robust correlations between B/Ca data and the dissolution proxies clearly confirm that B/Ca changes along the Sierra Leone Rise are chiefly explained by dissolution effects.

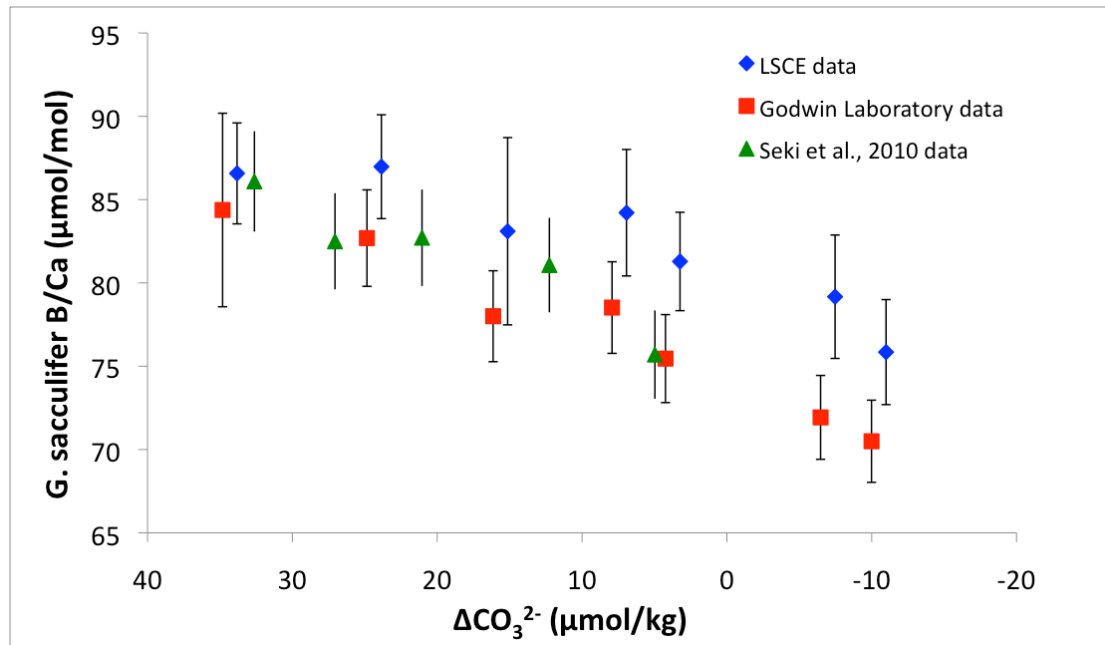
Our results show a clear decrease of B/Ca along the depth transect. However, within the limits of the error bars, it is not possible to see whether the decrease is linear with increasing water depth or whether there is a change in the slope at about  $\sim 4000$  m (see above). The Mg/Ca profiles obtained at the LSCE and the Godwin Laboratory, on the other hand, unambiguously suggest an enhanced rate of Mg loss with water depth at  $\sim 4000$  m. This water depth corresponds to the depth below which the saturation level of bottom water relative to calcite ( $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ ) drops below  $\sim 10$   $\mu\text{mol/kg}$  along the Sierra Leone Rise (see Figure 34). This seems to be in good agreement, therefore, with previous studies which have shown that there exists a threshold for supra-lysoclinal dissolution of pelagic carbonates at around  $\sim 15\text{-}20$   $\mu\text{mol/kg}$  (Regenberg *et al.*, 2006).



**Figure 38 :** *G. sacculifer* B/Ca versus water depth measured by Seki *et al.* (2010), on a depth transect of five ODP sites of the Ceara Rise (west equatorial Atlantic ocean). Errors bars are  $\pm 4$   $\mu\text{mol/mol}$ .

Seki *et al.* (2010) produced a planktonic foraminifer B/Ca profile along a depth transect on Ceara Rise (west equatorial Atlantic Ocean). They studied the evolution of  $\delta^{11}\text{B}$  and B/Ca of *G. sacculifer* with water depth on the upper part of five ODP sites (Sites 925 to 929, water depths ranging from 3050 to 4350 m).

They found that  $\delta^{11}\text{B}$  of *G. sacculifer* declines by  $\sim 0.7\text{‰}$ , and B/Ca declines by  $\sim 10 \mu\text{mol/mol}$  (from 86 to 76  $\mu\text{mol/mol}$ ) from the shallowest station to the deepest station (Figure 38). They associated these declines with the bottom water saturation relative to  $\text{CaCO}_3$  and concluded that they were caused by partial dissolution of foraminifera tests in deep water and at low calcite saturation. In order to compare their data with ours, we plotted their B/Ca values as a function of  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  calculated in nearby sites from the GLODAP database (Figure 39). Similar to what we observed for the B/Ca data sets from the Sierra Leone Rise, the plot of Ceara Rise B/Ca data versus  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  clearly shows the decrease of B/Ca with decreasing  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  (increasing water depth).



**Figure 39 :** Comparison of the B/Ca profiles obtained on the two different depth transects ((i) Sierra Leone Rise: blue diamonds for LSCE's data and red squares for Godwin Laboratory's data; and (ii) Ceara Rise: green triangle). In order to compare the B/Ca evolutions, B/Ca values are plotted versus  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  estimated with  $\text{CO}_2\text{calc}$  software using GLODAP nearby sites. For more readability,  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  values for Godwin laboratory data were increased by  $1 \mu\text{mol/kg}$ .

In conclusion, the clear decrease of B/Ca of *G. sacculifer* with increasing water depth of deposition along the Sierra Leone Rise corresponds to a relationship between the decreasing B/Ca and bottom water  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ , similar to that observed also from a Ceara Rise depth transect (Seki et al., 2010). This clearly suggests that B/Ca of *G. sacculifer* is affected by dissolution. Analogous to what was observed for Mg (e.g. Brown and Elderfield, 1996; Dekens et al., 2002; Rosenthal and Lohmann, 2002; Gehlen et al., 2005a; Nouet and Bassinot, 2007), more concentrated B calcite appears to be preferentially removed as dissolution occurs, resulting in remaining shells with reduced B/Ca ratios.

### 4.3. Impact of dissolution-induced changes of B/Ca and Mg/Ca on pH reconstruction using *G. sacculifer*

We have shown that both the B/Ca and the Mg/Ca composition of *G. sacculifer* are subject to dissolution. Since the partition coefficient of  $B(OH)_4^-$  between sea water and calcium carbonate ( $K_D$ ) seems to be affected by temperature (e.g. *Foster, 2008; Tripathi et al., 2009; Allen et al., 2011*), the use of B/Ca and Mg/Ca for paleo-surface pH reconstructions can be biased both through the direct dissolution effect on B/Ca as well as through the  $K_D$  computation using the Mg/Ca thermometer. In this section, taking the deepest station G as an example, we evaluate such a bias on pH evaluation in relation (i) to the Mg/Ca-based reconstruction of  $K_D$  and (ii) to the B/Ca ratio.

Lacking plankton tow or sediment trap material in the studied area, we assumed that station A (the shallowest site of the transect) has not suffered significantly from dissolution and could represent a reference (non-dissolved) end-member for B/Ca and Mg/Ca. This assumption is based on the high level of  $\Delta CO_3^{2-}$ , 35  $\mu\text{mol/kg}$ , at this water depth (Figure 34), well above the average  $\Delta CO_3^{2-}$  critical value of 15-20  $\mu\text{mol/kg}$  below which dissolution severely increases in modern pelagic deposits (*Regenberg, 2006*).

We used the calibration of *Anand et al. (2003)* to calculate the sea-surface temperature (T, in °C) for *G. sacculifer* without sac-like chamber:

$$T = \ln(\text{Mg/Ca}/0.347) / 0.09 \quad (4)$$

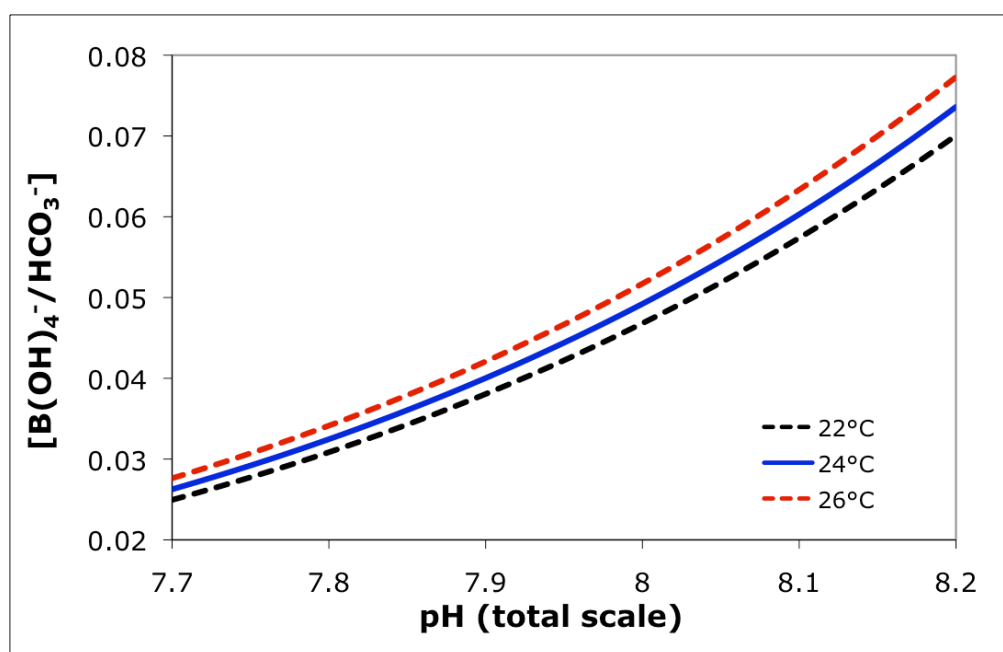
The reconstructed temperature of 25.5°C for station A agrees within 3% with the annual mean temperature of the upper layer of the ocean upon the Sierra Leone Rise (World Ocean Atlas; *Boyer et al., 2009*). Due to the dissolution effect on Mg/Ca, station G shows a lower reconstructed temperature of 22.9°C. This 2.6°C difference with Mg/Ca-T for station A is much higher than the Atlas-derived temperature difference between the two sites (0.7°C).

The exact temperature effect on the  $K_D$  for *G. sacculifer* is still under debate (*Yu et al., 2007; Foster, 2008; Tripathi et al., 2009*). Among the available  $K_D$  calibrations, that of *Foster (2008)*, used with our B/Ca data, provided us with reconstructed surface water  $[B(OH)_4^-/HCO_3^-]$ , and subsequent pH estimates, that were the closest to modern pH values obtained from the GLODAP database. The potential temperature dependence (T) of the  $K_D$  is expressed as (*Foster, 2008*):

$$K_D = -0.0654T + 3.0661 \quad (5)$$

We used *G. sacculifer* B/Ca to reconstruct the pH at station A and G based on the two relationships between pH and the  $[B(OH)_4^-/HCO_3^-]$  of seawater (Figure 40) and the two partition coefficients derived from stations A and G, with Mg/Ca-reconstructed temperatures. Using this method, the drop of *G. sacculifer* B/Ca and Mg/Ca values between station A and station G translates into an estimated pH drop of about 0.11 units (8.11 to 8.00) when using B/Ca data obtained at the LSCE, and a pH drop of about 0.11

units also (8.09 to 7.98) when considering the B/Ca data from the Godwin Laboratory. The Mg/Ca decrease due to dissolution contributes for ~25% of this reconstructed pH difference, whereas the B/Ca decrease contributes for ~75% .



**Figure 40 :** Variations of  $[B(OH)_4^-/HCO_3^-]$  with seawater pH assuming constant DIC ( $2000 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ ), salinity (35.9 psu) and  $[B]_{\text{tot}}$  ( $434 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ ), but with differing temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ).

As can be readily seen, the dissolution-induced change in B/Ca results in a pH difference between the upper part and the lower part of the transect ( $\sim 0.11$  pH unit) with a similar order of magnitude as the expected glacial/interglacial surface water pH changes (*Sanyal et al., 1997; Hönish and Hemming, 2005*). Because glacial-interglacial changes in oceanic circulation and carbon reservoirs have induced changes in carbonate saturation and lysocline depth (e.g. *Farrell and Prell, 1991; Bassinot et al., 1994; Hodell et al., 2001*), one can expect that, if not corrected for dissolution, the paleo-pH reconstructions of surface water using *G. sacculifer* B/Ca ratios can be substantially biased.

#### 4.4. A potential dissolution correction approach for planktonic foraminifer B/Ca?

Several authors have used the size-normalized weight of planktonic foraminifers as a proxy for quantifying past dissolution intensity (e.g. *Lohman, 1995; Broecker and Clark, 2001*). *Rosenthal and Lohmann (2002)* used this proxy to develop a correction approach for dissolution effects on the Mg/Ca thermometer, allowing for more accurate paleo-temperature reconstructions of the surface ocean. In a similar way, one could envision development of a procedure to correct B/Ca for dissolution effects on *G. sacculifer* using its size-normalized shell weight as a dissolution proxy. However, recent studies have

suggested that the initial shell weight of several planktonic foraminifer species may co-vary with surface water  $[\text{CO}_3^{2-}]$  and, therefore, pH (e.g. Lohmann, 1995; Barker & Elderfield, 2002; Bijma et al., 2002). In other words, such a proxy used to correct B/Ca for dissolution bias would not be independent from past variations of surface water pH that one wants to reconstruct.

Another way to correct for dissolution effects on the planktonic foraminifer Mg/Ca and B/Ca data could be the use of benthic *foraminiferal* B/Ca obtained on the same samples. Yu and Elderfield (2007) showed that the B/Ca of benthic foraminifers is linearly linked to the carbonate ion saturation of bottom waters and is not affected by dissolution. Since the post-depositional dissolution of planktonic foraminifers is related to bottom water  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ , it should be possible to use B/Ca measured from benthic foraminifer to estimate  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  and correct for the dissolution effect on *G. sacculifer* foraminifer B/Ca. The principal difficulty of this correction approach is the lower abundances of benthic compared to planktonic foraminifers. However, it has the advantages that it is quantitative and independent of sea surface conditions. This approach will be tested in a future research project.

## 5. Conclusion

Mg/Ca and B/Ca of *G. sacculifer* retrieved from multi-core tops along the Sierra Leone Rise (i) confirm the well-known influence of dissolution on Mg/Ca ratio of planktonic foraminifera and (ii) unambiguously show that B/Ca of *G. sacculifer* is also sensitive to post-depositional dissolution. The reconstruction of surface seawater pH from our B/Ca and Mg/Ca data reveals a difference of roughly 0.11 pH units between the shallowest and the most dissolved core top samples along the Sierra Leone Rise, which is the order of magnitude expected for glacial-interglacial pH changes. For paleo-pH reconstruction, a correction procedure is therefore mandatory if one wants to quantify the surface water pH changes over different timescales using this planktonic species.

## B. Etablissement d'une procédure potentielle de correction du B/Ca

Les résultats précédents ont mis en évidence l'influence de la dissolution sur le B/Ca des foraminifères planctoniques, avec une perte de B/Ca de l'ordre de 10  $\mu\text{mol/mol}$  entre les stations les moins profondes et les plus profondes. Cet écart génère une erreur sur les reconstructions de pH de  $\sim 0.11$  unités pH, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des variations de pH attendues sur des échelles glaciaires-interglaciaires (Sanyal et al., 1995 ; Hönisch and Hemming, 2005), et limite donc les reconstructions de paleo-pH aux sites non affectés par la dissolution si l'on ne tient pas compte de son effet.

Rosenthal et al., 1997 ont proposé d'utiliser le poids des tests de foraminifères planctoniques pour corriger les valeurs de Mg / Ca de la dissolution, afin d'obtenir plus de précision lors de la reconstruction des paléo-températures de la surface de l'océan. Le poids des foraminifères a été utilisé avec succès par plusieurs auteurs pour quantifier l'intensité de la dissolution (e.g. Lohman et al, 1995 ; Broecker and Clark, 2002). De la même manière, il est possible d'envisager d'élaborer une procédure de correction pour corriger le B/Ca des effets de la dissolution. L'utilisation du poids normalisé du test comme un proxy de dissolution présente plusieurs avantages: elle est non destructrice, quantitative, indépendante de l'opérateur et peut être dérivée de la même espèce que celles sur laquelle les analyses de B/Ca sont effectuées. Elle a, cependant, un potentiel inconvénient pour des paléo-reconstructions, d'autres études ayant suggéré que le poids initial du test de foraminifère planctonique peut co-varier avec la concentration en ion carbonate des eaux de surface et, par conséquent, le pH (Bijma et al, 1999; Barker and Elderfield, 2002; Dissard et al, 2010). En d'autres termes, le proxy permettant de corriger B/Ca du biais de dissolution ne serait pas indépendant des variations passées du pH des eaux de surface que l'on souhaite reconstruire.

Une autre façon de corriger l'effet de la dissolution sur les rapports Mg/Ca et B/Ca des foraminifères planctoniques peut être l'utilisation du B/Ca des foraminifères benthiques des échantillons issus des mêmes sites. Le processus de dissolution intervenant après déposition est fortement lié à la saturation en ion carbonate des eaux de fond ( $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ ) (Regenberg et al., 2006). Yu and Elderfield (2007) ont montré que le B/Ca des foraminifères benthiques est proportionnel à la saturation en ions carbonates, et que le B/Ca des foraminifères benthiques n'était pas influencé par la dissolution. Le principal inconvénient de cette procédure de correction est la relative faible abondance des foraminifères benthiques par rapport



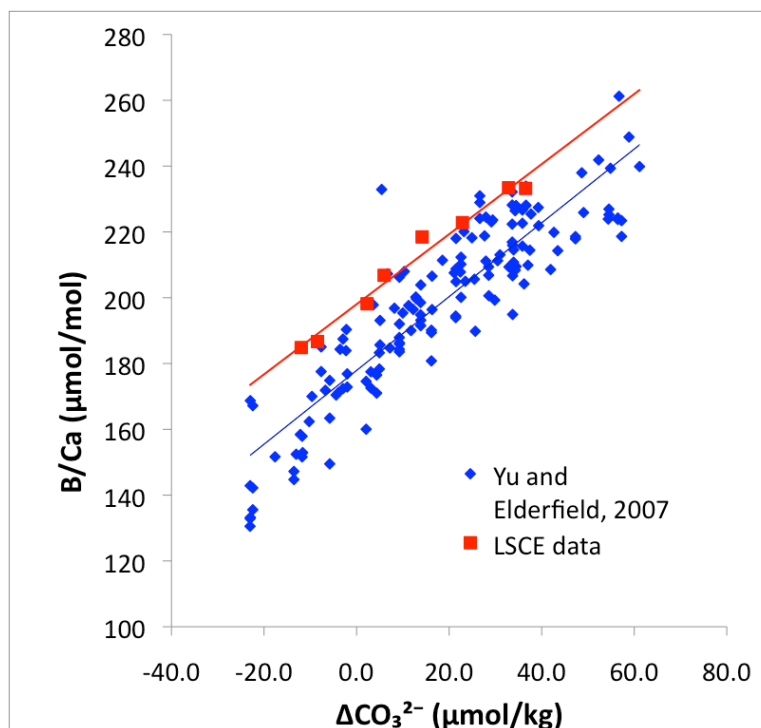
aux foraminifères planctoniques. Toutefois, elle a les avantages d'être quantitative et indépendante des conditions de surface de l'océan.

Site	Water depth (m)	GLODAP $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ ( $\mu\text{mol}/\text{kg}_{\text{sw}}^{-1}$ )	<i>C. wuellerstorfi</i> B/Ca ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	Reconstructed $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ ( $\mu\text{mol}/\text{kg}_{\text{sw}}^{-1}$ )	Calculated $\Omega$
Station A	2637	34	233	49.4	1.48
Station B	3147	24	223	40.1	1.31
Station C	3593	15	218	36.3	1.18
Station D	4013	7	207	26.1	1.07
Station E	4202	3	198	18.5	1.03
Station F	4750	-7	187	8.4	0.93
Station G	4930	-11	185	6.8	0.90

**Table 9 :**  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  calculé à partir des données de la base GLODAP ; rapport B/Ca mesuré sur l'espèce *C. wuellerstorfi* ;  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  calculée à l'aide de la calibration établie par Yu et Elderfield, 2007 ; et  $\Omega$  calculé à l'aide de la calibration entre les données GLODAP et le B/Ca de *C. wuellerstorfi*.

Nous avons mesuré le rapport B/Ca sur l'espèce de foraminifère benthique *Cibicidoides wuellerstorfi*. Les ratios B/Ca obtenus varient entre 223 et 180  $\mu\text{mol}/\text{mol}$ , et diminuent lorsque la profondeur augmente (table 9). Ces mesures de B/Ca montrent une très forte relation avec le  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  (Figure 41), évalué à partir de la base de données GLODAP (Key et al., 2004). Cette calibration donne une pente semblable mais une droite de calibration différente de celle établie par Yu et Elderfield (2007) (table 9, figure 41). L'offset obtenu récemment entre le Godwin Laboratory et le LSCE n'explique pas moins du tiers de cette différence. Soit l'écart entre les mesures B/Ca de Yu et Elderfield (2007) et du LSCE est plus important que l'écart actuel entre les laboratoires, soit une partie de la différence est due au fait que la calibration établie par Yu et Elderfield (2007) comprend des mesures pour des carottes prélevées dans les différents bassins océaniques tandis que nos mesures sont restreintes à l'Atlantique tropical. Cependant, conserver uniquement les points Atlantiques de la calibration de Yu et Elderfield (2007) (voir chapitre V de cette thèse, partie 4.4) ne permet pas de gommer la différence avec la courbe de calibration pour les points de la Sierra Leone Rise. Ces écarts devront être de nouveau analysés lorsqu'une calibration internationale aura été effectuée entre les différents laboratoires pour la mesure du B/Ca des foraminifères.

Pour l'instant, pour calculer une correction de l'effet de la dissolution sur les rapports B/Ca et le Mg/Ca des foraminifères planctoniques, nous allons nous focaliser sur les mesures obtenues ici sur la SLR.



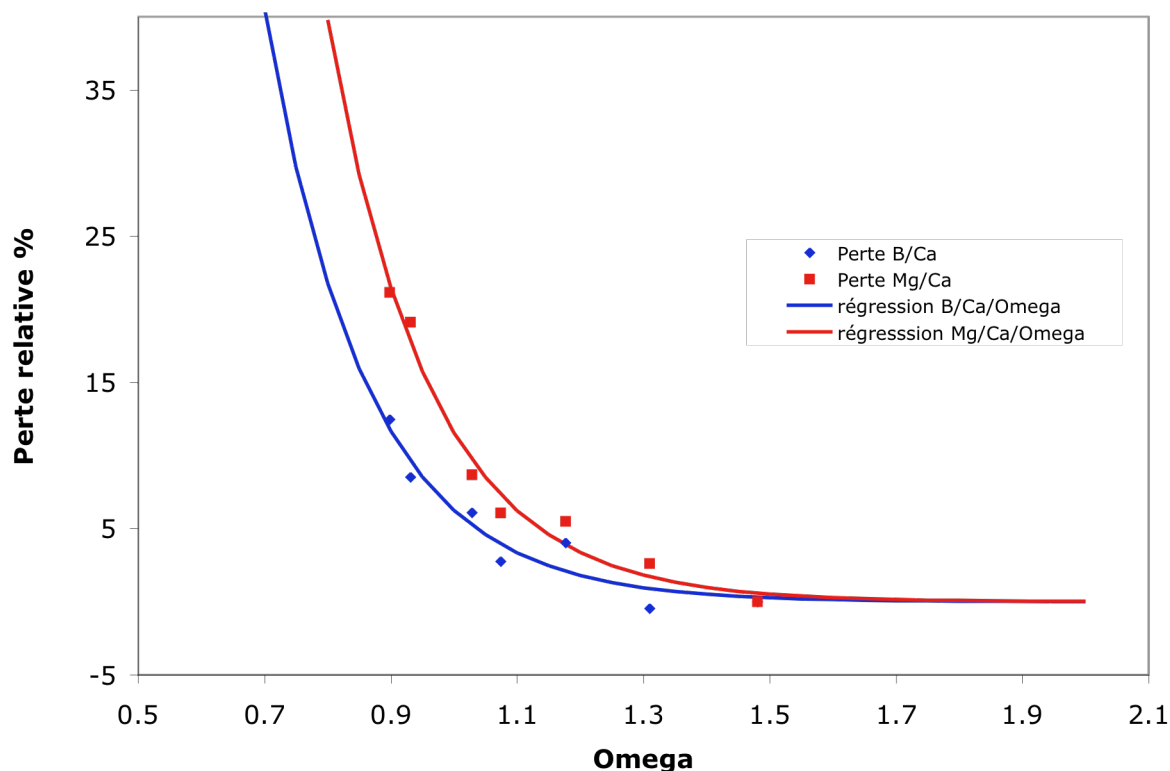
**Figure 41 :** Rapport B/Ca en fonction de la saturation en ion carbonate. Les carrés rouges représentent les données issues de la Sierra Leone Rise, les losanges bleus proviennent de la calibration de Yu et Elderfield, 2007. Les droites représentent les régressions linéaires de ces deux séries de données.

Nous avons calculé les pertes relatives en B/Ca et en Mg/Ca des foraminifères planctoniques par rapport à la station A, la moins profonde du transect (~2640 m), considérée comme référence non dissoute. Nous pensons que cette hypothèse est justifiée, compte tenu de la saturation relativement élevée de l'eau par rapport à la calcite à la station A, ainsi que les faibles variations des différents proxies de dissolution dans la partie supérieure du transect de profondeur (figure 37 de la partie 1). La perte d'un élément X par rapport au calcium est donc exprimée comme :

$$\Delta X/Ca = \frac{([X/Ca]_{station} - [X/Ca]_{station A})}{[X/Ca]_{station A}} \times 100 \quad (6)$$

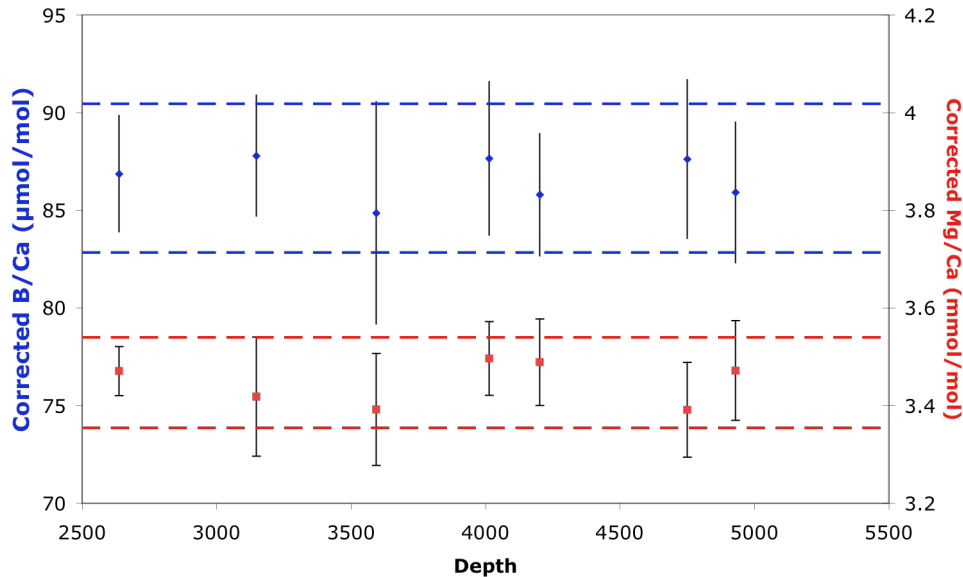
Pour faciliter l'obtention des relations liant saturation en ion carbonates des eaux profondes et perte relative en X/Ca, nous avons choisi d'utiliser la saturation en ion carbonate sous sa forme  $\Omega$ . En effet, les variations de  $\Delta CO_3^{2-}$  montrent une large gamme de variations (~40  $\mu\text{mol/kg}_{sw}$ ), et qui plus est des valeurs négatives qui interdisent l'utilisation de certains types de régression. Dans l'océan, le degré de saturation en ion carbonate  $\Omega$  ne varie elle qu'entre 0 et 7, et peut être obtenue par la mesure du B/Ca, qui permet l'obtention du  $\Delta CO_3^{2-}$ , et par le calcul du  $[CO_3^{2-}]_{sat}$  fonction de la profondeur. L'effet de la dissolution avec la profondeur le long du transect a comme conséquence une forte relation entre la saturation  $\Omega$  en ion carbonate et la perte relative de B/Ca de l'espèce (Figure 42). Le rapport B/Ca des

échantillons peut alors être corrigé de la perte relative de B/Ca due à la dissolution et, de la même manière, les valeurs de Mg/Ca peuvent également être corrigées.



**Figure 42 :** Perte relative de B/Ca par rapport à la station A en fonction de la saturation  $\Omega$  pour les stations de SLR et régression de type exponentielle.

Les valeurs corrigées des rapports B/Ca et Mg/Ca sont présentées sur la figure 43. La procédure de correction permet de ramener l'ensemble des mesures de B/Ca à un niveau similaire à celui de la station A, avec une moyenne de  $86.6 \mu\text{mol/mol}$  et un écart type sur les stations de  $2.2 \mu\text{mol/mol}$  ( $2\sigma$ ). De même, les mesures de Mg/Ca sont ramenées à des niveaux similaires à la station A, avec une moyenne de  $3.45 \pm 0.09 \mu\text{mol/mol}$  ( $2\sigma$ ). Seuls les résultats de la station C semblent avoir une plus grande dispersion au regard des autres points, mais les résultats sont indiscernables du fait des barres d'erreurs.



**Figure 43 :** Mesures de B/Ca et de Mg/Ca corrigée de l'effet de la dissolution en fonction de la profondeur. Les barres d'erreurs représentent l'écart type entre les différentes répliques de chaque station. Les lignes pointillés montrent l'écart type obtenu pour les valeurs corrigées.

Afin de valider notre approche de correction, nous avons calculé le pH en utilisant les valeurs corrigées de B/Ca et Mg/Ca puis nous les avons comparé avec le pH calculé en utilisant les données GLODAP. La valeur moyenne des Mg/Ca corrigés conduit à une température de 25.5 °C, ce qui correspond à la température moyenne des 60 premiers mètres de la colonne d'eau. La valeur moyenne de B/Ca corrigée conduit elle à un pH de  $8.10 \pm 0,02$  (échelle totale), très proche du pH de 8.11 des eaux de surface obtenu à partir des données GLODAP de sites proche de la Sierra Leone Rise.

L'approche de correction de l'effet de dissolution par l'usage du B/Ca des foraminifères benthiques s'est donc montré concluante et permet de pleinement contrer le biais généré par la dissolution, en reconstruisant parfaitement le pH des eaux de surface à partir de sommets de carotte. Néanmoins, les équations décrites ici pour la procédure de correction sont spécifiques à la Sierra Leone Rise, et d'autres études sur d'autres transects de profondeur provenant de différents bassins océaniques, notamment pacifique dont les eaux profondes sont davantage sous saturées vis-à-vis des carbonates, sont nécessaires pour vérifier la compatibilité, le potentiel ainsi que les limites de cette approche, notamment dans le cas de reconstruction de paléo-pH.



## Chapitre IV : Du B/Ca des foraminifères planctoniques au pH des eaux de surface

### Introduction

Yu et al. (2007) ont mis en évidence que le rapport B/Ca des foraminifères planctoniques pouvait permettre de reconstruire le pH des eaux de surface. Cette constatation est basée sur la manière dont le bore est incorporé dans le réseau cristallin, selon le mécanisme proposé par Hemming et Hanson (1992) :



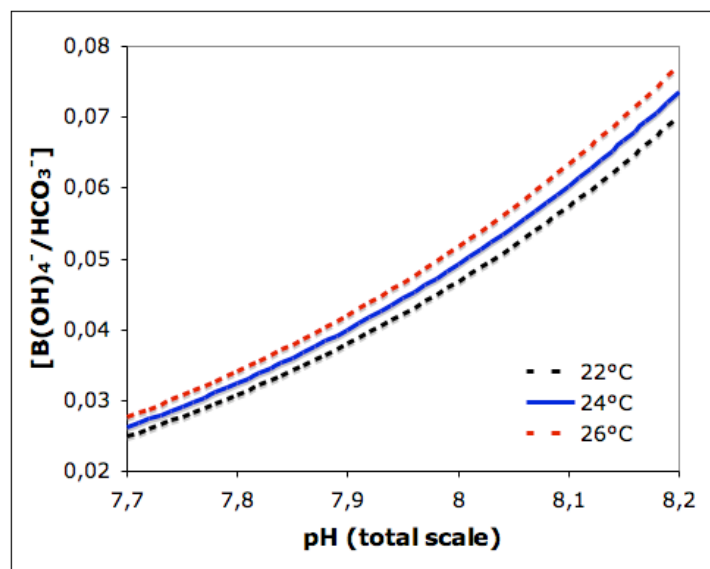
Cette incorporation est ainsi contrôlée par un coefficient apparent de partition  $K_D$ , que l'on peut exprimer

$$\text{par : } K_D = \frac{[HBO_3^{2-} / CO_3^{2-}]_{CaCO_3}}{[B(OH)_4^- / HCO_3^-]_{seawater}} \quad (2)$$

équation que l'on peut simplifier sous la forme suivante (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001, Yu et al., 2007) :

$$K_D = \frac{[B/Ca]_{CaCO_3}}{[B(OH)_4^- / HCO_3^-]_{seawater}} \quad (3)$$

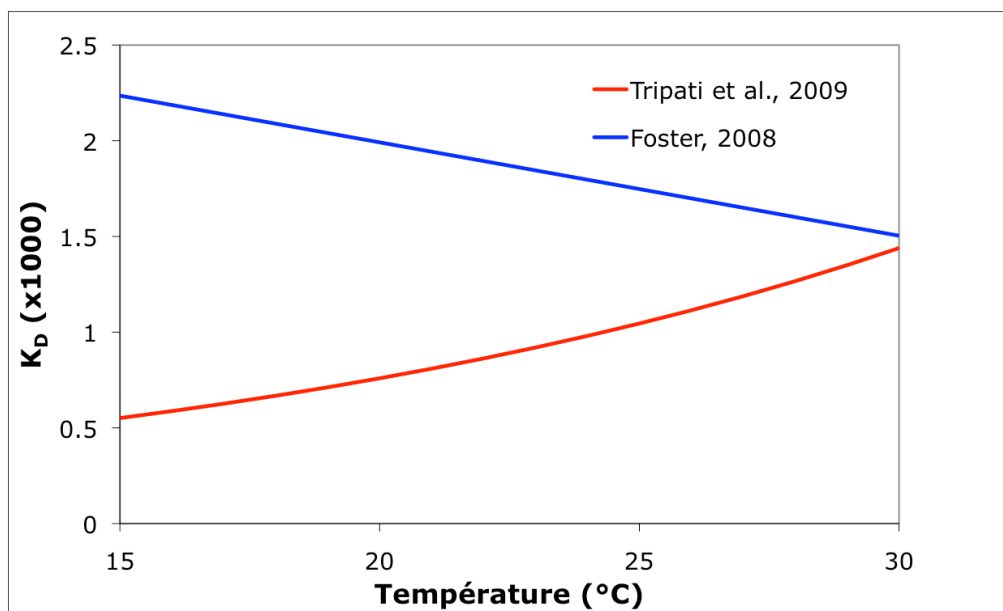
Ainsi, si l'on a mesuré le B/Ca d'une espèce de foraminifère et que l'on connaît le coefficient de partition  $K_D$ , il est possible de reconstruire le rapport  $[B(OH)_4^-/HCO_3^-]$ , et donc, comme ce rapport est directement dépendant du pH (Figure 44), on peut ainsi estimer le paleo-pH des eaux de surface en faisant des hypothèses sur l'alcalinité de l'Océan.



**Figure 44 :** Evolution du rapport  $[B(OH)_4^-/HCO_3^-]$  en fonction du pH et de la température dans la gamme de variation de pH des eaux de surface à l'actuel.

Comme on le constate sur la Figure 44, le lien entre pH et rapport  $[B(OH)_4^-/HCO_3^-]$  dépend aussi de la température. Il est donc indispensable de contraindre les températures des eaux de surface dans le passé, ce qui est rendu possible par la mesure, en même temps que le rapport B/Ca, du rapport Mg/Ca qui est un proxy de température (e.g. Elderfield and Ganssen, 2000 ; Dekens et al., 2002 ; Anand et al., 2003).

Dans ce chapitre, je m'intéresse particulièrement au coefficient de partition  $K_D$ . En effet, plusieurs auteurs ont montré que certains paramètres semblaient influencer ce coefficient, en l'occurrence la température, la concentration en ion carbonate ou encore la salinité (Yu et al., 2007 ; Foster, 2008 ; Tripathi et al., 2009 ; Allen et al., 2011, 2012). Néanmoins, les différentes calibrations construites à ce jour montrent des résultats contradictoires, en particulier pour la température : certains auteurs ont conclu que le  $K_D$  augmente avec la température, alors que d'autres suggèrent qu'il diminue avec celle-ci (Figure 45). Ces constatations dépendent notamment de la manière dont les courbes de calibrations ont été établies : (i) à partir de sommets de carottes (Yu et al., 2007 ; Foster, 2008) ; (ii) sur une unique carotte (calibration « downcore ») en estimant les paramètres passés de l'océan (température, système du carbone) par la mesure d'autres proxys que le B/Ca (Mg/Ca,  $\delta^{11}B$ ) (Yu et al., 2007 ; Tripathi et al., 2009) ; ou (iii) par la culture de foraminifères en laboratoire, ce qui permet de contrôler indépendamment chaque paramètre (Allen et al., 2011, 2012).



**Figure 45 :** Lois empiriques d'évolution du  $K_D$  en fonction de la température pour l'espèce de foraminifère planctonique *G. ruber* selon les calibrations établies par Foster (2008) (sommets de carottes) et Tripati et al. (2009) (calibration « downcore »). Cette figure montre clairement tant des évolutions que des valeurs absolues très différentes du  $K_D$  selon la calibration choisie.

Dans le but de mieux contraindre l'effet que peuvent avoir température, salinité et concentration en ion carbonate sur le coefficient de partition  $K_D$ , nous avons choisi de bâtir une calibration indépendante de celles précédemment établies. Cette calibration est basée sur les mesures des rapports B/Ca et Mg/Ca, ainsi que la mesure du  $\delta^{18}O$ , de l'espèce *Globigerinoides ruber* prélevée dans de multiples sommets de carottes des océans Atlantique, Indien et Pacifique. Les carottes sélectionnées ont été prélevées à des profondeurs inférieures à l'horizon actuel de saturation de la calcite, afin de s'affranchir de l'effet de la dissolution qui pourrait dans le cas contraire biaiser les calibrations établies. Les résultats sont présentés dans la première partie de ce chapitre, écrite en anglais et en adoptant un format qui permettra de soumettre ce travail pour publication dans une revue scientifique.

Comme nous venons de le voir brièvement, l'estimation finale des paleo-pH de surface à partir de la mesure du B/Ca des foraminifères planctoniques dépend donc (i) du  $K_D$  et (ii) et de la température (via son impact éventuel sur les variations du  $K_D$  et sur la relation entre pH et  $[B(OH)_4^-/HCO_3^-]$  dans les eaux de surface). Mais l'estimation du paléo-pH va aussi dépendre de l'alcalinité passée de l'eau de mer, qui conditionne le lien entre pH et  $[B(OH)_4^-/HCO_3^-]$ . Nous présentons donc, dans la deuxième partie de ce chapitre, une illustration de l'influence que vont avoir la calibration de  $K_D$  et les hypothèses sur les changements passés d'alcalinité sur les reconstructions des paléo-pH. Cette étude de sensibilité du paléo-pH à différents paramètres est basée sur le cas concret d'une carotte à fort taux de sédimentation du Canal du Mozambique, la carotte MD79-257, qui couvre une tranche de temps allant de la dernière période glaciaire à l'Holocène terminal. Nous avons mesuré le B/Ca de l'espèce *G. ruber*. Dans ce chapitre, nous mettrons ainsi en évidence les incertitudes importantes qui encadrent les estimations passées du pH des eaux de surface par la mesure du B/Ca des foraminifères planctoniques.

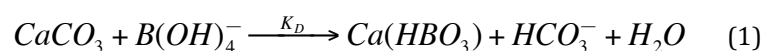




## A. Core top calibration of the partition coefficient $K_D$ for boron in the planktonic foraminifer *G. ruber*

### Introduction

It has been recently shown that the B/Ca of planktonic foraminifers can be used to reconstruct past sea-surface pH variations. These reconstructions are based on the speciation of boron in the ocean. In aqueous solution, boron mainly exists as two species, boric acid  $B(OH)_3$  and borate ion  $B(OH)_4^-$ , that have significantly different isotopic compositions and which relative proportions are highly pH-dependent. The boron isotopic composition of marine carbonates falls close to the isotopic composition of the dissolved borate ions, hence  $B(OH)_4^-$  is thought to be the species chiefly incorporated in marine carbonates, following the mechanism proposed by Hemming and Hanson (1992):



Incorporation of borate ion in the foraminiferal carbonate may be controlled by the apparent partition coefficient  $K_D$ , defined as:

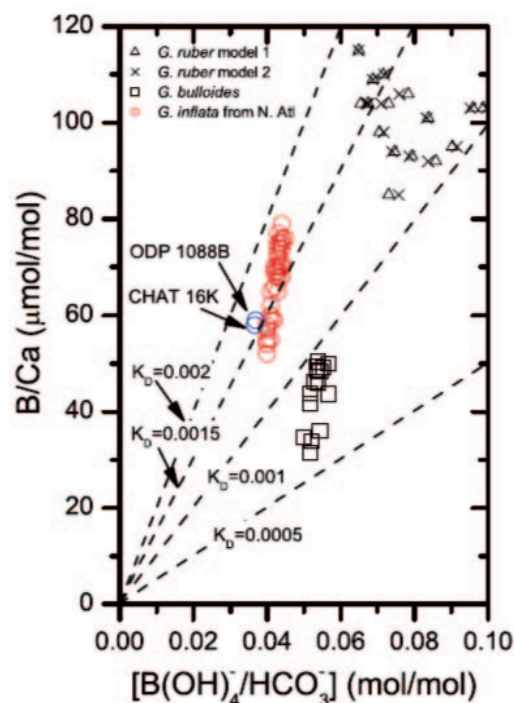
$$K_D = \frac{[HBO_3^{2-} / CO_3^{2-}]_{CaCO_3}}{[B(OH)_4^- / HCO_3^-]_{seawater}} \quad (2)$$

Zeebe and Wolf-Gladrow (2001) and Yu et al. (2007) simplified this  $K_D$  expression assuming that in calcite,  $[CO_3^{2-}] \approx [Ca^{2+}]$ :

$$K_D = \frac{[B/Ca]_{CaCO_3}}{[B(OH)_4^- / HCO_3^-]_{seawater}} \quad (3)$$

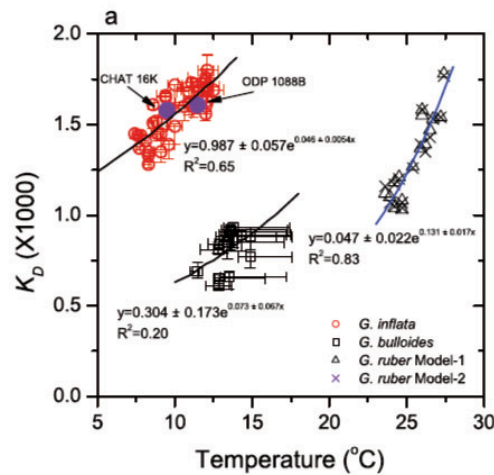
Because the  $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$  of seawater is highly pH-dependent, one can potentially reconstruct pH if one knows both the B/Ca ratio of calcareous marine shells and the partition coefficient  $K_D$  (it actually requires, in addition, that one can estimate past seawater alkalinity, which several authors have inferred from salinity reconstructions based on coupling foraminifer  $\delta^{18}O$  and Mg/Ca-Temperature (e.g. Yu et al., 2007; Tripathi et al., 2009)).

Several studies based on inorganically precipitated calcite or on foraminifer shells have shown that calcite B/Ca and ambient water  $[B(OH)_4^-]/HCO_3^-$  are indeed related, which apparently brings some additional support to the model of boron incorporation in calcite. Figure 46, for instance (redrawn from Yu et al., 2007) shows that *Globigerina bulloides* and *Globorotalia inflata* obtained from core top sediments (mostly in the northern Atlantic Ocean) display strong, linear B/Ca- $[B(OH)_4^-]/HCO_3^-$  relationships (no such correlation is observed, however, for the downcore calibration of *Globigerinoides ruber* B/Ca). Relations estimated assuming various, constant values of  $K_D$  (slope) are plotted on figure 46 (dotted lines). Taking into account uncertainties associated with B/Ca and  $[B(OH)_4^-]/HCO_3^-$ , neither regression lines passes through the origin, showing that  $K_D$  is variable within each species. Other studies performed on core top material (e.g. Yu and Elderfield, 2007; Foster, 2008), cultured foraminifers (e.g. Allen et al., 2012) or based on downcore calibration (e.g. Tripathi, 2009) have confirmed (i) that  $K_D$  is not constant, (ii) that it is species-specific, and (iii) that it may vary for a given species (e.g.  $K_D$  shows about 40% variability for *G. bulloides*, ranging from 0.0006-0.0009, and shows about 80% variability for *G. ruber*, ranging from 0.0010 to 0.0018).



**Figure 46 :** Foraminiferal B/Ca versus seawater  $[B(OH)_4^-]/HCO_3^-$  (i) *G. bulloides* and *G. inflata* were picked from core tops, mostly from the Northern Atlantic ocean, with the exception of two sites located in the Southern Atlantic (ODP 1088) and the Southern Pacific (CHAT 16K) (from Yu et al., 2007). For these core top data, the seawater  $[B(OH)_4^-]/HCO_3^-$  was estimated from the GLODAP database. (ii) *G. ruber* were picked along ODP site 668, across MIS1-5 and MIS9-11 climatic cycles. For these data,  $[B(OH)_4^-]/HCO_3^-$  values were estimated from past pH reconstruction derived independently from *G. sacculifer*  $\delta^{11}B$ , and SST derived from Mg/Ca, together with alkalinity and total boron in seawater estimated from salinity reconstruction.

Yu et al. (2007) suggested that  $K_D$  could depend upon seawater conditions, and they put a special emphasis on temperature, for which empirical calibration had shown strong apparent relationships with  $K_D$  (Figure 47; the weak relationship found for *G. bulloides* was assigned to the higher analytical uncertainties associated to measurement of low-level B/Ca and Mg/Ca).



**Figure 47 :** Variations of  $K_D$  with temperature for three planktonic foraminifer species (Yu et al., 2007). Error bars for core top samples of *G. bulloides* and *G. inflata* are estimated assuming habitat depths of 30–70 m and 250–350 m, respectively. Data were fitted to an exponential model because linear regressions would imply zero  $K_D$  at a range of temperatures.

However, data obtained by different authors are somewhat conflicting regarding the possible temperature dependence of  $K_D$ . *Globigerinoides ruber* is a shallow dwelling species currently used in paleoceanographic studies to reconstruct past sea surface conditions in tropical and subtropical oceanic areas. As far as *G. ruber* is concerned, Yu et al. (2007), based on their down-core calibration exercise, concluded that its  $K_D$  increases with increasing temperature (coherent to what they also observed for core top calibration of *G. inflata* and *G. bulloides*  $K_D$ ; Figure 47). Foster (2008), however, using core top material, found an opposite, negative trend of *G. ruber*  $K_D$  change with temperature. Tripathi et al. (2009), based on a down-core calibration, independent from that performed by Yu et al. (2007), concluded that pH reconstruction using species *G. ruber* (and *Globigerinoides sacculifer*) was only weakly dependent of the temperature effect on the  $K_D$ . Finally, culture experiments of *G. ruber* (together with *Orbulina universa*, and *G. sacculifer*) showed no significant relationship between B/Ca and temperature, but showed the potential influence of other parameters such as salinity, total boron and carbonate ion concentration (Allen et al., 2011, 2012).

Two elements are striking when considering these conflicting results and the inherent difficulty of drawing some conclusion about what ultimately controls  $K_D$  variations in *G. ruber* and other planktonic species.

- (i) First of all, these studies are based on highly different strategies. As far as proxy calibration  $K_D$  is concerned, we believe that down-core calibration is a weak approach, because it rests upon reconstructed seawater conditions with large propagation of

uncertainties associated to the analyses of several, indirect proxies (e.g.  $\delta^{11}\text{B}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\text{Mg}/\text{Ca}$ ). The use of core top material or shells derived from controlled, culture experiments are more likely to provide a robust dataset to understand boron incorporation into foraminiferal shells;

- (ii) Yet, if one considers only core top calibrations and culture experiments, they still lead to conflicting conclusions. It has been sometime put forward that (i) culture experiments may place foraminifers into some stress, and that (ii) the range of some environmental changes tested during these experiments largely exceed natural variability experienced by the organisms in their natural environment. Both these elements may have an impact on the conclusion drawn from these experiments, especially when it comes to trace element incorporation. As far as core top calibrations are concerned (the subject of the present study), one can identify several potential drawbacks in the strategies followed by the small number of studies that recently dealt with  $\text{B}/\text{Ca}$  and  $K_D$  calibration. For instance, seven out of the eleven core tops used by Foster (2008) have been obtained from Ocean Drilling Sites, although it is known that ODP coring does not allow a very good recovery of surface sediment. The age control on most of these sites would not allow to carefully address this issue since age models are most of the time based on low-resolution, orbital tuning only. As far as the core top calibration exercise of Yu et al. (2007) is concerned (for *G. bulloides* and *G. inflata*), forty-one out of the forty-three core tops used are located in a small area of the North Atlantic Ocean, where regional oceanographic conditions are such that surface temperature covaries very strongly with either salinity or carbonate ion ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), making it difficult to address possible, non-temperature effects on the incorporation of boron into foraminiferal calcite.

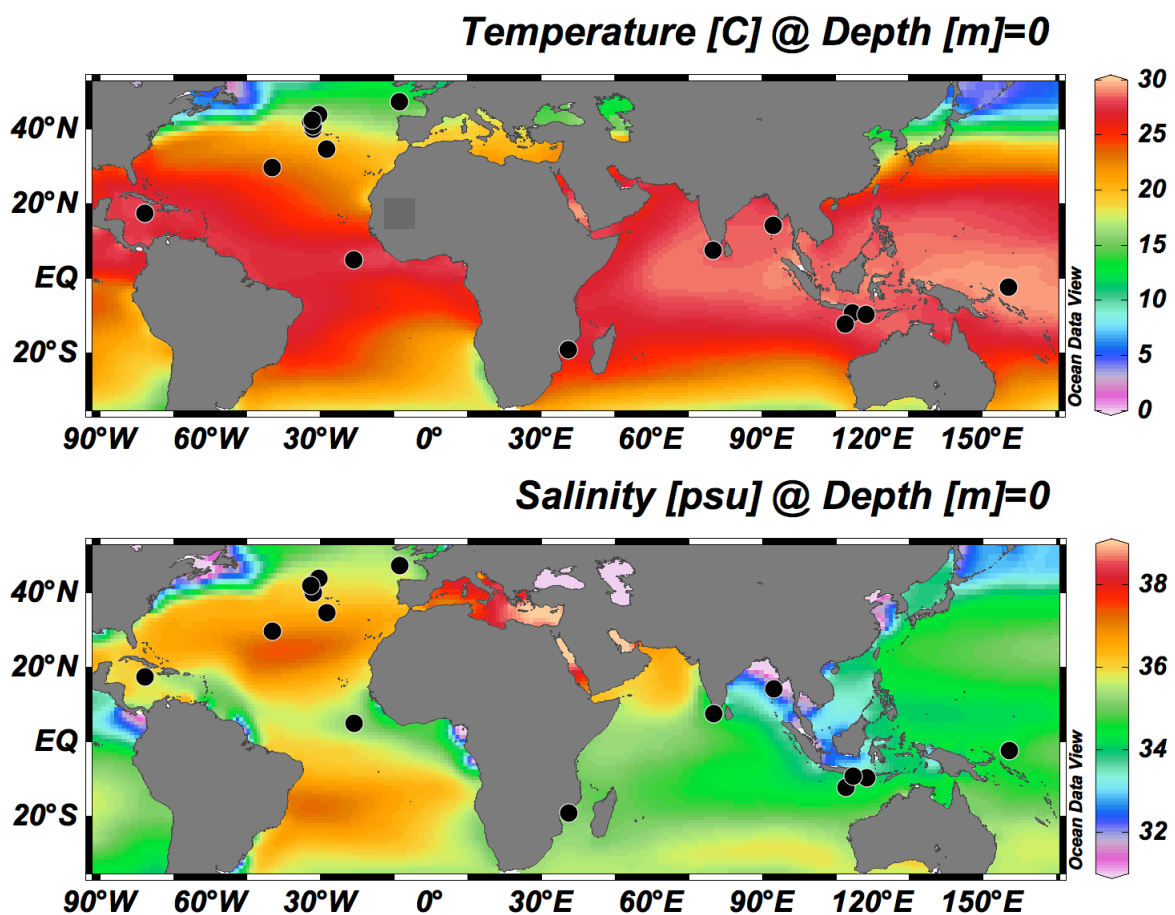
In order to provide a more exhaustive database for understanding the incorporation of boron in *G. ruber* shells, we decided to perform an independent study of the  $\text{B}/\text{Ca}$  of *G. ruber* shells picked from well-preserved core-top sediments from the three major ocean basins.

# 1. Material and methods

## 1.1. Sample selection

We selected well-preserved marine sediment core tops from high sedimentation rate areas of the tropical and sub-tropical Atlantic, Indian and Pacific oceans, covering a wide range of temperature and salinity changes. In order to check if dissolution was not a major issue on Mg/Ca and B/Ca, we controlled the saturation state of the deep water overlying our sample sites by estimating the carbonate ion saturation ( $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ ). Bottom water  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  was estimated from the GLODAP data set (see Hydrographic data). Holocene ages of our core top samples were verified by radiometric dates, foraminifer's counts or isotopic stratigraphy as defined in MARGO (Kucera et al., 2005)(Figure 48, Table 10).

In order to get a good control on calcification temperatures,  $\delta^{18}\text{O}$  and Mg/Ca were also measured on *G. ruber* shells.



**Figure 48 :** Core locations (black dots). Sea surface temperatures and salinities are taken from the World Ocean Atlas (2009)

Area	Core top	Latitude	Longitude	Water depth (m)	Age control <sup>b</sup>	$\Delta\text{CO}_3^{2-}$ ( $\mu\text{mol}/\text{kg}_{\text{sw}}$ )
North Atlantic	INMD 48 BX-1	29.49N	43.13W	2836	3 and 4	36.4
North Atlantic	INMD 68 BX-6	34.48N	28.22W	2520	3 and 4	40.0
North Atlantic	paleo SU 9003P	40.03N	32.00W	2475	2 and 3	45.5
North Atlantic	paleo SU 9004P	41.00N	32.00W	2865	4	38.3
North Atlantic	paleo SU 9006P	42.00N	32.40W	3510	3	23.8
North Atlantic	paleo SU 9007P	42.30N	32.21W	3290	4	29.0
North Atlantic	paleo SU 9008P	43.50N	30.35W	3080	3 and 4	34.5
North Atlantic	CHO 288-54	17.26N	77.39W	1020	1	51.9
North Atlantic	MD 95 2002	47.27N	8.32W	2174	3 and 4	50.6
Mozambic	MD 79 255	19.00S	37.50E	1226	4	20.6
Indonesia	MD 98 2165	9.65S	118.33E	2100	1	14.9
Indonesia	MD 00 2358	12.28S	112.72E	2520	4	31.1
Indonesia	MD 00 2359 BX	9.22S	114.72E	2775	4	17.5
Andaman Sea	MD 77 176	14.52N	93.13E	1375	1	16.4
Central India	MD 77 191	7.50N	76.72E	1254	1	7.6
West Pacific	ERDC 92 BX	2.23S	157.00E	1598	2	8.0

<sup>a</sup> Cores were collected with a piston corer except samples marked with BX (box core).  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  values are estimated from the GLODAP data set

<sup>b</sup> Chronostratigraphic quality levels (age control) are given from 1 to 4, corresponding to different levels of uncertainty. Numbers 1 and 2 correspond to AMS-14C radiometric control within the intervals 0–2 ka and 0–6 ka, respectively; level 3 is used for specific biostratigraphic control (i.e., % of *Globorotalia hirsuta* left coiling); and level 4 indicates other stratigraphic control, such as *G. ruber*  $\delta^{18}\text{O}$

**Table 10:** Metadata for our core top sites: location, water depth, age control and carbonate saturation of bottom water ( $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ ) to check that the selected core tops should not suffer from dissolution effects.

## 1.2. Oxygen isotopic analyses

Oxygen isotopic ratios were obtained on 6 to 30 *G. ruber* shells (white, *sensu stricto*) from the 250–315  $\mu\text{m}$  size fraction to avoid possible size effects. Shells were ultrasonically cleaned in methanol to remove clays and other impurities. They were roasted under vacuum for 45 minutes at 380°C to remove organic matter, and then analysed with a Finnigan  $\Delta+$  mass spectrometer. Results are expressed as  $\delta^{18}\text{O}$  in per mil versus V-PDB with respect to NBS 19 and NBS 18 standards. Carbonate standard replicate measurements show an analytical reproducibility of  $\pm 0.05\text{‰}$  ( $1\sigma$ ). Mean standard deviation of replicate *G. ruber* analyses is  $\sim 0.11\text{‰}$ .

## 1.3. Mg/Ca and B/Ca analyses

We gently crushed 20 to 25 shells of *G. ruber* (white, *sensu stricto*) from the 250–315  $\mu\text{m}$  size fraction in order to open the chambers and allow any chamber fill to be removed during the following cleaning steps (Barker et al., 2003). After crushing, clays were removed by successive Milli-Q water and ethanol ultrasonic washes, and an oxidative step ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 100°C) was applied in order to remove organic matter. Subsequently, leaching with a dilute acid 0.001 M  $\text{HNO}_3$ , was performed, to remove any contaminants that may have been adsorbed onto the shells. Finally, samples were dissolved in 350  $\mu\text{L}$  of 0.1 M  $\text{HNO}_3$ .

An aliquot of each sample solution was diluted and measured using an inductively coupled plasma – atomic emission spectrometer (ICP-AES), to determine its calcium concentration. Based on this measurement, calcium concentration of each sample was adjusted to 100 ppm by dilution, and the sample was then run on inductively coupled plasma – quadrupole mass spectrometers (ICP-QMS) Thermo’s Xseries<sup>II</sup>. Setting the calibration solutions and the samples to 100 ppm of Ca makes it possible to overcome any matrix effects while determining trace elements (Bourdin et al., 2011; Harding et al., 2006) or more specially B/Ca and Mg/Ca ratios (Yu et al., 2005). During the final run, the Mg /Ca and B/Ca ratios were estimated using an intensity ratio calibration method (de Villiers et al., 2002).

In order to reduce boron background level and memory effect, a mini cyclonic quartz chamber with an inner tube and a Teflon nebulizer were used. Prior to analysis, we performed a cone-conditioning step following the procedure described by Yu et al. (2005). This cone conditioning reduced the boron background to less than 6% of the boron intensity for typical planktonic B/Ca levels. We also measured the B/Ca ratio of a coral powder reference material (J Cp-1; Okai et al., 2004) every five samples and a giant clam powder reference material (J Ct-1; Okai et al., 2004) every ten samples as previously described by Bourdin et al. (2011). These reference points show that the drift along a typical analytical session (~6 hrs) is less than 5% for boron and 1% for magnesium. Moreover, a blank was analyzed before each sample to monitor the potential influence of the memory effect. The standard reproducibility, based on ~100 replicate measurements of the giant clam powder material J Ct-1 (Okai et al., 2004), is 3.5% (2 $\sigma$ ) for B/Ca measurements and 1.5% (2 $\sigma$ ) for Mg/Ca measurements with mean values of 197  $\mu$ mol/mol and 1.28 mmol/mol, respectively. Replicates measurements were performed when enough material was available and made it possible to evaluate pooled standard deviations of  $\pm$ 5.5  $\mu$ mol/mol (~4.3%) for B/Ca and  $\pm$ 0.1mmol/mol (~2.3%) for Mg/Ca.

#### 1.4. Temperature estimates

We used two different ways to calculate the sea surface temperature at our sites: the Mg/Ca ratio and the oxygen isotopic composition of foraminifer’s calcite.

Culture experiments and core top calibrations have demonstrated that Mg incorporation in calcite is largely controlled by temperature. We used Anand et al (2003) empirical relationship for *G. ruber* in the size fraction 250-315  $\mu$ m to reconstruct sea surface temperatures:

$$T_{Mg/Ca} = \frac{\ln\left(\frac{Mg/Ca}{0.449}\right)}{0.09} \quad (4)$$

Mg/Ca based temperature reconstruction can be potentially biased by several processes. Carbonate dissolution at the seafloor is the best known of those biases, Mg/Ca decreasing with increasing dissolution (e.g. Lohmann, 1995, Rosenthal, 2000, Regenberg et al., 2006). Yet, in our study, this effect can be presumably neglected since we are using well-preserved core bathed in bottom waters that show a

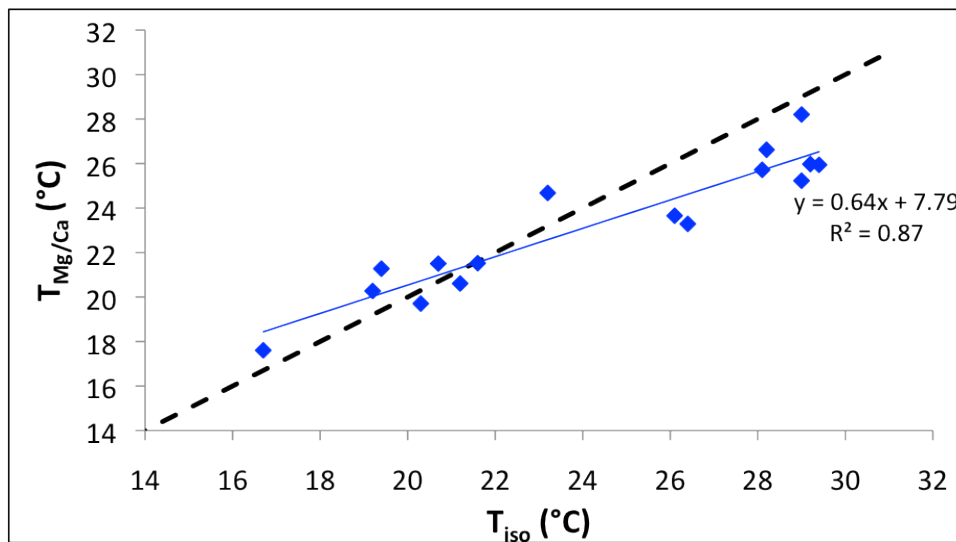


$\Delta\text{CO}_3^{2-}$  larger than  $10 \mu\text{mol}/\text{kg}_{\text{sw}}$ , a threshold value above which dissolution can be neglected (Regenberg et al., 2006). Another potential bias is the salinity effect on the Mg/Ca ratio. Using the same set of samples as our study, Mathien-Blard and Bassinot (2009) showed that an increase of 1‰ in salinity results in a positive bias of  $\sim 1.6^\circ\text{C}$  in the *G. ruber* Mg/Ca-based temperature. Our sample set shows a wide salinity range of  $\sim 4.5$  psu, (from 32.5 to 37 psu), which can potentially lead to a  $\sim 7^\circ\text{C}$  error in the Mg/Ca based temperature reconstruction.

Another way to estimate temperature for modern core top samples is to estimate the calcification temperature of *G. ruber* from  $\delta^{18}\text{O}$ . Knowing the oxygen isotopic composition of seawater, the isotopic temperature of calcification can be estimated from the measured  $\delta^{18}\text{O}$  of *G. ruber* ( $\delta^{18}\text{O}_f$ ) using the isotopic temperature equation for calcite (e.g. Shackleton, 1974). In order to derive isotopic temperatures, we used the sea surface annual mean  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  from the Legrande and Schmidt (2006) gridded atlas.

$$T_{\text{iso}} = 16.9 - 4.38 * (\delta^{18}\text{O}_f + 0.27 - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}) + 0.1 * (\delta^{18}\text{O}_f + 0.27 - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}})^2 \quad (5)$$

The figure 49 show, for our core tops, the relationship between Mg/Ca-based temperatures ( $T_{\text{Mg/Ca}}$ ) and isotopic temperatures ( $T_{\text{iso}}$ ). The close relationship between the two proxies ( $R^2=0.87$ ) suggests that dissolution effectively does not affect our samples,. However, the departure from a 1:1 relationship (shown on the figure by the dotted line) can be associated to the salinity effect on Mg/Ca-T previously shown by Mathien-Blard and Bassinot (2009). Hence, we decided to use isotopic temperatures instead of  $T_{\text{Mg/Ca}}$  to serve as reference temperatures.



**Figure 49 :** Mg/Ca-based temperature as a function of isotopic temperature for *G. ruber* picked in our core top samples. Dashed line represents a 1:1 relationship; solid line is the linear regression of the data ( $R^2=0.87$ ).

## 1.5. Hydrographic data

Mg/Ca and isotope-based temperatures were compared to the mean annual sea surface temperature (SST) estimated using the World Ocean Atlas (2009) data set, which provides temperatures and salinities computed using oceanographic data collected over the last decades (Locarnini et al., 2010; Antonov et al., 2010). Carbon system parameters were calculated with the CO2calc software (Robbins et al., 2010). We run CO2calc with total alkalinity (ALK), temperature (T), salinity (S), nutrient levels and pre-industrial total dissolved inorganic carbon (DIC) from the Global Ocean Data Analysis Project (GLODAP) data set from nearby sites (Key et al., 2004). This data set is up-to-date the most complete database for the carbon chemistry in the whole ocean, yet the data are only discrete and hence do not represent an average of annual conditions. We used equilibrium constants  $K_1$  and  $K_2$  from Mehrbach et al. (1973), refit by Dickson and Millero (1987), and  $K_{\text{HSO}_4}$  from Dickson (1990b). Carbon parameters were calculated for a mean water depth of 20m, which is the average living depth of the species *G. ruber*. Carbonate ion saturation at bottom depth,  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ , is defined as the difference between in situ carbonate ion concentration  $[\text{CO}_3^{2-}]$  and  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}}$ , calculated using the solubility ratio of calcite  $\Omega_c$ .

## 2. Results

Results for Mg/Ca, B/Ca performed on the core tops, as well as estimation of  $[\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$  in seawater, temperature estimates and  $K_D$  calculated using equation 2 are summarized in Table 11. Our data set covers a wide range of temperatures (16.7 to 29.5°C), and carbonate ion concentrations (230 to 300  $\mu\text{mol}/\text{kg}$ ). As can be seen from Table 11, B/Ca ranges from 111 to 157  $\mu\text{mol}/\text{mol}$ , with slightly higher values found in the Indian Ocean and Indonesian than in the western Pacific (one site) and the Atlantic sites.

Because of the differences in sea surface hydrographic parameters (T, S) between the core sites and their potential effects on the carbon system, looking at the  $K_D$  instead of B/Ca for inter-site comparison appears to be a more robust approach as this allows to normalize B/Ca to local seawater  $[\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{HCO}_3^-]$  conditions. Such an approach based on the comparison of  $K_D$  is similar to strategies followed in recent studies (e.g. Yu et al., 2007; Foster et al., 2008; Tripathi, 2009). Using our measured B/Ca values together with  $[\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{HCO}_3^-]$  data derived from GLODAP database yields  $K_D$  values (x1000) ranging from 1.5 to 2.4, which is consistent with the previous study performed on core-tops by Foster (2008). These  $K_D$  values are, however, slightly higher than the  $K_D$  obtained by Yu et al. (2007) and Tripathi et al. (2009) based on down-core measurements. The ratio  $[\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{HCO}_3^-]$  does not change much between the sites, varying from 0.059 to 0.065. As there is no systematic difference between Atlantic sites, on the one hand, and Indo-Pacific sites, on the other hand, the  $K_D$  strongly reflect the initial B/Ca distribution, with  $K_D$  being significantly higher in average at the Indian Ocean, Indonesian archipelago and western Pacific sites ( $K_D$  x1000 ranging from 1.91 to 2.37), than at the Atlantic sites (1.49-2.04).

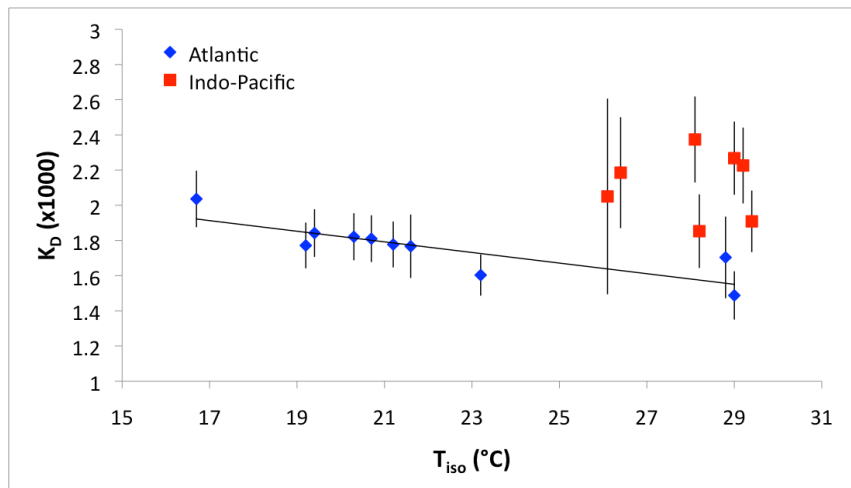
**Table 11 :** Hydrographic parameters at the locations of core tops and geochemical data obtained on *G. ruber*

Core top	SSS (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_f$ (‰)	$T_{\text{iso}}$ (°C)	Mg/Ca (mmol/mol)	S.D.* (%)	$T_{\text{Mg/Ca}}$ (°C)	$[\text{CO}_3^{2-}]$ ( $\mu\text{mol/kg}_{\text{sw}}$ )	$\left[\frac{\text{B}(\text{OH})_4^-}{\text{HCO}_3^-}\right]$ (mol/mol)	S.D.* (%)	B/Ca ( $\mu\text{mol/mol}$ )	S.D.* (%)	$K_D$ (x1000)	S.D.* (%)
INMD 48 BX-1	36.96	1.19	-0.48	23.2	4.14	2.0	24.7	302	0.0751	1.3	120	3.5	1.60	3.7
INMD 68 BX-6	36.47	1.04	-0.27	21.6	3.12	3.0	21.5	272	0.0666	1.6	118	4.9	1.77	5.1
paleo SU 9003P	36.09	0.84	-0.27	20.7	3.11	1.5	21.5	246	0.0629	1.1	114	3.5	1.81	3.7
paleo SU 9004P	36.03	0.81	-0.42	21.2	2.87	1.5	20.6	247	0.0632	1.1	112	3.5	1.78	3.7
paleo SU 9006P	35.98	0.78	0.00	19.2	2.78	1.5	20.3	247	0.0634	1.1	112	3.5	1.77	3.7
paleo SU 9007P	35.98	0.78	-0.05	19.4	3.05	1.5	21.3	248	0.0634	1.1	117	3.5	1.84	3.7
paleo SU 9008P	35.89	0.74	-0.29	20.3	2.65	1.5	19.7	248	0.0637	1.1	116	3.5	1.82	3.7
CHO 288-54	35.72	0.82	-2.06	29.0	5.68	1.5	28.2	292	0.0749	1.4	111	4.4	1.49	4.6
MD 95 2002	35.52	0.56	0.34	16.7	2.19	1.5	17.6	227	0.0587	1.8	119	3.5	2.04	3.9
SLR Station A	35.90	0.74	-2.10	28.8	3.86	2.9	23.9	266	0.0675	3.7	115	4.9	1.70	6.8
MD 79 255	35.04	0.44	0.44	26.4	3.65	1.5	23.3	263	0.0682	1.5	149	7.1	2.19	7.2
MD 98 2165	34.10	0.28	-2.59	29.0	4.35	1.5	25.2	263	0.0679	3.0	154	3.5	2.27	4.6
MD 00 2358	34.36	0.31	-1.97	26.1	3.77	7.6	23.7	263	0.0679	3.0	139	13.2	2.05	13.6
MD 00 2359 BX	34.15	0.26	-2.70	29.4	4.64	2.8	25.9	263	0.0679	3.0	130	3.5	1.91	4.6
MD 77 176	32.57	-0.10	-3.02	29.2	4.65	1.5	26.0	247	0.0681	3.3	152	3.5	2.23	4.8
MD 77 191	34.73	0.25	-2.44	28.1	4.54	1.5	25.7	266	0.0665	3.8	158	3.5	2.37	5.2
ERDC 92 BX	34.46	0.27	-2.44	28.2	4.93	1.7	26.6	279	0.0742	1.5	137	5.4	1.85	5.6

\* S.D. (%) represents: (i) standard reproducibility or the replicates standard deviation if superior to standard reproducibility for B/Ca and Mg/Ca; (ii) standard deviation from the data of the GLODAP sites closest to the cores sites for  $[\text{B}(\text{OH})_4^- / \text{HCO}_3^-]$  and (iii) the propagated error on the calculated  $K_D$

## 2.1. Temperature and $K_D$

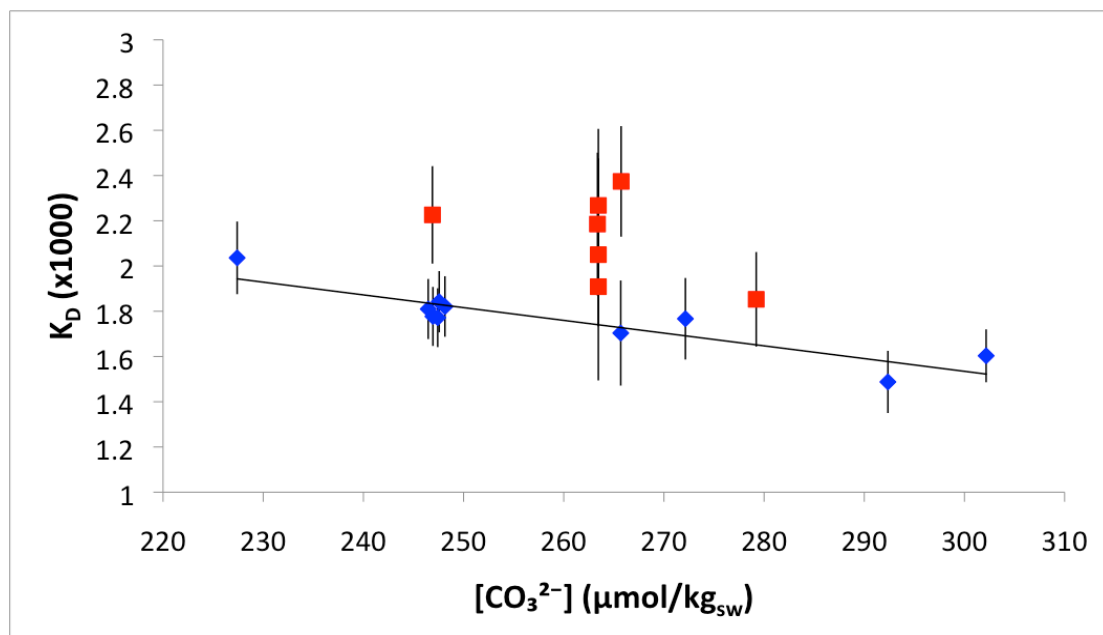
Contrary to what has been observed by several authors, there is no clear relationship between *G. ruber*  $K_D$  and calcification temperature ( $T_{\text{iso}}$ ) when all our data are considered together (Figure 50). Only when we separate Atlantic core-tops from Indo-Pacific core-tops, can we observe a significant linear relationship between the temperature and the calculated  $K_D$  of the Atlantic core-tops only ( $K_D = -0.0302T + 2.4268$ ;  $R^2 = 0.69$ ), whereas no relationship links  $K_D$  and temperature for our Indo-Pacific core-tops. As can be clearly seen from Figure 50, the Indo-Pacific  $K_D$  values for *G. ruber* are significantly higher than those obtained from the Atlantic core tops.



**Figure 50 :** Partition coefficients  $K_D$  as a function of calcification temperature. Black line represents the linear regression estimated using Atlantic core-tops data alone ( $K_D = -0.0302T + 2.4268$ ;  $R^2 = 0.69$ )

## 2.2. Seawater carbonate ion $[\text{CO}_3^{2-}]$ and $K_D$

Because  $K_D$  does not seem to be linked strongly to temperature when considering our entire database, we looked at a relationship with  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , another parameter which has been given strong attention in recent calibration exercises (Foster (2008) even concluded that it could play a more important role than temperature). Similarly to what has just been observed for the relationship with temperature, if we look at all our core-top data together, no clear relationship emerges when plotting B/Ca of *G. ruber* versus surface  $[\text{CO}_3^{2-}]$  (figure 51). Yet again, when separating the Atlantic data from the Indo-Pacific data, a significant linear regression can be fit across Atlantic  $K_D$  dataset, with a strong correlation coefficient ( $R^2=0.8$ ).



**Figure 51 :** Partition coefficients  $K_D$  as a function of surface water carbonate ion concentration, estimated with the GLODAP data set. Black line represents the linear regression obtained for Atlantic core-tops data alone.

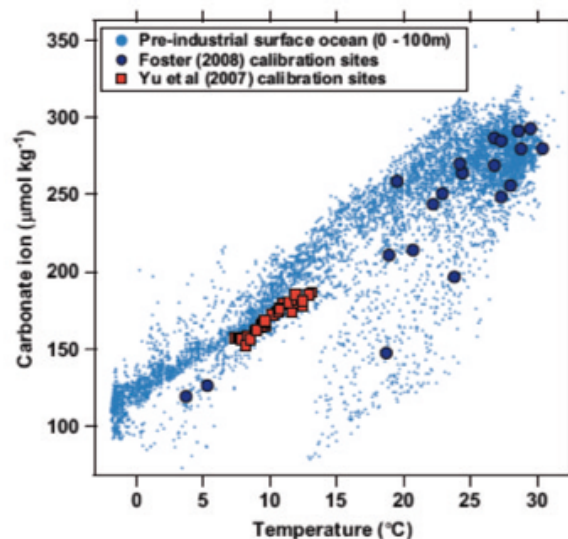
### 3. Discussion

#### 3.1 Comparison of our Atlantic data with other published core-top planktonic

##### B/Ca

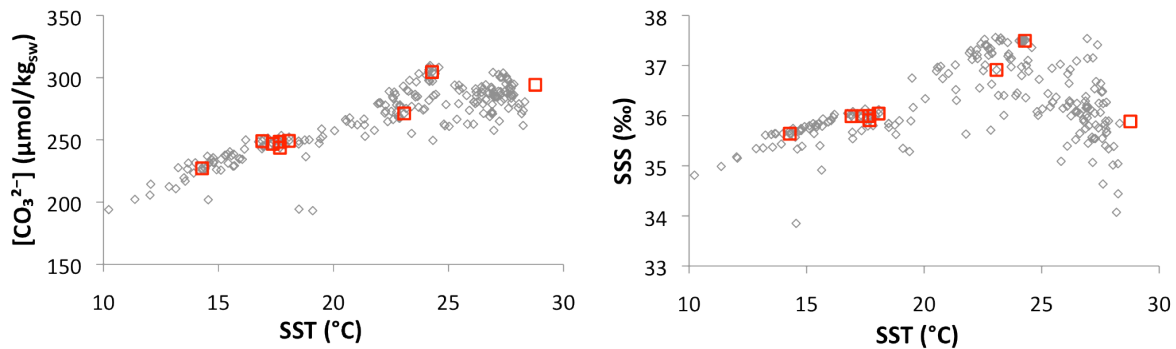
If we consider the Atlantic sites only, for which we have found correlations between temperature and carbonate ion, on the one hand, and  $K_D$ , on the other hand, our data show that the partition coefficients  $K_D$  of *G. ruber* decreases with increasing temperature and increasing  $[CO_3^{2-}]$ . These results are conflicting with those obtained by Yu et al. (2007) for the *G. ruber* temperature- $K_D$  relationship, which they found based upon their down-core calibration, but the trend (negative) is coherent with what they found for the relationship between  $K_D$  and  $[CO_3^{2-}]$ . Our results are similar to the results obtained by Foster (2008), although we found slightly smaller sensitivities (slopes) than this author did. The slopes we found are -0.030 and -0.0056 for the linear relationship between  $K_D$  and temperature and  $[CO_3^{2-}]$ , respectively, whereas data from Foster (2008) indicate slopes of -0.049 and -0.0084.

As already stressed out by Allen and Hönisch (2012), however, the strong correlation that exists between sea surface temperature and carbonate ion concentration makes it difficult to separate their respective effects when dealing with proxy calibration exercises based on core top material. These authors particularly stressed out this problem with respect to the North Atlantic core tops used by Yu et al. (2007) to calibrate *G. bulloides* and *G. inflata* (Figure 52).



**Figure 52 :** Temperature and carbonate ion values for core-top sites studied by Foster (2008) and Yu et al. (2007), plotted with modern oceanographic data from the upper 100m of the water column. Because temperature and  $CO_3^{2-}$  concentrations are strongly related at sites used by Yu et al. (2007), this clearly creates uncertainty regarding the respective role of temperature versus carbonate ion on the control of B/Ca in planktonic foraminifera.

Figure 53 displays a cross-plot of carbonate ion concentrations versus sea surface temperatures in the Atlantic alone, on top of which we have highlighted the data corresponding to our sites. As can be seen from this figure, we have the same ambiguity than Yu et al (2007) when it comes to separate the respective effects of temperature and  $[\text{CO}_3^{2-}]$  on B/Ca incorporation in *G. ruber* due to the strong correlation between them. Although our sites are more widely dispersed in the Atlantic Ocean than those used by Yu et al. (2007), the strong temperature- $\text{CO}_3^{2-}$  relationship ( $R^2=0.88$ ) makes it impossible to conclude about the exact role of these two parameters on the incorporation of boron in *G. ruber*.



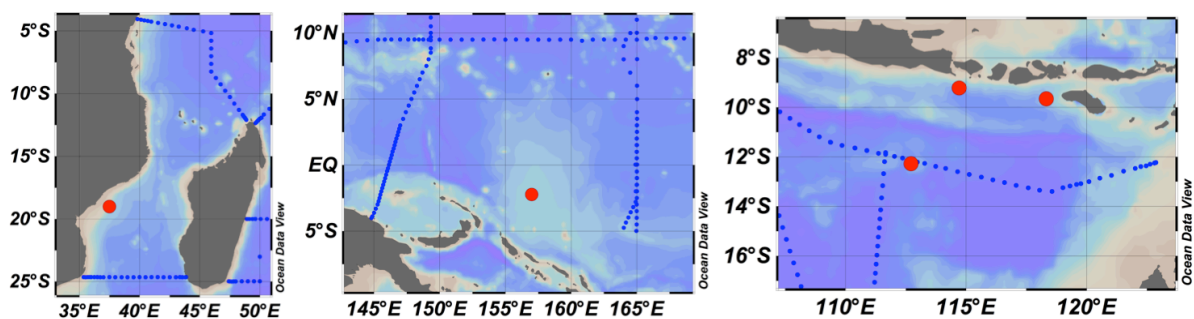
**Figure 53 :** Distribution of carbonate ion concentration and salinity as a function of temperature at 20m of water depth in the north Atlantic. Grey diamonds indicates the GLODAP data, red squares underlines the GLODAP data at our core sites (including the warmest core, CHO 288-54 of the Caribbean Sea).

### 3.2 Why do the Indo-Pacific $K_D$ depart from the Atlantic data?

It is puzzling that B/Ca measured on *G. ruber* at our Indo-Pacific sites do not overlap with Atlantic data when looking at the  $K_D$  relationships with temperature or carbonate ion (Figures 50 and 51). This is apparently in conflict with core top data obtained from Foster (2008). The highest B/Ca and  $K_D$  values found in our dataset are those obtained on core tops from the Indian Ocean and the Indonesian Archipelago, with  $K_D$  ( $\times 1000$ ) values varying in the range 1.91-2.37. According to the  $K_D$  -T relationship obtained by Foster (2008) - or according to the relationship we derived from our Atlantic sites only - these core tops should have provided lower  $K_D$  values ( $\times 1000$ ), in the range 1.6-1.7. It is important to note that Foster (2008) only used 2 core tops from the Pacific in his work and none from the Indian Ocean, while six of his sites are from the Atlantic Ocean. Thus, his global calibration exercise may appear somewhat biased towards the Atlantic contribution and the lack of Indian sites in his dataset makes it impossible to confidently address the issue of possible anomalous *G. ruber* B/Ca in this ocean.

Should we exclude some of our sites for the calibration exercise? In other words, are there any objective, good reasons to suspect that our data from the Indian-Indonesian sites and that from the western Pacific are somehow biased, and if so, to what extent?

**GLODAP data availability:** The GLODAP database is one of the most complete carbon system database for the whole ocean, yet this set of data is based on measurements performed at discrete sampling sites along only a few oceanographic transects (Figure 54). The higher sampling resolution in the Atlantic makes it possible to find hydrographic data that are relatively close to our core sites. In the Indo-Pacific, however, the much lower spatial cover and coastal locations often prevent the use of a mean of closest sites. Hence, for some core sites situated relatively close to one another, we had to use the same  $[B(OH)_4^- / HCO_3^-]$  to calculate the  $K_D$ , although these sites displayed very different *G. ruber* B/Ca. This is the case, for instance, of cores MD00-2358, MD00-2359 and MD98-2165 (table 11, figure 54). Moreover, some sites are situated very far from the GLODAP stations, and using a mean for these sites can lead to a substantial bias on the estimated  $[B(OH)_4^- / HCO_3^-]$ . However, although we cannot exclude that the poorer coverage of GLODAP sites may play a role in the uncertainty associated to  $K_D$  estimates at our Indian and western Pacific sites, it is clear that erroneous  $K_D$  values rest mostly upon higher measured B/Ca values and not on anomalously low  $[B(OH)_4^- / HCO_3^-]$ . Thus, it is unlikely that the GLODAP data availability explains the major difference in our database between Atlantic sites, on the one hand, and the Indo-Pacific sites, on the other hand.



**Figure 54 :** Zoom on the locations of some of the Indo-Pacific cores (red dots). Blue dots indicate the GLODAP stations nearby the core sites. Left and middle panels: MD 79 255 (Mozambique channel, left panel) and ERDC 92 BX (Ontong Java Plateau, West Pacific, right panel). These two examples are typical of core sites for which there is no GLODAP data available within at least 5°. Right panel: locations of MD 98 2165, MD 00 2358 and MD 00 2359 (Indonesia), and GLODAP stations. This panel illustrates the difficulty to accurately evaluate carbon system parameters for cores in small areas, for which *G. ruber* B/Ca differences are observed, but are all referred to the same estimated  $[B(OH)_4^- / HCO_3^-]$ . Note also that not all the GLODAP stations provide information on the carbon system in seawater (alkalinity and DIC), causing another restriction on  $[B(OH)_4^- / HCO_3^-]$  evaluation.

**Core locations:** we selected well-preserved core tops where dissolution does not affect trace elements contents of foraminifer shells. This selection implies to search for shallow cores in Indo-Pacific. These shallow cores are mainly found near coastal areas, whereas in the Atlantic we could use deeper cores and hence open ocean cores (except for site CHO 288-54 in the Caribbean Sea). Some of our Indo-Pacific cores are even situated in relatively closed systems, like core MD 77-176 in the Andaman Sea. We cannot

exclude that the vicinity to ocean margins and river outputs could have some impact on the local boron concentration or the local carbon system through seasonal or inter-annual changes in salinity and temperature and hence equilibrium of the carbon system. However, as already discussed above, the anomalous  $K_D$  values are readily explained by high B/Ca measured from *G. ruber* shells and not from anomalously low values of the  $[B(OH)_4^-]/HCO_3^-$ .

**Preservation of carbonate at the seafloor:** Some of our Indo-Pacific sites show the lowest bottom water  $\Delta CO_3^{2-}$  in this study. However, we can rule out a dissolution effect on the B/Ca (and thus, the  $K_D$ ) of these core tops because (i) Indo-Pacific sites show the highest (and not the lowest) B/Ca values of our entire data set, whereas dissolution tends to reduce B/Ca (see Chapter III, “Dissolution effect on B/Ca”, this thesis) and (ii) as far as *G. ruber* is concerned, a dissolution effect on B/Ca has not been clearly observed (e.g. Seki et al., 2010). Thus, the difference between the Atlantic and the Indo-Pacific sites cannot be attributed to dissolution effects.

**B/Ca analysis:** A potential boron contamination could be suspected for these Indo-Pacific samples, conducting to higher B/Ca and higher  $K_D$ . Yet, Atlantic and Indo-Pacific samples were washed and analysed at the same time, and analyses on ICP-MS were performed in a random order to avoid that progressive contamination could lead to systematic biases. In addition, no correlation was observed between high B/Ca values and high levels of other elements that could indicate a pollution of some sort by terrigenous material (e.g. Al, Fe, K, ...) or the deposition of non-biogenic calcite or oxide crust during early diagenesis (e.g. Mg, Mn,..).

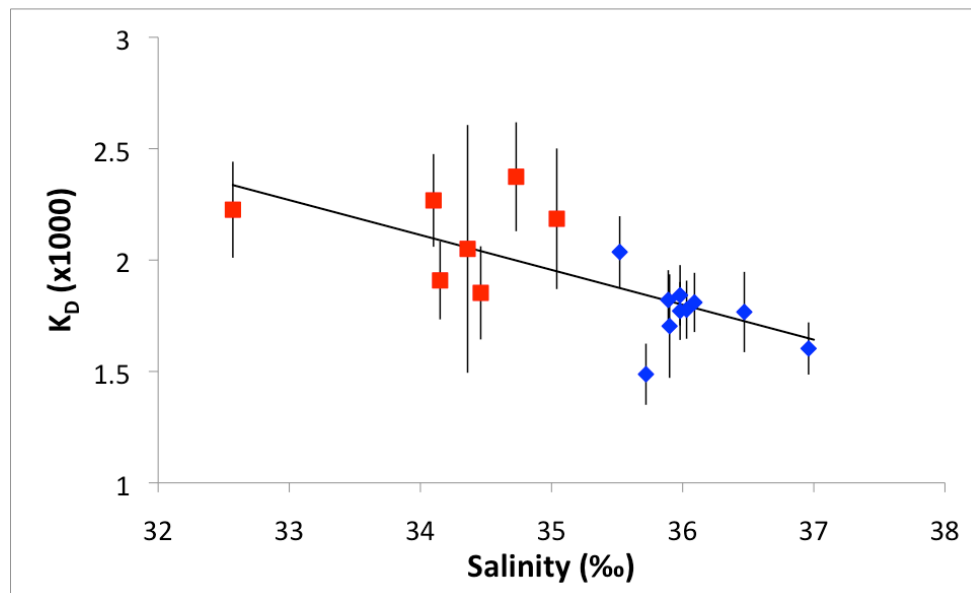
Thus, at this stage, there appears to be no objective reason to exclude from our database the Indo-Pacific sites that show anomalously high *G. ruber* B/Ca and  $K_D$  values compared to values that could be expected based on the empirical relationship to either temperature or  $CO_3^{2-}$  (Foster, 2008), or based on our own calibration obtained from the Atlantic sites alone. There are, therefore, two main conclusions that we can draw from these observations: (i) it is possible that B/Ca and  $K_D$  are actually controlled by other parameters than temperature or carbonate ion, explaining why the apparent relationship to temperature and  $CO_3^{2-}$  is not fully robust worldwide; or alternatively, (ii) there is, indeed, a control of  $K_D$  by either temperature or carbonate ion, but this control is masked at our Indian and western Pacific sites by other mechanisms.

At the present, given the data available, one cannot confidently separate these two options, but one can however address some elements that will require some further attention in future studies.

As far as the control on  $K_D$  is concerned, Allen and Hönisch (2012) -through careful inspection of available data published in the literature- concluded recently that the influence of B/Ca on the calibration of  $K_D$  is negligible and that, therefore, the empirical calibrations of planktonic foraminifera  $K_D$  can be driven by independent relationships between  $[B(OH)_4^-]/HCO_3^-$  and other environmental parameters, not by B/Ca itself. Our results would clearly suggest otherwise since they show that B/Ca does actually matter in the calibration of  $K_D$ , with the anomalous B/Ca driving the differences observed between our Atlantic sites, on the one hand, and the sites from the Indian Ocean and western Pacific. The question, however, is “what



environmental parameter could ultimately drive B/Ca” if the relationship with temperature and  $\text{CO}_3^{2-}$  are just “apparent”, and are not robust over different oceanic basins? So far, unfortunately, we have failed to find alternative physical or chemical seawater parameters that could readily explain all the  $K_D$  variations we observed and provide a valid explanation for the control of  $K_D$  over our entire dataset. Sea surface salinity is the environmental parameter with which we obtained the most convincing, apparent relationship when plotted versus our whole set of  $K_D$  (Figure 55; with  $K_D$  decreasing by  $\sim 0.15$  per 1‰ salinity increase, corresponding to a  $\sim 0.7$  decrease over the whole salinity range of our data set). However, the linear relationship between  $K_D$  and salinity remains poorly expressed, showing a relatively low correlation coefficient ( $R^2 = 0.50$ ).



**Figure 55 :** Partition coefficients  $K_D$  as a function of salinity. Black line represents the linear regression of the whole data set.

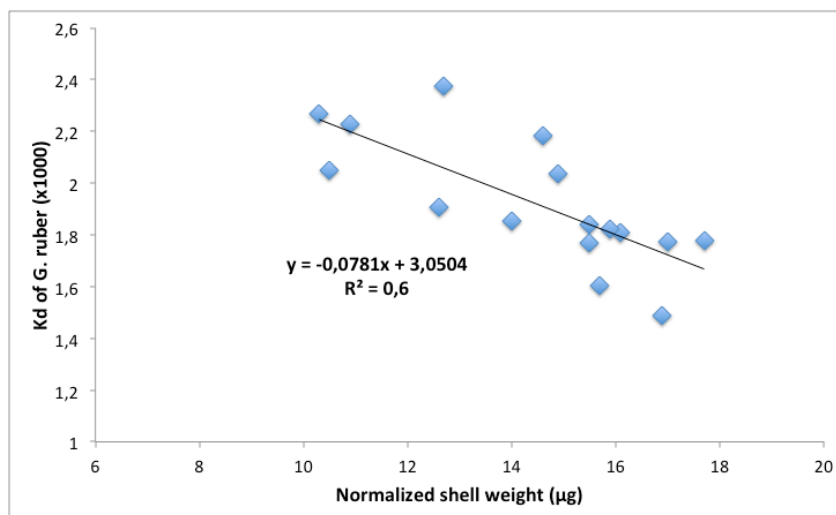
In addition, when analyzing separately the Indo-Pacific sites, on the one hand, and the Atlantic sites, on the other hand, no relationship could be found between  $K_D$  and salinity. The absence of covariance at the basin scale could be due to the relatively low salinity range covered by each subset of data in conjunction with the relatively large uncertainties on  $K_D$ . Yet, this could also indicate that relationship with salinity is not really what drives  $K_D$ . Foster (2008) found no relationship between the *G. ruber*  $K_D$  and salinity. Allen et al. (2012) performed culture experiments with *G. ruber* pink, *G. sacculifer* and *O. universa*. They actually showed that a salinity increase would induce a B/Ca (and  $K_D$ ) increase in the three species; opposite, therefore, to what we observed. They concluded that effect of salinity is apparently an effect related to the increase of bicarbonate and borate ion concentrations due to the change in equilibrium constants  $K_1$ ,  $K_2$  and  $K_B$  (Mehrbach et al., 1973; Dickson et al., 1990). Yet, the recorded increase is much larger than expected from the  $[\text{B}(\text{OH})_4^- / \text{HCO}_3^-]$  increase, and cannot be explained by the change in activity coefficient with salinity (see Allen et al., 2012 for details). At this stage, given the small amount of culture results and the uncertainties associated to our present core top dataset, further studies are mandatory to test the potential link between salinity and  $K_D$ .

On dealing with the control of  $K_D$ , one obviously has to look carefully at external, environmental parameters (i.e. physical or chemical changes of ambient seawater), but one has also to keep in mind that we are dealing with complex calcification mechanisms, which are also strongly bio-mediated. Some elements do point towards the complexity and importance of such mechanisms. For instance, the fact that there exist different ranges of B/Ca and  $K_D$  for different planktonic species (even though they may actually live in the same water mass and depth) has led several authors to suggest that these differences are likely related to (i) modification of ambient seawater chemistry by physiological processes taking place within the organism (such as symbiont photosynthesis, respiration and calcification), or (ii) kinetic effects (such as growth rate).

Let us provide some elements about these mechanisms.

As far as changes of ambient seawater chemistry are concerned, Yu et al. (2007) suggested that higher values of B/Ca found in *G. ruber* compared to *G. bulloides* or *G. inflata* could be partly explained by the fact that the former are symbiont-bearing, whereas the two others are symbiont-barren. Indeed, model and experimental studies have shown that microenvironmental pH is affected by the presence of symbiont algae, which photosynthetic activity tends to increase the internal pH in high light conditions (Wolf-Gladrow et al., 1999; Zeebe et al., 2003; Hönisch et al., 2003). Could it be possible, therefore, that the abundance or activity of symbiont algae in *G. ruber* may vary between our Atlantic sites and our Indo-Pacific sites, thus explaining the B/Ca and  $K_D$  differences? There are several environmental factors that are known to play a role on the symbiont abundance/activity in the foraminifers, the first of all being light, which can vary in relation to the turbidity of the waters in coastal areas or in relation to the abundance of chlorophyll in seawater (in relation to primary productivity). This light availability is one of the reasons why some species, such as *G. ruber*, that benefit from symbiont photosynthesis dominate the offshore fauna, whereas that are more rare with smaller shells in turbid waters where light is limited (Ortiz et al., 1995). Obviously, one can only speculate about the impact of symbiont activity in explaining the difference in  $K_D$  between our Atlantic and Indo-Pacific sites. Sampling of living planktonic shells (plankton tow) is mandatory to address this issue. Another issue which would also need the access to fresh material is the possibility that there actually exist different sub-species of *G. ruber*, with different capacity to incorporate boron during calcification.

As far as kinetic effects are concerned, ion microprobe analyses of B-doped calcite single crystals have shown that boron oxyanions are incorporated differently between nonequivalent crystal faces, showing different growth rates (Hemming et al., 1998). In addition, Sen et al. (1994) found that the dissolved  $B(OH)_4^-$  has a tetrahedral coordination, whereas the boron is predominantly in trigonal coordination in the calcite, which implies that the coordination of boron changes during incorporation at calcite surfaces. These two observations clearly suggest that the incorporation of boron into calcite likely depends on the rate of calcite development. Interestingly, we found a positive relationship between the B/Ca of *G. ruber* and the size-normalized weight of the shells used for the analyses (Figure 56).



**Figure 56 :** Plot of *G. ruber*  $K_D$  versus its normalized shell weight (in  $\mu\text{g}$ ).

Taken at face value, this relationship could possibly be explained by changes in calcification kinetics, with boron being less easily incorporated into the fast developing *G. ruber*, which reach a heavier weight (thicker walls) at the end of their life cycle. However, clearly, this is a over-simplification of the reality. The size-normalized shell weight does not necessarily imply a difference in growth rate between light and heavy individuals and many other parameters may be at play (e.g. the duration of the calcification process may be the dominant factor). The  $K_D$ -shell weight relationship is nonetheless puzzling and further studies are mandatory, including possible culture experiments, in order to better understand the relationship between *G. ruber*  $K_D$ , test thickness and calcite growth rates.

### 3.3. Core-top, culture and downcore calibrations

Core-top, culture and downcore calibrations each have their own advantages and inconveniences: (1) core tops make it possible to directly compare the geochemical signal recorded in foraminifers to the surface conditions, and are hence powerful tools to establish a calibration between one record and one seawater parameter. However, this kind of calibration requires many core tops, and they have to be well preserved and well dated to avoid any bias linked to dissolution or climatic variations such as glacial-interglacial cycles. (2) Foraminifer's culture makes it possible to totally control the growth conditions, and hence to study separately the influence of each parameter. However, cultures often require growth condition changes that are larger than those encountered in the ocean, and may hence lead to substantial bias on the studied proxy. Moreover, in general only small amount of samples per studied proxy are possible if the study does not concentrate on a single parameter influence. (3) Finally, downcore calibrations have the advantage of being built on a single core, hence avoiding the potential location biases that could happen in core tops. However, this kind of calibration requires much stronger assumptions on the evolution of signal through time, hence leading to larger uncertainties on the calibration.

Downcore calibrations, such as those performed on *G. ruber* by Yu et al. (2007) and Tripathi et al. (2009), exhibit significant differences with the core top calibrations established in this study and also by Foster (2008). Downcore calibrations are based on the reconstruction of past sea surface pH from  $\delta^{11}\text{B}$ , which then serve to correct B/Ca variations of pH signal to finally link the corrected B/Ca variations to temperature via  $K_D$ . However, as noted by Allen et al. (2012), SST and  $\text{pCO}_2$  covary during the Pleistocene. Hence, it is not possible to distinguish the influence of each parameter. As an example, the downcore calibrations established by Yu et al. (2007) and Tripathi et al. (2009) will give a high  $K_D$  for a high, which will automatically translate into a low pH. These calibrations hence force the independent B/Ca signal by the temperature effect to finally obtain a result that cannot be different from the calibration data.

Yet, Allen et al. (2012) go even further with these calibration issues. They pointed out that the  $K_D$ -temperature relationship established by Foster (2008) may be denominator driven, and hence not depend on B/Ca measurements. They concluded their study by stating that the use of the partition coefficient to reconstruct past sea-surface pH may be premature, and that instead the relationship with raw B/Ca should be carefully understood first. As we have seen above with our own dataset, B/Ca does play a significant role in creating the yet unexplained differences of  $K_D$  between our Atlantic and Indo-Pacific sites.

Hence, further work is necessary to better use the B/Ca proxy to reconstruct past sea-surface pH. There are two main ways that should help to better constrain the environmental influence on the boron incorporation in foraminiferal calcite: cultures and core tops. The development of cultures of foraminifers should make it possible to identify separately the influence of each parameter on boron uptake, yet this requires more samples and in much different growth conditions, yet closer from ocean conditions, to clearly understand the role of temperature, salinity and/or carbon system on B/Ca ratio. Core tops may also help to better constrain this proxy, yet it will require further analysis. Core top calibrations should be completed with material from all the oceans coupled with the carbonate system measurements on the same location and corrected for anthropic carbon. It should include core tops from open as well as coastal areas in order to observe the whole range of variability, making it easier to identify separately the influence of each parameter.

## 4. Conclusion

Core top calibration of the B/Ca proxy is based on the potential relationship between the partition coefficient  $K_D$  and temperature, salinity and carbon system parameters. Our results show that Atlantic core tops show a significant decrease of *G. ruber*  $K_D$  with increasing temperature and carbonate ion concentration, in good accordance with Foster core top calibration (2008). The trend of  $K_D$  with carbonate ion is in good accordance with that derived from downcore calibration from Yu et al. (2007), but the relationship with temperature is opposite to the one they found. The evaluation of the separate influence of each parameter is, however, impossible from our core top data due to the covariance of those parameters in the North Atlantic.

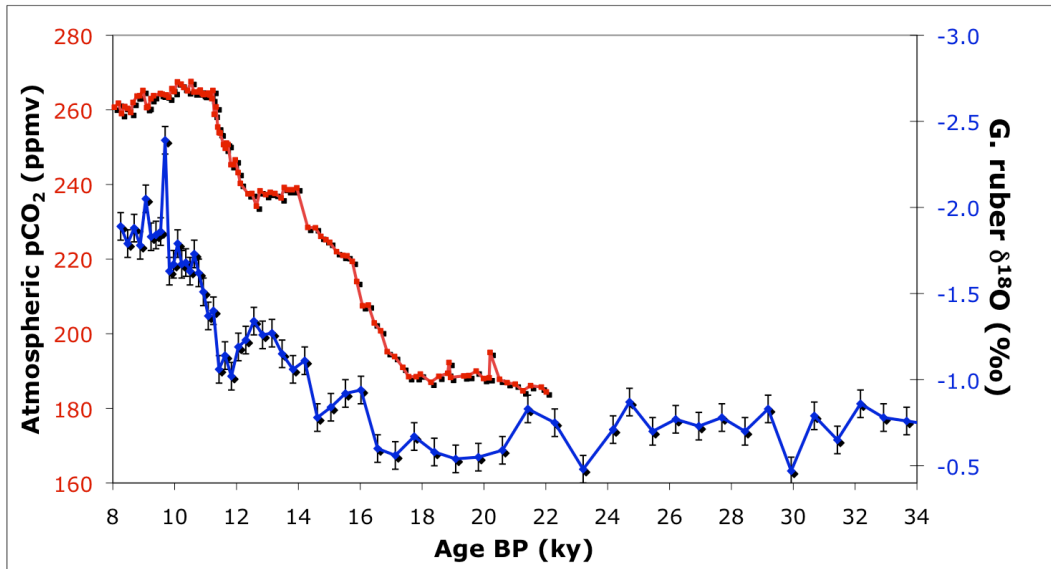
In our data set, Indo-Pacific sites show  $K_D$  values which significantly depart from that estimated in the Atlantic and which are not explained by T or  $\text{CO}_3^{2-}$  changes. This either suggests that these two parameters are not the ones that ultimately control  $K_D$ , or that other parameters mask their effects at the Indo-Pacific sites. Since  $K_D$  calibrations are essential for using of the B/Ca proxy to reconstruct sea surface pH, further work is necessary to better constrain the environmental influence on boron incorporation, and might be successfully applied through extended core top calibrations and/or foraminifers culture experiments.

## **B. Reconstruction du pH des eaux de surface au cours de la dernière déglaciation : Application à l'étude de la carotte MD79-257 (Canal du Mozambique).**

### **Introduction**

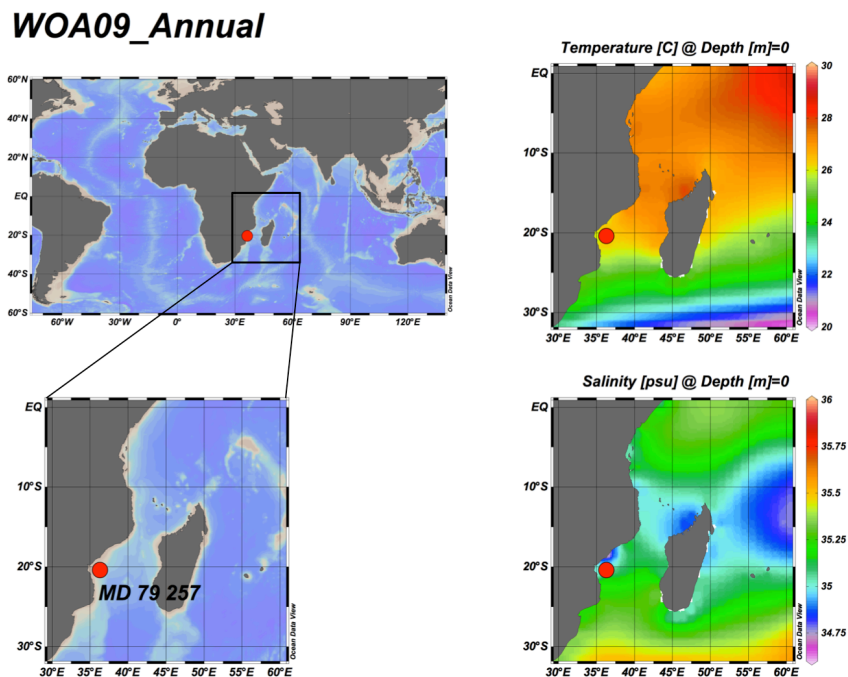
Comme nous l'avons vu précédemment, de nombreux auteurs se contredisent sur l'influence que peut avoir la température ou la concentration en ion carbonate sur l'incorporation du bore dans la calcite des foraminifères. Cette sensibilité, exprimée par le biais de l'influence de ces paramètres sur le  $K_D$ , peut avoir une importance considérable sur les reconstructions des paleo-pH. Dans cette partie nous allons montrer tout d'abord les différences qui découlent de l'utilisation de deux calibrations du  $K_D$  de *Globigerinoides ruber*, (publiées par Foster (2008) et Tripathi et al. (2009)) dans l'estimation des paléo-pH du Canal du Mozambique à partir d'un enregistrement de B/Ca obtenu sur *G. ruber* dans une carotte à fort taux de sédimentation qui couvre l'ensemble de la dernière déglaciation. Cette dernière déglaciation a vu la concentration en pCO<sub>2</sub> atmosphérique varier de ~180 ppm il y a ~18000 ans à près de 270 ppm pour la période préindustrielle (Monnin et al., 2001) (Figure 57).

L'objectif initial de notre étude était de déterminer l'évolution du pH des eaux de surface dans une zone océanique pour laquelle un enregistrement du  $\delta^{13}\text{C}$  planctonique suggérait de faibles changements passés de la productivité primaire. Mais, très rapidement, il nous est apparu que la reconstruction des paléo-pH à partir des données de B/Ca de foraminifères planctoniques – parce qu'elle repose sur un grand nombre de données encore mal contraintes ou pour lesquelles il existe des calibrations contradictoires - pouvait déboucher sur des résultats très différents selon les hypothèses formulées où le choix des calibrations utilisées. J'ai donc décidé de me concentrer plus particulièrement mon travail sur une étude de « sensibilité », en testant plusieurs scénarios de reconstruction du paléo-pH à partir des mêmes données initiales de B/Ca.



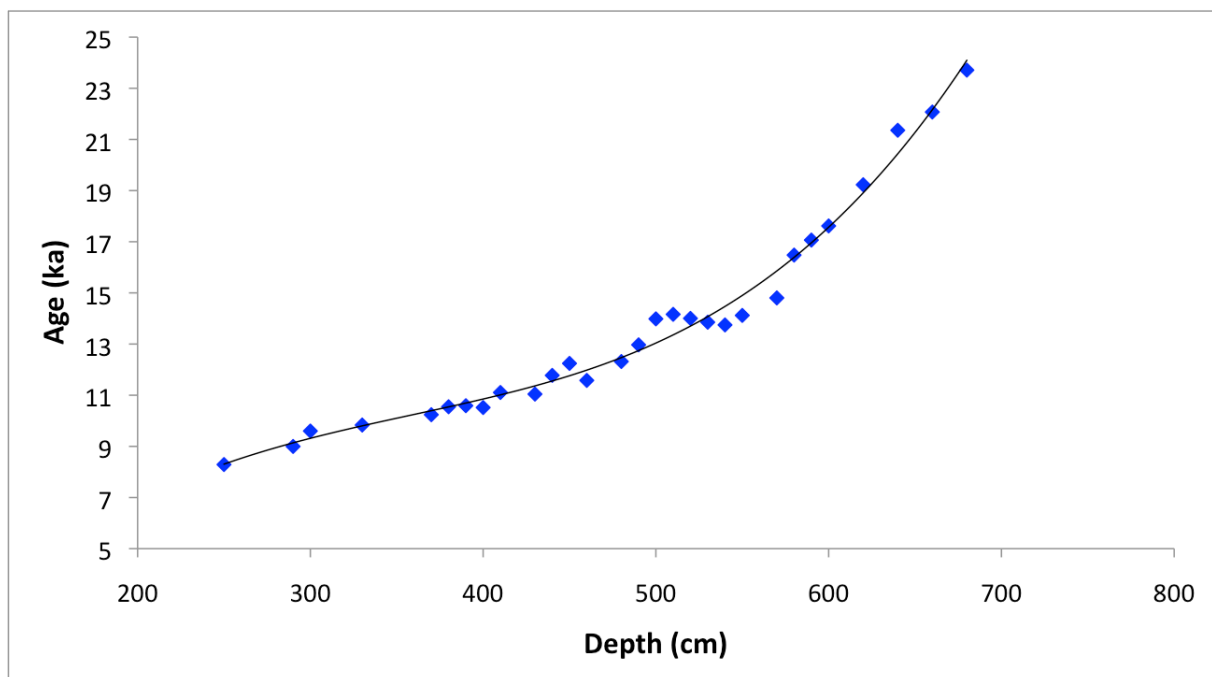
**Figure 57 :** Evolution de la pCO<sub>2</sub> atmosphérique (Monnin et al., 2001) et du δ<sup>18</sup>O mesuré sur l'espèce *G. ruber* dans la carotte MD79-257 (Canal du Mozambique, cette étude) au cours de la dernière déglaciation. La pCO<sub>2</sub> montre une augmentation à partir de 18ka, simultanée à l'augmentation du niveau marin (δ<sup>18</sup>O). La pCO<sub>2</sub> décrit ensuite un plateau de 14.5 à 12.5 ka, avant de ré-augmenter jusqu'à sa valeur préindustrielle de ~270ppm.

## 1. Localisation de la carotte MD 79 257 et méthodologie



**Figure 58 :** Localisation de la carotte MD 79 257. Les températures et salinités des eaux de surface sont des moyennes pluriannuelles issues du World Ocean Atlas (2009).

Nous avons étudié la carotte MD 79-257, située dans le canal du Mozambique (Figure 58). Cette carotte présente un grand intérêt car : (i) elle est peu profonde (1262m), ce qui permet d'éviter le biais potentiel lié à la dissolution ; (ii) elle possède un fort taux de sédimentation compris entre 10 et 20 cm par 1000 ans, permettant donc une étude à haute résolution temporelle; (iii) elle est très bien datée, avec plus de 40 datations au carbone 14 pour les derniers 37000 ans (figure 59), ce qui permet de très fortement contraindre le modèle d'âge pour la comparaison avec la pCO<sub>2</sub> enregistrée dans les carottes de glaces ; et (iv) elle ne montre que peu de variations dans les isotopes stables du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) de l'espèce planctonique *G. ruber*, (Figure 60, section 2.1), ce qui suggère que la zone d'étude est probablement caractérisée par de faibles changements de productivité primaire sur la période couverte par notre enregistrement. Néanmoins, cette carotte montre également la présence d'une turbidite entre 115 et 225 cm, ce qui limite nos enregistrements à 8 ka pour les échantillons les plus récents.



**Figure 59 :** Modèle d'âge de la carotte MD 79 257 (âges calendaires ; BP). Les datations <sup>14</sup>C postérieures à -8 ka ne sont pas présentées en raison de la présence d'une turbidite au sommet de la carotte, entre 115 et 225 cm. Nous ne montrerons aucune donnée postérieure à 8 ka dans l'ensemble des enregistrements ci-après.

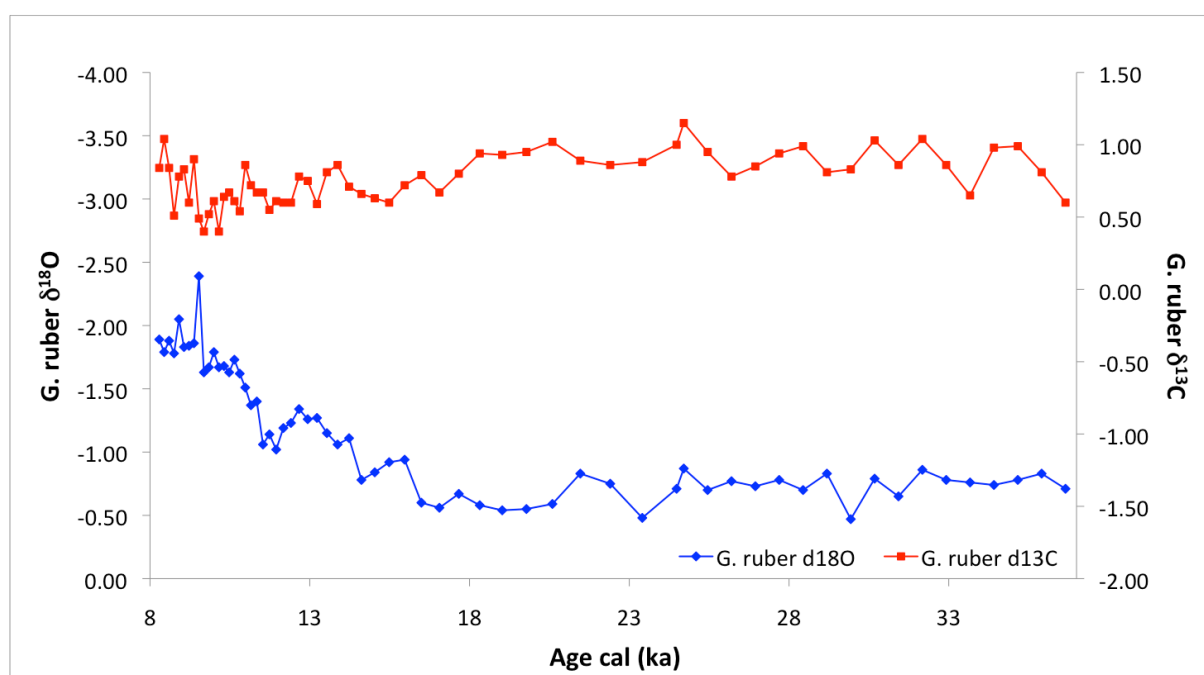
Nous avons mesuré le B/Ca et le Mg/Ca de 29 échantillons couvrant la période entre 8ka et 34ka BP. La méthodologie suivie pour les analyses de B/Ca, Mg/Ca et  $\delta^{18}\text{O}$  de l'espèce *G. ruber* (white, sensu stricto) de la fraction 250-315  $\mu\text{m}$  est détaillée dans la section matériel et méthode de ce chapitre.



## 2. Résultats

### 2.1. Compositions isotopiques du carbone et de l'oxygène

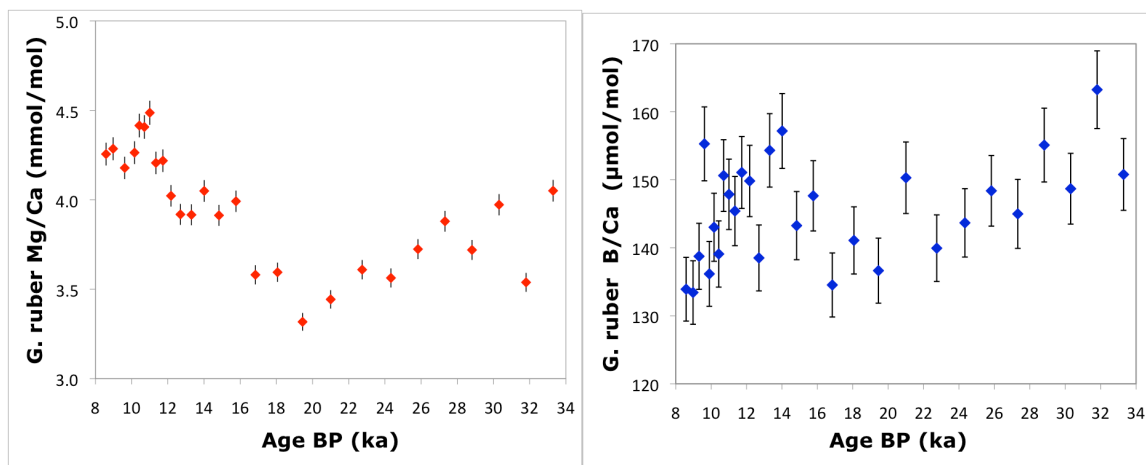
Les variations du  $\delta^{18}\text{O}$  et du  $\delta^{13}\text{C}$  de l'espèce *G. ruber* sont présentées dans la figure 60. La dernière déglaciation s'y marque bien. Le  $\delta^{18}\text{O}$  décroît de  $-0.6\text{‰}$  à  $-1.3\text{‰}$  entre  $\sim 16.5$  ka et  $\sim 12.5$  ka, puis décrit un pic avec des valeurs plus positives de l'ordre de  $-1\text{‰}$  entre 12.5 et 11.5 ka, ce qui correspond à la période froide du Younger Dryas. Le  $\delta^{18}\text{O}$  décroît ensuite de nouveau jusqu'à la base de l'Holocène où il atteint des valeurs autour de  $\sim -1.9\text{‰}$ . Le  $\delta^{13}\text{C}$  montre pour sa part une faible décroissance de  $\sim 0.5\text{‰}$  (variant de 0.9 à  $0.4\text{‰}$ ) entre 18.3 et 9.7 ka, avant d'augmenter rapidement jusqu'à  $\sim 0.8\text{‰}$  au début de l'Holocène.



**Figure 60 :** Variations des compositions isotopiques de l'oxygène et du carbone de l'espèce *G. ruber* sur la carotte MD 79 257, au cours de la dernière déglaciation.

### 2.2. Données de B/Ca et Mg/Ca obtenues sur *G. ruber* dans la carotte MD79-257

Les résultats de Mg/Ca et B/Ca sont présentés dans la figure 61. Le Mg/Ca montre une augmentation de la température à partir de  $\sim 18$ ka, puis se stabilise entre 14.5 et 12.5 ka avant d'augmenter de nouveau jusqu'à l'Holocène. Le B/Ca montre lui un comportement différent : le B/Ca décroît de  $\sim 34$ ka à  $\sim 18$ ka BP jusqu'à  $\sim 135\mu\text{mol/mol}$ , avant d'augmenter rapidement jusqu'à  $\sim 160\mu\text{mol/mol}$  à 14.5 ka. Le B/Ca diminue ensuite rapidement jusqu'à retrouver le même niveau qu'au maximum glaciaire, soit  $\sim 135\mu\text{mol/mol}$ .



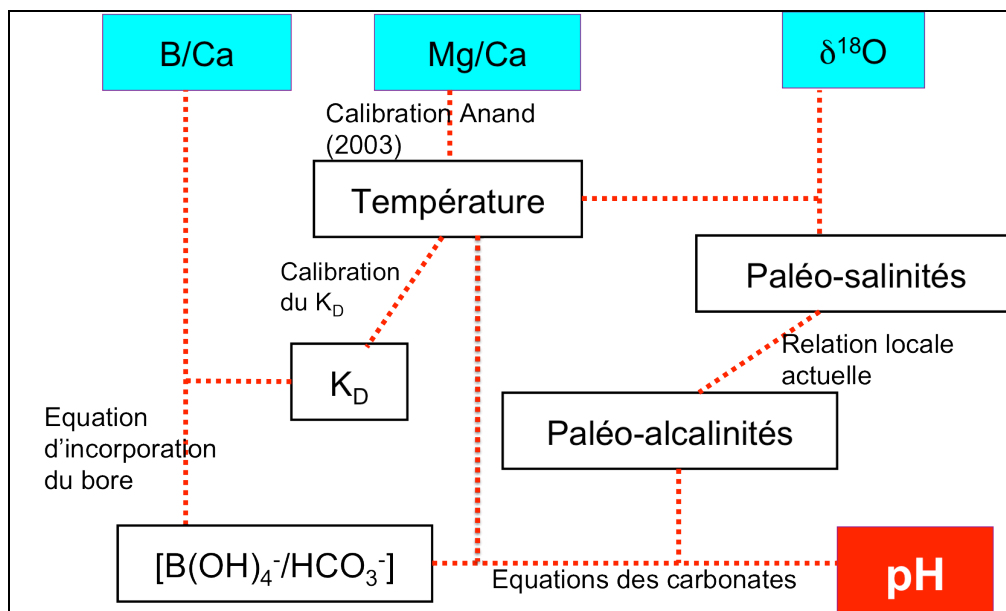
**Figure 61 :** Evolution du Mg/Ca et du B/Ca au cours de la dernière transition glaciaire-interglaciaire. Les barres d'erreur représentent la reproductivité des standards (1.5% pour Mg/Ca et 3.5% pour B/Ca).

### 3. Discussion

#### 3.1. Les différentes étapes de la reconstruction du paléo-pH des eaux de surface à partir du B/Ca mesuré sur foraminifères planctoniques

Les différentes étapes permettant la reconstruction des paleo-pH des eaux de surface sont illustrées dans la figure 62, et décrites ci-dessous. La reconstruction des paléo-pH à partir du B/Ca des foraminifères planctoniques nécessite en effet bien plus que la seule mesure du B/Ca. Le rapport B/Ca ne permet de reconstruire que le rapport  $[B(OH)_4^- / HCO_3^-]$  de l'eau de mer, via l'utilisation du  $K_D$  (cf chapitre précédent). Or, comme nous l'avons vu précédemment, le  $K_D$  semble être fonction de la température, bien que plusieurs auteurs ont observé des tendances contradictoires, avec un  $K_D$  tantôt augmentant (Tripathi et al., 2009), tantôt diminuant (Foster, 2008) lorsque la température augmente. Malgré tout, la température est donc une donnée essentielle à la reconstruction des paleo-pH, son estimation étant rendue possible par la mesure du Mg/Ca et la courbe de calibration établie par Anand et al. (2003) :

$$T_{Mg/Ca} = \frac{\ln\left(\frac{Mg/Ca}{0.449}\right)}{0.09} \quad (1)$$



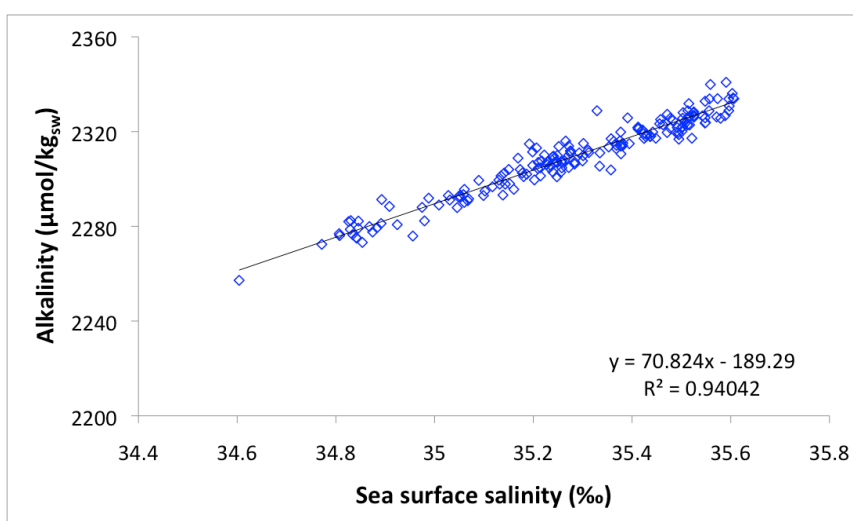
**Figure 62 :** Schéma récapitulatif des étapes nécessaires à l'obtention du pH à partir des mesures de B/Ca, Mg/Ca et  $\delta^{18}\text{O}$ , avec mise en évidence du rôle clé joué par les reconstructions de température et de salinité sur le calcul du pH.

Une estimation précise des paléo-températures est également essentielle pour une seconde raison : - les constantes d'équilibre pour la spéciation du carbone dans l'océan  $K^*_1$  et  $K^*_2$  de Mehrbach (1973), réajustées par Dickson et Millero (1987), ainsi que la constante d'équilibre pour la spéciation du bore dans l'océan  $K^*_B$  de Dickson (1990b), sont toutes trois dépendantes de la température, et sont également nécessaires à la reconstruction du paleo-pH. Néanmoins, la température seule n'est pas suffisante pour contraindre ces constantes, car elles dépendent également de la salinité. La salinité est également importante pour calculer la concentration totale en élément bore dans l'océan  $B_T$ , cette dernière étant proportionnelle à la salinité (Lee et al., 2010).

Pour reconstruire les paléo-salinités de surface, nous avons utilisé le  $\delta^{18}\text{O}$  mesuré sur *G. ruber*. Pour cela, dans un premier temps (étape 1), nous avons calculé la variation « globale » de salinité due au changement du volume des glaces en utilisant pour cela l'enregistrement global  $\delta^{18}\text{O}$  de Waelbroeck et al. (2002 ;  $\delta^{18}\text{O}_g$ ). Dans un deuxième temps (étape 2), nous avons calculé le signal de  $\delta^{18}\text{O}$  local des eaux de surface ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{swt}}$ ) au site MD79-257 en corrigeant le  $\delta^{18}\text{O}$  de *G. ruber* de l'effet de température calculé à partir du Mg/Ca. Après interpolation au même pas de temps nous avons soustrait à cette courbe  $\delta^{18}\text{O}_{\text{swt}}$  la courbe  $\delta^{18}\text{O}_g$  globale. La partie résiduelle ainsi obtenue correspond ainsi aux changements régionaux de précipitation/évaporation et peut-être convertie en changements de salinité en utilisant la relation régionale empirique liant salinité et  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer pour l'Océan Indien Tropical (Legrande et Schmidt, 2001).

Les changements totaux de salinité sont obtenus en faisant la somme (i) des changements de salinité estimés à l'étape 1 (effet global) et (ii) les changements obtenus à l'étape 2 (variations régionales du bilan évaporation/ précipitation).

Enfin, la reconstruction du pH nécessite d'obtenir un second paramètre du système des carbonates dans l'océan. En effet, le système carbone dans l'océan comporte six variables :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  (et donc le pH), l'alcalinité et le DIC. Avec deux de ces variables, il est possible de reconstruire chacune des quatre autres. Pour totalement contraindre de cycle de carbone, plusieurs auteurs ont utilisé conjointement le B/Ca et le  $\delta^{11}\text{B}$ , ce dernier permettant une estimation directe du pH (Foster, 2008 ; Hönisch et al., 2009). Néanmoins, en l'absence de mesure isotopique du bore sur notre carotte MD79-257, l'obtention du second paramètre du cycle du carbone est plus difficile et plus hypothétique. Ainsi, Yu et al., (2007) et Tripathi et al., (2009) ont utilisé des relations locales liant salinité et alcalinité pour estimer les variations d'alcalinité dans le passé (à l'aide des changements de salinité dont nous venons de voir, plus haut, comment ils peuvent être obtenus). Cette relation est basée sur la forte corrélation positive observée actuellement entre l'alcalinité et la salinité de l'eau de mer (figure 63), et en faisant l'hypothèse que cette relation est restée la même dans le passé. Pour reconstruire les variations d'alcalinité à notre site d'étude, nous avons appliqué la relation locale actuelle liant salinité et alcalinité afin d'estimer les paléo-alcalinités à partir de nos paléo-salinités (Figure 63).



**Figure 63 :** Relation locale entre salinité et alcalinité des eaux de surface autour du canal du Mozambique, obtenue à partir de la base de données GLODAP (Key et al., 2004).

Pour reconstruire nos paléo-pH, nous avons donc combiné les équations suivantes avec le rapport  $[\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{HCO}_3^-]$ , que l'on simplifiera par  $\beta$ , calculé à partir de la mesure de B/Ca par le biais de l'une des calibrations de  $K_D$  existantes.

- Système du carbone :

$$A_{CB} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] \quad (2)$$

$$K_2^* = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (3)$$

- Système du bore :

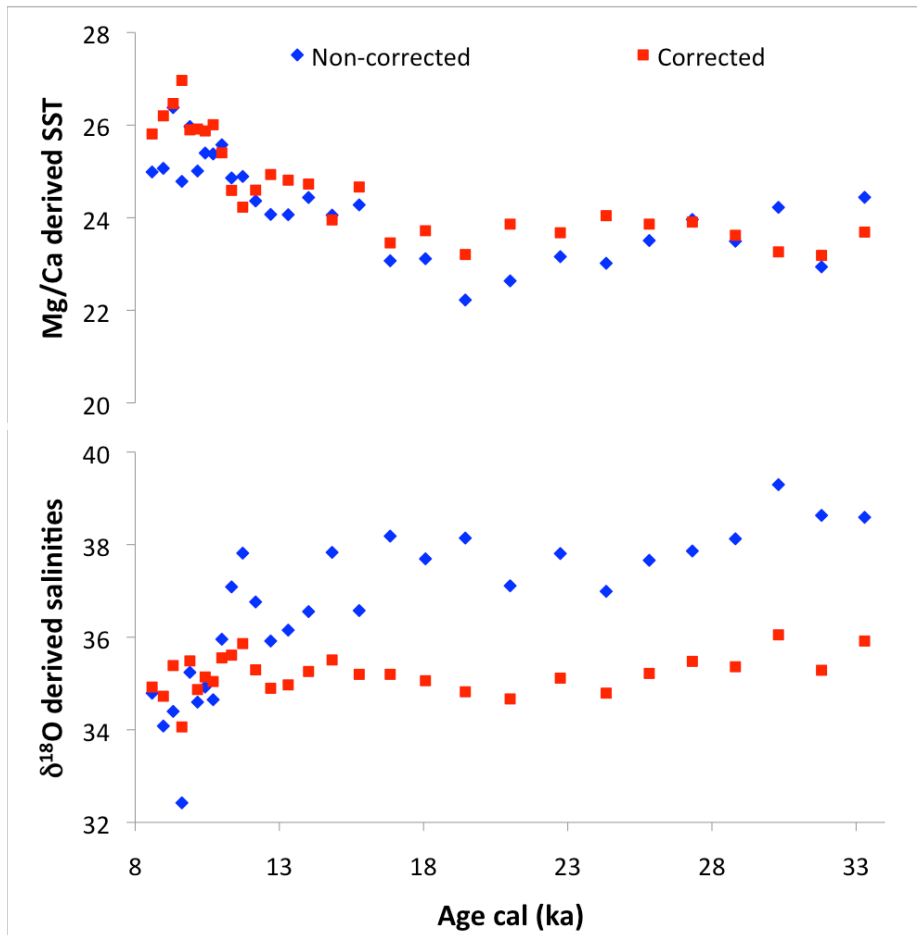
$$K_B^* = \frac{[H^+][B(OH)_4^-]}{[B(OH)_3]} \quad (4)$$

$$B_T = [B(OH)_3] + [B(OH)_4^-] \quad (5)$$

La manipulation de ces équations permet d'obtenir un polynôme du second degré, dont la racine positive est la concentration en ions  $[H^+]$ , soit notre pH (Munhoven, communication personnelle) :

$$[H^+]^2 + K_B \left( 1 - \left( \frac{1}{\beta} + 1 \right) \frac{B_T}{A_{CB}} \right) [H^+] - \frac{2K_2 K_B B_T}{\beta A_{CB}} = 0 \quad (6)$$

Comme nous l'avons vu, température et salinité sont des quantités essentielles pour la reconstruction du paleo-pH des eaux de surface, leur détermination précise étant nécessaire pour bien contraindre les constantes d'équilibres, la concentration en bore total ou encore l'alcalinité.



**Figure 64 :** Variations de la température et la salinité au cours de la dernière déglaciation, corrigées (bleu) ou non corrigées (rouge) de l'effet de la salinité sur le Mg/Ca (correction effectuée en suivant la procédure proposée par Mathien-Blard et Bassinot, 2009).

Mathien-Bard et Bassinot (2009) ont montré que la salinité semblait influencer le rapport Mg/Ca, ce qui peut donc générer un fort biais sur les estimations de paléo-températures lors de transitions G/IG où la salinité varie fortement suite à la fonte des glaces. Ce cas s'applique notamment à notre reconstruction : les températures « non corrigées » semblent clairement erronées. Elles se traduisent, lorsqu'elles sont combinées aux données de  $\delta^{18}\text{O}$ , par des variations locales de salinité ayant des amplitudes très anormalement élevées (l'amplitude maximale des variations de salinité est ainsi de l'ordre de 5‰ sur la période couverte par notre enregistrement, avec des valeurs culminant à  $\sim 39\text{‰}$  vers 34ka et qui diminuent jusqu'à atteindre  $\sim 34\text{‰}$  au début de l'Holocène). De telles amplitudes, clairement trop élevées, se traduisent ensuite également par des amplitudes de variations de l'alcalinité anormalement importantes. Nous avons donc choisi de corriger les estimations de température suivant la méthode décrite par Mathien-Bard et Bassinot (2009). Les différences entre les estimations de température et de salinité, selon l'application ou non de cette correction de l'effet de la salinité sur le Mg/Ca, sont représentées sur la figure 64.

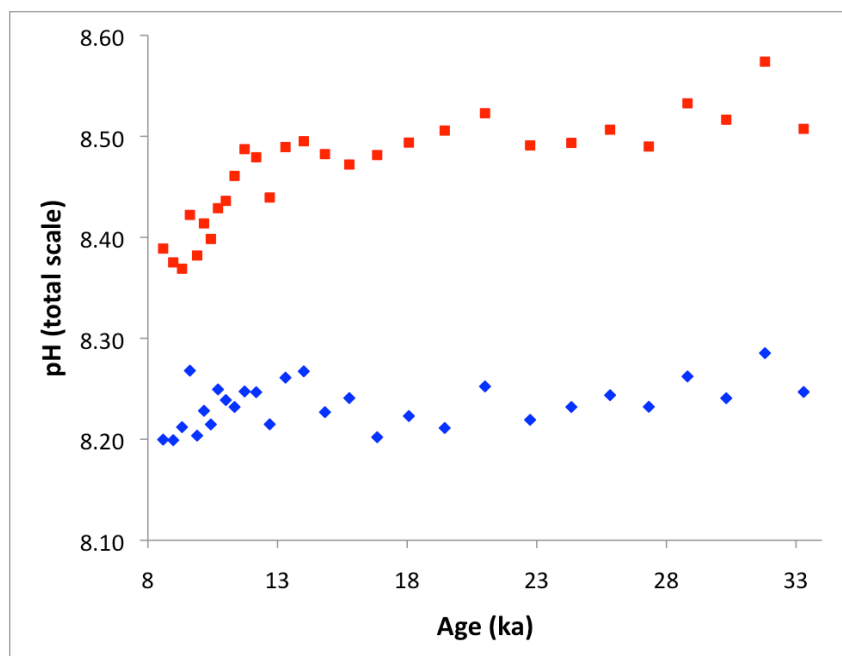
### 3.2. Reconstruction du paléo-pH au site MD 79-257 : impact de la calibration du paramètre $K_D$

L'utilisation de l'une ou l'autre des calibrations de  $K_D$  proposées par Foster (2008) et Tripathi (2009), avec les mêmes estimations d'alcalinité et de température, montre une très forte différence tant dans l'évolution que dans les valeurs absolues des paléo-pH reconstruits au cours de la dernière déglaciation à partir des données de B/Ca de la carotte MD79-257 (Figure 65). Les équations de calibration du  $K_D$  fonction de la température que nous avons utilisées ici sont :

$$\text{- Foster (2008) : } K_D = -0.0488 T + 2.9677, R^2=0.78 \quad (7)$$

$$\text{- Tripathi et al. (2009) : } K_D = 0.211 \exp(0.064 T), R^2=0.51 \quad (8)$$

Le pH reconstruit à l'aide de la calibration *downcore* de Tripathi et al. (2009) montre une valeur relativement stable de  $\sim 8.50$  pendant la période glaciaire, qui décroît légèrement à partir de  $\sim 18\text{ka}$ , avant d'augmenter puis de diminuer de nouveau, à partir de  $14.5\text{ ka}$ , jusqu'à une valeur de  $\sim 8.38$ . Avec la calibration du  $K_D$  de Foster (2008), la courbe de pH obtenue montre, elle, une légère décroissance au cours de la période glaciaire, avec un pH qui évolue de  $8.25$  ( $34\text{ka}$ ) à  $8.2$  (autour de  $18\text{ ka}$ ), avant d'augmenter à partir de  $18\text{ka}$  jusqu'à atteindre  $\sim 8.27$  à  $14.5\text{ ka}$ . Le pH diminue ensuite jusqu'à  $\sim 8.20$  à l'Holocène.



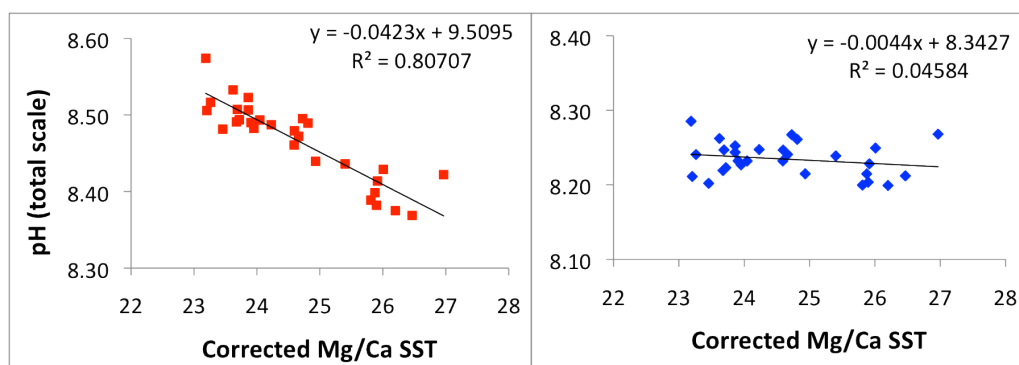
**Figure 65 :** Reconstructions du paléo-pH au cours de la dernière déglaciation, en fonction de la calibration de  $K_D$  utilisée. En rouge, avec la calibration de  $K_D$  de Tripati et al. (2009), en bleu la calibration de Foster (2008).

### 3.3. Effet de la température sur les paléo-pH reconstruits

L'utilisation de différentes courbes de calibration du  $K_D$  en fonction de la température montre des résultats très différents tant en terme de valeurs absolues de pH que d'évolution du pH. Ainsi, les paléo-pH reconstruits avec la calibration de Tripati et al. (2009) montrent de hautes valeurs de pH de l'ordre de 8.5 à 8.6 (figure 65). Ces valeurs de pH sont bien plus hautes que celles actuellement rencontrées dans l'océan, et qui sont de l'ordre de 8.19 dans les eaux de surfaces au niveau de la carotte MD 79 257. Par contre, on observe une variation de pH de l'ordre de 0.11 unités de pH au cours de la déglaciation, ce qui correspond à la variation de pH attendue lors d'une transition glaciaire-interglaciaire (Sanyal et al., 1995 ; Barker and Elderfield, 2002 ; Hönisch and Hemming, 2005). Les paleo-pH obtenus avec la calibration de Foster donnent des valeurs entre 8.2 et 8.3 qui correspondent bien mieux au pH des eaux de surface actuel. Par contre, l'amplitude de la variation de pH est plus faible, de l'ordre de 0.08 unités de pH seulement.

Pour estimer et comparer l'impact de la température sur la reconstruction du pH pour les deux options de calibration du  $K_D$ , nous avons représenté les pH en fonction de la température (Figure 66). Comme le montre la figure 66, le pH reconstruit en partant de la calibration downcore de  $K_D$  de Tripati et al. (2009) montre une très forte dépendance à la température, ce qui n'est pas le cas avec la calibration établie par Foster (2008). Cela suggère que, comme l'ont noté Allen et al. (2012), l'usage d'une calibration downcore

telle que celle proposée par Tripathi et al. (2009) se traduit par un pH final essentiellement contrôlé par la température, et qui s'explique vraisemblablement par la covariance des variations de pCO<sub>2</sub> et des températures dans le passé.



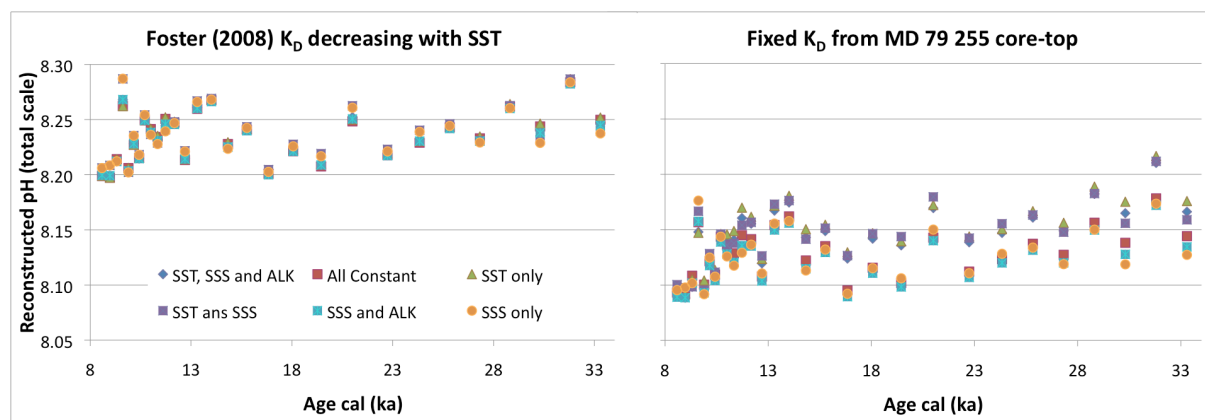
**Figure 66 :** Paleo-pH reconstruits en fonction de la température (°C) et de la calibration de  $K_D$  utilisée. Graphe de gauche : La calibration de Tripathi (2009) montre des pH ayant une très forte dépendance à la température, tandis que (graphe de droite) celle de Foster (2008) ne montre aucun lien entre les deux paramètres.

### 3.4. Température, salinité, alcalinité, coefficient de partition : quelles valeurs pour quels paléo-pH?

Pour mieux comprendre comment la température, la salinité, l'alcalinité ou encore le  $K_D$  utilisés influent sur les reconstructions de paléo-pH, nous avons effectué des tests de sensibilité permettant d'évaluer les différences entre des reconstructions utilisant des paramètres différents. Nous avons systématiquement comparé les pH obtenus en sortie avec la courbe initiale de B/Ca pour déterminer dans quelle mesure les paléo-pH reconstruits reflètent la donnée « de base » (B/Ca), ou s'ils sont fortement contraints, au contraire, par d'autres paramètres (e.g. la température, la salinité,...). Lors des calculs de pH, nous avons donc testé plusieurs scénarii et plusieurs approches différentes: (1) tous les paramètres (T,S, ALK) sont conservés constants et égaux à leur valeur actuelle ; (2) un seul paramètre varie (T ou S), selon les données mesurées ; (3) deux paramètres varient (i.e. T et S, ou S et ALK) et enfin (4) tous les paramètres varient (tel que montré précédemment). Chacun de ces tests a été effectué en prenant à chaque fois cinq estimations différentes de  $K_D$ : (i) en calculant  $K_D$  à partir de la température-Mg/Ca à l'aide des calibrations de Foster (2008) et (ii) de Tripathi et al. (2009) ; (iii) en utilisant un  $K_D$  constant calculé à partir de la mesure du B/Ca de *G. ruber* sur un sommet de carotte (MD79-255) voisin de la MD 79 257 ; (iv) en utilisant un  $K_D$  constant ajusté pour obtenir le pH moderne au sommet de notre enregistrement de B/Ca (à 8.6 ka), et enfin (v) en utilisant un  $K_D$  ajusté (pour obtenir le pH moderne en sommet d'enregistrement), mais en permettant à  $K_D$  d'évoluer avec la température selon la loi de dépendance avec la température que nous avons obtenue dans ce travail (données Atlantique, cf. début de ce chapitre sur le  $K_D$ ). A titre de comparaison, nous avons également testé la différence existant entre l'utilisation du Mg/Ca corrigé de sa sensibilité à la salinité (correction selon Mathien-Blard et Bassinot, 2009) ou non-corrigé.



Toutes les courbes de pH obtenues ne sont pas présentées ici. Nous avons choisi de présenter et de comparer dans la figure 67 deux exemples caractéristiques de ces tests de sensibilité : des courbes de pH obtenues avec l'utilisation d'un  $K_D$  diminuant avec la température (Foster, 2008) et des courbes de pH obtenues en utilisant un  $K_D$  constant, estimé à partir de la calibration effectuée sur le sommet de la carotte voisine MD79-255 .



**Figure 67 :** Evolution du pH au cours de la transition glaciaire-Holocène sur la carotte MD 79-257, en fonction (i) du  $K_D$  utilisé : celui de Foster, dépendant de la température (à gauche), et celui du sommet de carotte voisin MD 79-255, conservé à une valeur constante (à droite) ; et (ii) en faisant varier ou non un ou plusieurs paramètres utilisés lors de la reconstruction du paléo-pH, i.e. température, salinité ou alcalinité. La légende présente sur la figure indique le cas échéant quel(s) paramètre(s) évolue(nt), cette évolution étant conditionnée par les mesures de Mg/Ca et  $\delta^{18}O$ . L'échelle de pH est la même pour les deux  $K_D$  utilisés lors de ces tests.

La figure 67 permet de mettre en évidence avant tout que les valeurs absolues de pH diffèrent beaucoup lorsqu'on utilise un  $K_D$  non-constant qui varie avec la température (Foster, 2008) ou un  $K_D$  constant. Dans ce premier cas, les pH obtenus autour de 8.5 ka (base de l'Holocène) sont de l'ordre de  $\sim 8.20$ , alors qu'ils sont beaucoup plus faibles ( $\sim 8.09$ ) lorsqu'on utilise un  $K_D$  constant (celui que nous avons estimé à partir de l'analyse du sommet de la carotte MD 79-255). Par contre, on constate également que, contrairement à la figure 65, les paléo-pH reconstruits montrent cette fois une évolution très similaire au cours du temps. De même, lorsque tous les paramètres sont conservés à des valeurs constantes actuelles, pour les reconstructions de pH, on constate que les formes des courbes sont celles qui correspondent le mieux aux données de B/Ca initiales, malgré la non-linéarité du système. Par contre, dans chaque situation où la température varie, on observe un fort décalage de valeurs dans le cas du  $K_D$  de MD 79-255, décalage qui n'apparaît par contre pas avec le  $K_D$  de Foster (2008). Ce décalage est essentiellement présent durant la période froide (antérieure à 18 ka), les températures plus basses de cette période modifiant les équilibres chimiques et n'étant pas compensées par le  $K_D$  ou la salinité (ou l'alcalinité). Dans le cas du  $K_D$  de Foster (2008), l'utilisation d'un  $K_D$  décroissant avec la température semble être responsable d'un phénomène de « compensation » de ces variations de température au niveau des calculs, ce qui permet de conserver un pH équivalent à celui reconstruit à paramètres constants et également d'obtenir une très faible dispersion des valeurs de paleo-pH, contrairement au  $K_D$  du sommet de carotte MD 79-255 (voir Table 12). On

constate aussi sur cette figure 67, que les influences séparées des variations de l'alcalinité et de la salinité sont indiscernables, la température étant le facteur majeur de variation.

Afin de mieux contraindre l'influence de chaque paramètre, nous avons calculé, pour chaque approche de calcul de pH, (i) le pourcentage de covariance entre l'enregistrement de B/Ca initial et les différentes reconstructions de paleo-pH, ainsi que (ii) les valeurs de pH obtenues pour le début de l'Holocène, (iii) l'amplitude de la variation de pH ( $\Delta$ pH) enregistrée entre les niveaux présentant le maximum et le minimum de B/Ca (14 et 8.6 ka, respectivement) et enfin (iv) la déviation standard maximale entre les paleo-pH reconstruits suivant les différentes méthodes.

	Partition coefficient $K_D$					
	Foster (2008), decreases with temperature	Tripati et al. (2009), increases with temperature	Constant, calculated from top of nearby core MD 79 255	Constant, adjusted to obtain modern pH at 8.6 ka	Adjusted to obtain modern pH at 8.6 ka, decreases with temperature	Constant, adjusted to obtain modern pH at 8.6 ka
Salinity effect on Mg/Ca	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	<b>No</b>
All parameters constant, at modern values	99.4	99.3	98.9	98.9	99.4	98.9
Temperature only varies	99.4	64.7	90.3	89.5	97.0	84.9
Temperature and salinity vary	93.9	59.5	86.4	91.1	91.7	55.7
Salinity only varies	92.9	39.2	93.0	91.1	83.3	39.8
Salinity and alkalinity vary	98.9	94.9	98.9	98.3	98.3	93.1
All parameters vary	99.5	61.2	89.0	89.3	96.8	72.6
pH value at 8.6 ka	8.20	8.38	8.09	8.18	8.18	8.18
pH amplitude between 14 ka and 8.6 ka	0.07	0.13	0.09	0.10	0.07	0.07
Maximum standard deviation ( $2\sigma$ )	0.023	0.153	0.044	0.043	0.027	0.067

**Table 12 :** Résultats de tests de sensibilité effectués sur les reconstructions de paleo-pH, en fonction du  $K_D$  utilisé et des paramètres utilisés, que l'on fait varier ou que l'on maintient constant (e.g. température, salinité, alcalinité). Dans la partie supérieure du tableau, à l'intersection des lignes et des colonnes qui correspondent à combinaison pour les calculs du pH, sont indiqués les niveaux de covariance, codés entre 0 et 100 (établis sur la base d'une simple corrélation de type linéaire). Les valeurs de pH à 8.6 ka servent de repère pour comparer les niveaux moyens de paleo-pH reconstruits avec les différentes calibrations, de même que l'amplitude de variation moyenne entre 14 et 8.6 ka. Enfin, la déviation standard maximale d'un pH sur une série de tests avec un même  $K_D$  illustre la dispersion des points.

Lorsque tous les paramètres (T, S et ALK) sont maintenus constants, tous les paléo-pH montrent une bonne corrélation avec le signal de B/Ca, quelque soit le  $K_D$  utilisé, et ce malgré la non-linéarité du système. La température, pour les  $K_D$  fixes, et la salinité, pour les  $K_D$  dépendants de la température, sont les deux paramètres qui influent le plus sur les reconstructions de paleo-pH. Les deux plus faibles corrélations sont obtenues lorsque seule la salinité varie, ce qui paraît logique dans le cas du  $K_D$  ajusté fixe et utilisant les salinités erronées, car reconstruites sans correction de l'effet de salinité sur le Mg/Ca (voir

Figure 64). Par contre, il est plus étonnant de constater cet effet avec l'utilisation du  $K_D$  de Tripathi et al. (2009). Néanmoins, on constate que, à température constante, et lorsque l'alcalinité varie également (en fonction de la salinité), cet effet semble compensé, les corrélations atteignant plus de 93% dans ces deux cas, et plus de 98% avec l'ensemble des autres  $K_D$ . Enfin, lorsque tous les paramètres varient, on observe de fortes disparités de covariance suivant les  $K_D$  utilisés, les plus fortes covariances avec le signal initial de B/Ca étant obtenus avec les  $K_D$  qui sont anti-corrélés avec la température (Foster, 2008, et l'un des  $K_D$  ajusté ; covariances de 99.5% et 96.8%, respectivement).

Cette table 12 montre également la variabilité des pH reconstruits. Avec les  $K_D$  ajustés, les pH à 8.6 ka montrent bien évidemment la valeur de pH actuelle, i.e. 8.18. Par contre, l'utilisation des  $K_D$  de Foster (2008), Tripathi et al. (2009) ou du  $K_D$  obtenue à partir de l'analyse du sommet de la carotte proche (MD 79 255), conduit à des valeurs de pH à 8.6 ka très différentes, allant de 8.09 à 8.38. De la même manière, on observe que les amplitudes mesurées changent d'un  $K_D$  à l'autre, de même que la variabilité mesurée pour un même  $K_D$ . Deux cas extrêmes peuvent être soulignés : d'une part le  $K_D$  de Tripathi et al. (2009), qui montre de hautes valeurs de pH (8.38), une forte amplitude de variations (0.13), mais une déviation standard maximale qui excède cette amplitude (0.153) et une faible covariance avec le signal B/Ca (61.2%); et d'autre part le  $K_D$  de Foster, qui donne un pH correspondant au pH actuel (8.20), une amplitude de variation plus réduite (0.07) mais supérieure à la déviation standard maximale (0.023), et une excellente covariance avec le B/Ca (99.5%).

Nous pouvons tirer plusieurs conclusions à la suite de ces tests de sensibilité :

(1) Au niveau du Canal du Mozambique et en utilisant les données de la carotte MD79-257, il apparaît nécessaire d'effectuer une correction d'un biais de la salinité sur le thermomètre Mg/Ca mesuré sur *G. ruber* pour une meilleure reconstruction des paléo-températures, et donc des constantes intervenants dans le calcul du pH. En effet, l'utilisation d'un même  $K_D$  (ajusté, fixe) montre de très fortes disparités en terme de pH reconstruits suivant les reconstructions de paléo-salinités à partir du Mg/Ca et du  $\delta^{18}O$ . Lorsque les valeurs corrigées sont employées, aucune des reconstructions testée avec ce  $K_D$  ici ne présente de covariance inférieure à 89%, tandis que l'utilisation de valeurs Mg/Ca-T non corrigées conduit à un fort biais due à la mésestimation des paléo-salinités;

(2) La calibration du  $K_D$  de Tripathi et al (2009), qui montre une relation positive faible avec la température, se traduit au final par un pH qui est peu dépendant du signal initial de B/Ca, et génère également dans nos tests de sensibilité de fortes dispersions des paléo-pH, dispersions qui sont fréquemment supérieures aux variations de pH attendues lors d'une transition glaciaire-interglaciaire ;

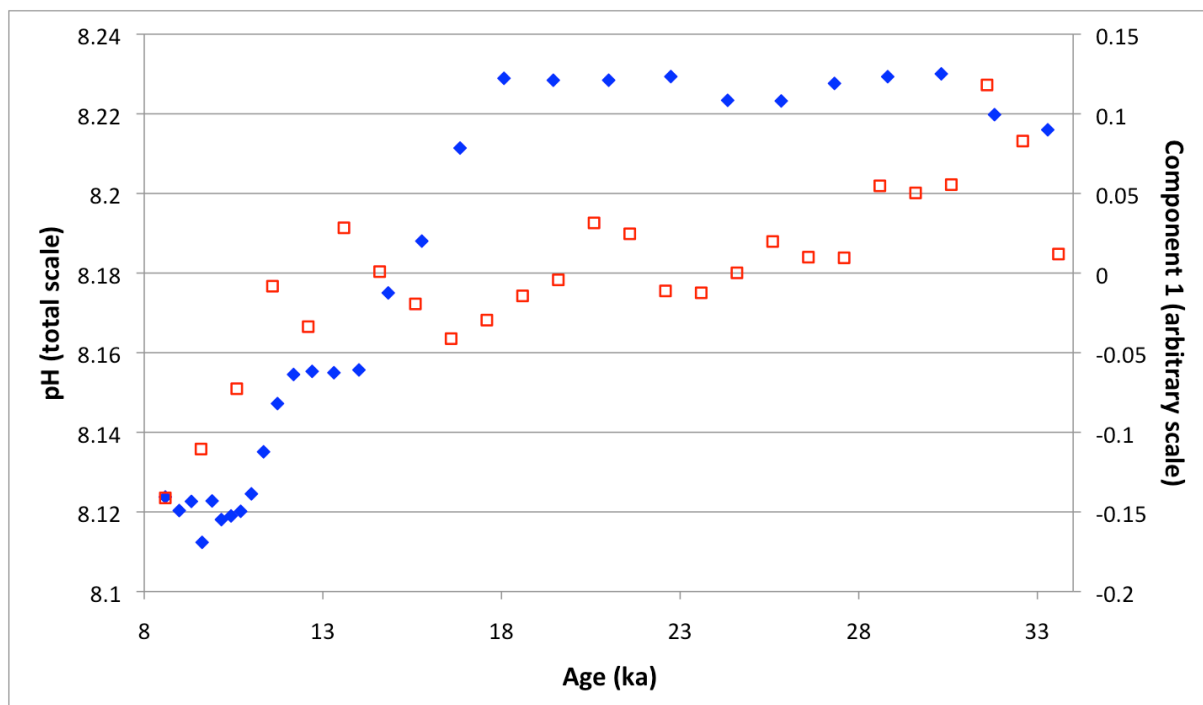
(3) Les calibrations qui montrent une relation inverse entre  $K_D$  et température fournissent les paléo-pH qui sont le plus en accord avec le signal B/Ca (c'est notamment le cas en utilisant la

calibration du  $K_D$  de Foster, 2008). La courbe de paleo-pH reconstruite avec cette calibration présente une similitude quasi-parfaite avec le signal de B/Ca lors de la reconstruction (99.5%), supérieure même à celle obtenue à paramètres constants, et de plus avec une moindre dispersion de données qui permet un rapport signal sur bruit suffisamment grand pour bien contraindre la variation de pH. Néanmoins, il ne s'agit là que d'une comparaison entre paléo-pH reconstruits et signal initial de B/Ca pour identifier les paramètres qui influencent les reconstructions, et rien n'indique que les variations du pH fussent forcément être corrélées au signal initial de B/Ca, d'autant plus qu'il s'agit d'un système non-linéaire.

### 3.5. Paleo-pH et $pCO_2$

Comme nous venons de le voir, le choix des calibrations pour le  $K_D$ , la correction ou non des effets éventuels de la salinité sur le thermomètre Mg/Ca, ou les contraintes (salinité) et les hypothèses (liens avec la salinité) formulées pour estimer l'alcalinité dans le passé sont tous des paramètres qui ont une influence sur la reconstruction finale du pH des eaux de surface à partir du B/Ca mesuré sur *G. ruber* dans la carotte MD79-257. Trop d'incertitudes subsistent aujourd'hui sur la calibration du  $K_D$ , en particulier, pour pouvoir trancher quant à la valeur absolue ou même l'évolution exacte adoptée par le pH au cours de la dernière déglaciation. Néanmoins, il est possible en ayant recours à une Analyse en Composantes Principales, d'extraire la part de variabilité temporelle qui exprime le mieux la variance commune à tous les scénarii que nous avons testés (c'est la composante principale numéro 1, ou CP1). Dans le cas de nos reconstructions à partir du B/Ca, nous avons ainsi utilisé une ACP pour extraire la variance commune aux reconstructions utilisant les différentes calibrations de  $K_D$ . La première composante de l'analyse en composantes principales (CP1) montre une très forte covariance avec les différentes reconstructions de pH, et compte pour 90% de la variance totale.

Nous avons comparé cette courbe CP1, à une courbe de référence, indépendante de la mesure du B/Ca, estimée à partir des données  $pCO_2$  des glaces en faisant l'hypothèse que les eaux de surface au site MD79-257 seraient toujours restées à l'équilibre avec la  $pCO_2$  atmosphérique. Nous sommes partis pour cela des courbes de  $pCO_2$  de Monnin et al. (2001). Comme pour les reconstructions faites à partir du B/Ca, la  $pCO_2$  seule ne suffit pas. Il faut disposer d'une seconde grandeur associée au système des carbonates dans l'eau de mer pour pouvoir estimer le pH. Nous avons utilisé pour cela les reconstructions d'alcalinité obtenues à partir de la salinité. La reconstruction du pH à partir de la  $pCO_2$  ainsi que la première composante de l'ACP sont représentées sur la figure 68.



**Figure 68 :** Evolution supposée du pH en cas d'équilibre océan atmosphère au niveau du site MD79-257 (bleu) et première composante principale des reconstructions de paleo-pH à partir du B/Ca en utilisant plusieurs valeurs de  $K_D$  (rouge).

Nous pouvons observer sur la figure 68 que, comme attendu, l'évolution du pH des eaux de surface, reconstruite à partir de la  $pCO_2$  suit une tendance strictement inverse à la variation de  $pCO_2$  atmosphérique au cours de la déglaciation. Au début de la déglaciation, le pH diminue fortement de  $\sim 8.23$  à  $\sim 8.16$ , puis se stabilise entre  $\sim 14$  et  $\sim 12$  ka, avant de diminuer de nouveau jusqu'à atteindre un niveau stable de  $\sim 8.12$  au début de l'Holocène. Cette amplitude de pH entre dernier maximum glaciaire et Holocène, de l'ordre de 0.11 unités de pH, correspond à l'ordre de grandeur de la variation de pH observée lors des tests présentés dans la section précédente, ainsi qu'à celle évoquée dans la littérature (e.g. Sanyal et al., 1995 ; Hönisch et al., 2005).

Si l'analyse en composante permet de sortir la covariance existant entre plusieurs enregistrements, la normalisation des données lors du calcul effectué par l'ACP se traduit par des valeurs de CP1 que l'on ne peut plus comparer directement aux valeurs de pH de l'eau de surface générées à partir de la  $pCO_2$  atmosphérique. Néanmoins, si les valeurs absolues de CP1 ne peuvent pas être directement comparées, les tendances, elles, peuvent être exploitées pour tenter de discerner comment évolue le pH dans la zone du Canal de Mozambique par rapport à ce qui se passe au niveau de l'atmosphère. Nous constatons ainsi que la  $pCO_2$  atmosphérique, restée stable jusqu'à  $\sim 18$  ka, commence ensuite à croître fortement (pH estimé diminue), tandis que la CP1 reste dans une tendance de décroissance depuis environ 34 ka. Alors que la  $pCO_2$  continue d'augmenter, à partir de 16.5 ka la CP1 montre une augmentation rapide du pH jusqu'à  $\sim 13.5$  ka, cette période correspondant approximativement au début de plateau de la  $pCO_2$  atmosphérique (14 ka). La CP1 semble présenter une valeur particulièrement basse durant le Younger Dryas, à environ 12.7ka, mais cette valeur dépendant essentiellement d'une unique mesure de B/Ca, il est

difficile de conclure quant à la variation de pH à cette période. Néanmoins, à partir de 12 ka, la  $p\text{CO}_2$  (et le pH estimé que nous lui avons associé) décroissent (croissent) rapidement jusqu'à atteindre une valeur stable à l'Holocène (pH = 8.12 à ~10 ka). Cette baisse du pH estimé par la  $p\text{CO}_2$  correspond à une forte diminution de la CP1, et donc également une forte diminution du pH, mais qui semble se terminer 1.5 kyr plus tard à ~8.5ka.

Ainsi, l'évolution du pH reconstruit par la  $p\text{CO}_2$  atmosphérique et les variations relatives du pH des eaux de surface reconstruites par l'ACP (CP1) montrent des évolutions différentes durant la première partie de la déglaciation, la courbe CP1 suggérant une augmentation de pH durant la première partie de la déglaciation, tandis que le pH calculé avec la  $p\text{CO}_2$  ne fait que diminuer. A contrario, durant la fin de la déglaciation, les deux estimations de pH évoluent de la même manière, vers une acidification des eaux de surface. Ces résultats suggèrent que cette zone du Canal de Mozambique n'est pas en équilibre avec l'atmosphère, notamment au début de la déglaciation, et que d'autres phénomènes entrent en jeu dans les variations du pH des eaux de surface. Ainsi, lorsque les problèmes de calibration du  $K_D$  auront été résolus et que le pH sera quantitativement contraint, il sera possible de déterminer précisément le déséquilibre entre océan et atmosphère et donc de comprendre si l'océan a joué plus souvent un rôle de source ou de puits de carbone pour l'atmosphère dans le Canal du Mozambique depuis 34ka.



# **Chapitre V : Reconstruction de la variation de la concentration en ion $\text{CO}_3^{2-}$ des eaux profondes du Pacifique Est tropical au cours des transitions MIS 12/11 et MIS 16/15**

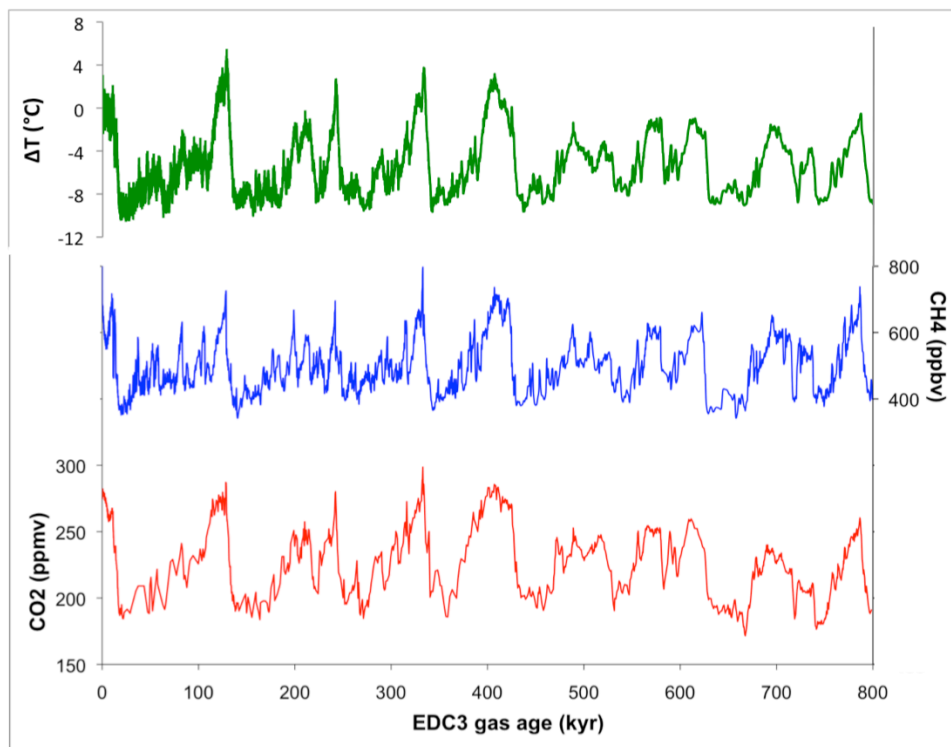
## **Introduction**

Les carottes de sédiment marin ont permis de mettre en évidence la forte variabilité du climat au cours des derniers 800 ka et au-delà. Ainsi, au cours du Pléistocène supérieur, on observe de grands cycles, qualifiés de glaciaires-interglaciaires de par la présence de calottes plus ou moins étendues aux hautes latitudes, avec une cyclicité de l'ordre de 100 000 ans (Hays et al., 1976). Cette variabilité se caractérise par de fortes variations du volume des glaces et de la température, et aussi par de fortes variations des concentrations en gaz à effet de serre dans l'atmosphère, comme l'ont montré les enregistrements des carottes de glace antarctiques (Petit et al., 1999 ; Jouzel et al., 2007 ; Luethi et al., 2008) (Figure 69). Ces grands cycles montrent une très forte corrélation entre volume des calottes de glace et concentration en  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère. Or l'atmosphère est un réservoir de carbone relativement restreint par rapport à l'océan, principal réservoir avec lequel elle peut échanger du carbone aux échelles de temps décennales à millénaires. Ainsi, on suppose que la majorité du carbone relargué dans l'atmosphère au cours des différentes déglaciations provient de l'océan, et notamment de l'océan profond.

De nombreuses études ont porté sur la reconstruction de la variation du contenu en carbone de l'océan profond au cours de ces grandes transitions du Pléistocène supérieur. Mais les proxies étaient le plus



souvent indirects et relativement peu quantitatifs. Ainsi, par exemple, plusieurs de ces études ont-elles porté sur les variations de saturation des eaux de fond (qui dépend de la concentration  $[CO_3^{2-}]$ ) reconstruites à partir du seul pourcentage en  $CaCO_3$  des sédiments (e.g. Farrell and Prell, 1989; Hodell et al., 2001). L'hypothèse à la base de cette approche, est que la teneur en  $CaCO_3$  des carottes sédimentaires dépend essentiellement des processus de dissolution/préservation, et donc de l'état de saturation des eaux de fond. Or, la teneur en  $CaCO_3$  des sédiments ne dépend pas que des changements de la dissolution elle dépend également de la productivité de particules calcaires en surface ainsi que de la dilution par les particules non-carbonatées (e.g. argiles, silice biogène). Quelques études plus récentes ont utilisé des proxies plus quantitatifs et plus directement associés à la saturation des eaux de fond comme le poids des tests de foraminifères, le rapport Mg/Ca des foraminifères benthiques, le rapport Zn/Ca ou encore l'isotopie du bore (e.g. Broecker and Clark, 2001 ; Elderfield et al., 2006 ; Marchitto et al., 2005 ; Hönisch et al., 2008, respectivement), chacun de ces proxies présentant leurs avantages et leurs inconvénients que nous détaillerons dans ce chapitre.



**Figure 69 :** Evolution des concentrations atmosphériques de méthane et de  $CO_2$ , ainsi que différences de température par rapport à la moyenne des derniers 1000 ans (calculées à partir du  $\delta D$ ) au cours des derniers 800 ka, obtenues à EPICA Dome C. Données de  $CO_2$  de Monnin et al. (2001), Petit et al. (1999), Siegenthaler et al. (2005), Luethi et al. (2008) ; données de  $CH_4$  de Louergue et al. (2008) ; données de température de Jouzel et al. (2007).

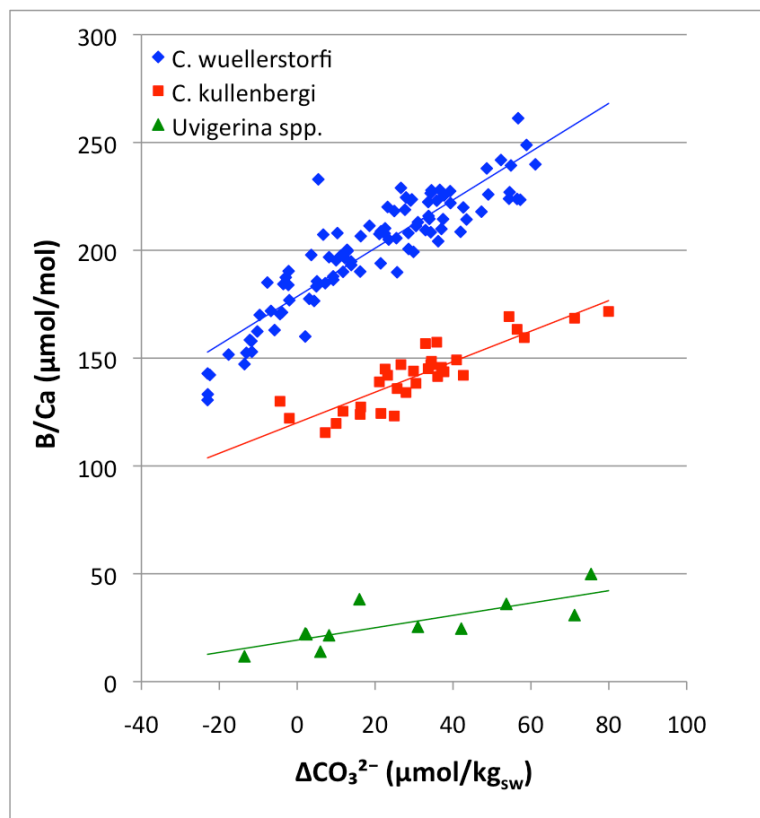
Le rapport B/Ca des foraminifères benthiques représente un proxy idéal pour reconstruire la variation du contenu en carbone des eaux profondes. En effet, ce proxy permet de reconstruire l'état de saturation en ion carbonate des eaux de fond (Yu et Elderfield, 2007) et donc d'en dériver directement la concentration

en ion carbonate (Yu et al., 2010 ; Raitsch et al., 2011). Or, par exemple, une émission intense de carbone de l'océan vers l'atmosphère va perturber les équilibres chimiques régissant la spéciation du carbone dans l'océan, et donc modifier notamment les concentrations de  $\text{CO}_3^{2-}$ . L'espèce *C. wuellerstorfi* (Figure 70) est idéale pour ce type de reconstruction, en raison de sa relative forte teneur en B/Ca (de 140 à 250  $\mu\text{mol/mol}$ ), de sa forte sensibilité aux variations de saturation des eaux de fond comparativement aux espèces *Cibicides kullenbergi* ou *Uvigerina perégrina* (Yu et al., 2007) (Figure 71). De plus elle est épibenthique et son rapport B/Ca ne sera donc pas influencé par la concentration en ion carbonate des eaux interstitielles.



**Figure 70 :** Photos d'un test de foraminifère benthique de l'espèce *Cibicides wuellerstorfi*. Disponible à : <http://www.foraminifera.eu/cibicides.php>

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à reconstruire l'évolution de la concentration en ion carbonate dans l'océan pacifique profond au cours de deux déglaciations, les transitions entre les stades isotopiques marins MIS 12/11 et MIS 16/15. Entre 400 et 800 ka, les variations de la  $\text{pCO}_2$  atmosphérique durant les déglaciations était de l'ordre de 80 ppm, tandis que pour les transitions plus récentes (0-400 ka) cette variation était de 100 ppm (Figure 69). Nous avons donc choisi d'étudier deux transitions qui sont chacune typique de ces deux périodes : transition MIS 16/15, associée à un changement de 80ppm de la  $\text{pCO}_2$  atmosphérique, et la transition MIS 12/11, qui est la première du Pleistocène supérieur à montrer une variation  $\text{pCO}_2$  de 100 ppm. L'objectif de cette étude est de mettre en évidence les variations de la concentration en ion carbonate au cours de ces deux transitions, ainsi que les différences entre les deux transitions qui seraient à même d'expliquer la différence de variation de  $\text{pCO}_2$  observée.



**Figure 71 :** Rapport B/Ca en fonction de la saturation en ion carbonate vis-à-vis de la calcite,  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ , pour les deux espèces de foraminifères *C. wuellerstorfi*, *C. kullenbergi* et pour les espèces regroupées sous *Uvigerina spp.*. Les droites sont les régressions linéaires des données. Modifié d'après Yu et Elderfield (2007).

Pour mener à bien ce genre d'étude, les sédiments déposés dans l'océan Pacifique constituaient une cible privilégiée. En effet, l'Océan Pacifique profond n'est que peu impacté par les variations de circulation océanique au cours des déglaciations. Contrairement à l'Océan Atlantique, par exemple, où les changements glaciaires/interglaciaires s'accompagnent d'importantes variations dans l'importance relative et la composition de plusieurs masses d'eaux très contrastées (e.g. North Atlantic Deep Water, Antarctique Bottom Water), l'Océan Pacifique profond est plus représentatif des changements de composition chimique à grande échelle de l'océan mondial.

Ce chapitre est présenté en anglais, et rédigé sous forme de publication scientifique qui sera soumise très rapidement à une revue internationale

# Deep Tropical Pacific carbonate preservation changes over glacial-interglacial transitions MIS 12/11 and MIS 16/15

## 1. Introduction

Analysis of air trapped in ice cores through the last 800,000 years showed the importance of greenhouse gases such as CO<sub>2</sub> for the regulation of climate on glacial/interglacial (G/IG) time scales (Lüthi et al., 2008). These data clearly showed that orbitally-driven insolation changes alone cannot explain G/IG changes and that the carbon cycle is a key element at a deglaciation timescale. The ocean is the largest reservoir that can rapidly exchange carbon with the atmosphere. It is believed to play a major role in G/IG climatic changes. The pelagic deep-sea carbonates can potentially buffer ocean pH changes through the dissolution or preservation of carbonates on the sea floor. This effect counteracts or amplifies the changes in the ocean carbon budget. Changes in ocean pH and dissolved carbonate speciation provide a mechanism to maintain a balance between inputs of dissolved carbonate species to the ocean and their removal through the burial of sediments (the so-called *carbonate compensation*). Several paleoceanographers have tried to evaluate the role of the ocean carbonates on carbon atmospheric composition for the G/IG transitions of the late Pleistocene (e.g. Sigman et al. 2010, 2000 for reviews). However, most of these studies are only qualitative, and we still need to better understand and to quantify the ocean carbon chemistry variations involved in the G/IG changes.

Several studies focused on the calcium carbonate content (%CaCO<sub>3</sub>) of the deep-sea sediments to determine past changes in the dissolution at the seafloor, which is highly related to the carbonate saturation state of deep waters (i.e. Farrell and Prell, 1989; Hodell et al., 2001). However, this proxy is not an unambiguous proxy of dissolution/preservation since it also depends (1) on the surface productivity, as well as (2) on dilution by non-carbonate material, which may both vary during G/IG transitions. Other proxies have been developed to reconstruct the dissolution/preservation signal of deep-sea pelagic carbonates, such as: (i) the foraminifer fragmentation (Berger et al., 1979; Le and Shackleton, 1992), (ii) the relative amount of the coarse fraction (Berger et al., 1982; Peterson and Prell, 1985, Wu et al., 1990; Bassinot et al., 1994); (iii) the size-normalized, foraminifer shell weight (Lohmann, 1995; Broecker and Clark, 2001, 2002), (iv), and the foraminifer calcite crystallinity (Bonneau et al., 1980; Bassinot et al., 2004; Nouet and Bassinot, 2007). However, if all these proxies are indeed strongly affected by carbonate dissolution, they are also affected by other mechanisms that can potentially bias past dissolution/preservation reconstructions. For instance, (i) the initial planktonic foraminifer shell weights may depend on surface ocean [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] (Barker and Elderfield, 2002), (ii) foraminifer fragmentation may

depend upon the initial composition of assemblages, and (iii) the % coarse fraction may be affected by surface productivity, dilution by fine, non-carbonate material or the winnowing at the sea bottom.

The isotopic composition of boron ( $\delta^{11}\text{B}$ ) included into the  $\text{CaCO}_3$  produced by marine organisms has proved to be a reliable proxy of seawater pH and hence carbonate ion. It has been used with success with coral aragonite (Vengosh et al., 1991; Hemming and Hanson, 1992) and could be used for foraminifer calcite as well (Hönisch et al., 2008; Yu et al., 2010; Rae et al., 2011). However, the still relatively large amount of calcite required for  $\delta^{11}\text{B}$  analyzes makes it difficult to apply this approach for the reconstruction of deep-water chemistry due to the scarcity of benthic foraminifers.

More recently, proxies based on trace element composition of foraminifer shells have been scrutinized for paleo-  $\text{CO}_3^{2-}$  reconstructions. It has been suggested, for instance, that the Mg/Ca of benthic foraminifers depends strongly upon bottom water  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  (Elderfield et al., 2006; Yu and Elderfield, 2008). However, it is hard to deconvolve this effect from the temperature effect on Mg/Ca. Marchitto et al. (2005) used the Zn/Ca ratio of the benthic species *Cibicides wuellerstorfi* picked from deep-sea sediments to reconstruct the saturation state of bottom seawater at three Pacific sites. However, this proxy presents two disadvantages: (i) the potential Mn-Ca-carbonate overgrowths can contaminate the calcite with Zn, hence preventing the use of the Zn/calcite proxy in case of high Mn/Ca, and (ii) the Zn/Ca relationship to bottom carbonate saturation is limited to the -20 to 20  $\mu\text{mol/kg}$  range of  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ , thus making it difficult or even impossible to apply this proxy for the reconstruction of shallow Pacific and/or Atlantic bottom water  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ .

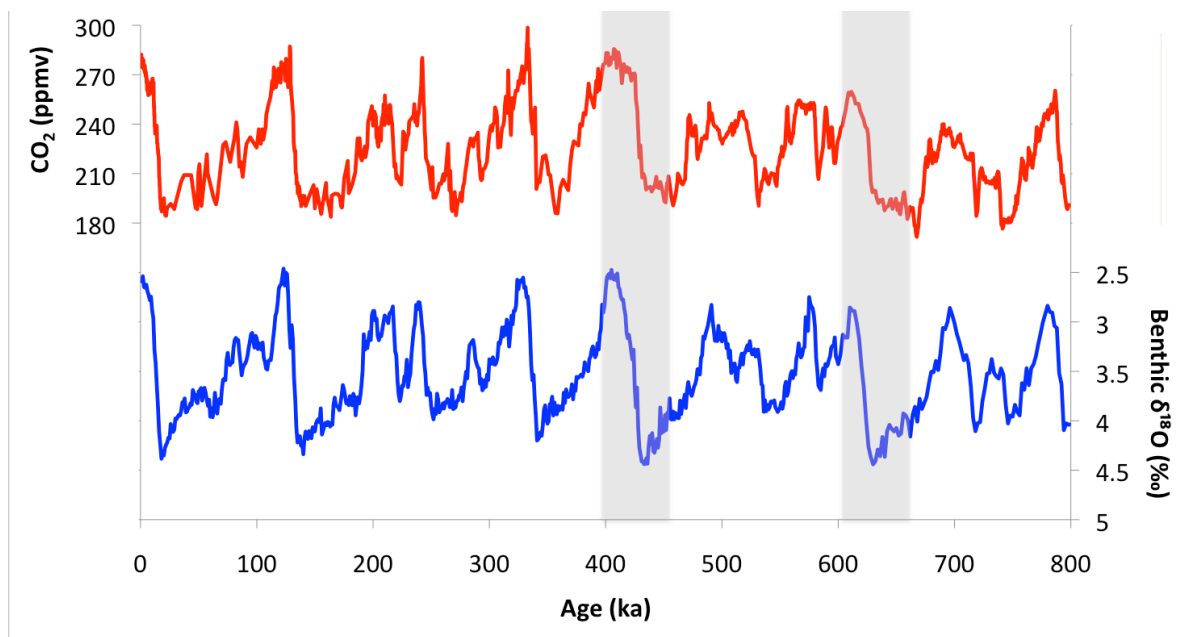
More recently, Yu and Elderfield (2007) have shown that the B/Ca of benthic foraminifers reflects the carbonate saturation state of deep water ( $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ ). The precise measurement of B/Ca by ICP-MS requires only a small amount of calcite (150 to 200  $\mu\text{g}$ ). Despite the difficulties linked to boron analysis (Yu et al., 2005), B/Ca has proved to be a reliable tool to reconstruct bottom water saturation state, with no dependency on the surface fluxes and no contamination from secondary calcite overgrowth. The empirical relationship between carbonate saturation and B/Ca ratio of the benthic species *C. wuellerstorfi*, the most sensitive species to saturation changes and with the highest B/Ca ratio of the investigated species, can be expressed as (Yu and Elderfield, 2007):

$$\text{B/Ca} = 1.14 \Delta\text{CO}_3^{2-} + 177.1 \quad (1)$$

Furthermore *C. wuellerstorfi* is an epibenthic species and will therefore reflect the bottom water carbonate saturation without being influenced by the pore water chemistry. Since the seminal work of Yu and Elderfield (2007), the B/Ca of *C. wuellerstorfi* has been used in two recent studies to reconstruct past variations of the carbonate saturation state of deep-waters since the last glaciation (Yu et al., 2010; Raitsch et al., 2011) and it has also been used to reconstruct glacial-interglacial, bottom water  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$

changes over the last 800 kyr, but with an average time-resolution of only about ~ 15 kyr (Rickaby et al., 2010).

Here, we present a high resolution *C. wuellerstorfi* B/Ca record from the equatorial Pacific core ODP 849 for the transitions between marine isotopic stages 12 and 11 (MIS 12/11) and between MIS 16/15. The G/IG transition MIS 12/11, also known as termination V, is interesting because, as shown by Antarctic ice records, it is the first of recent Pleistocene G/IG transitions to present a high-amplitude, G/IG pCO<sub>2</sub> variation of ~100 ppm, typical of the recent deglaciations (Lüthi et al., 2008; Figure 72). Moreover, this transition is considered by several paleoceanographers as an analogue to termination I (TI; the last deglaciation), which was recently analyzed by Yu et al. (2010) using the B/Ca proxy. We decided to compare the MIS 12/11 transition to the MIS 16/15 transition, which is more representative of the deglaciations occurring from 450 to 800 ka, and characterized by an atmospheric pCO<sub>2</sub> change with a lower amplitude (i.e. a ~80 ppm change across MIS16/15).



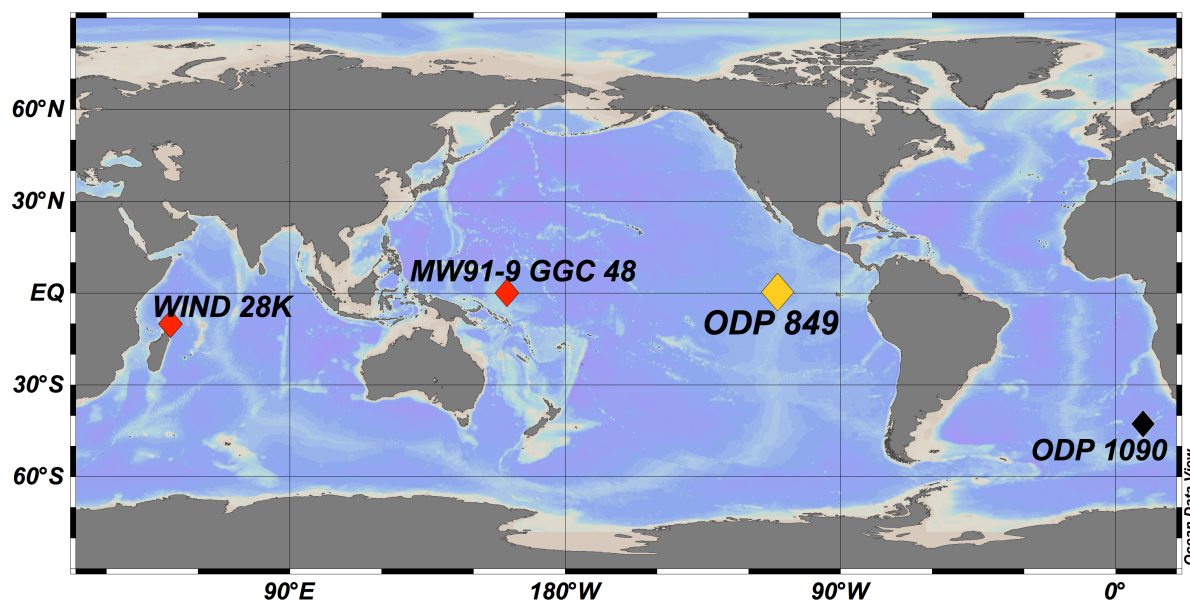
**Figure 72 :** Composite concentration of CO<sub>2</sub> for the upper Pleistocene record in Vostok and Epica Dome C ice cores (Lüthi et al., 2008) (upper curve, red) and benthic oxygen isotopic composition from the LR04 benthic stack (Lisiecki and Raymo, 2005) (lower curve, blue). Light, vertical gray bars are centered on the MIS 12/11 and MIS 16/15 transitions, respectively.

Following the strategy from Yu and coworkers (2010), we will compare our B/Ca record to the benthic foraminifer  $\delta^{13}\text{C}$  record. In addition, we will also compare our B/Ca data to four carbonate proxies, namely: the percentage of calcium carbonate, the percentage of coarse fraction, shell fragmentation and foraminiferal shell weight. This comparison will make it possible to better understand to which extent the B/Ca signal is coherent with these well-known proxies, that have been used for many years to derive past history of deep-sea water saturation changes.

Our comprehensive dataset will make it possible: 1/to derive some new insights into differences and similarities provided by different proxies on changes in deep-water saturation; 2/ to quantify Pacific bottom  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  changes and highlight similarities and differences of deep-sea carbonate chemistry evolution across two mid-Pleistocene G/IG transitions characterized by different amplitudes in atmospheric  $\text{pCO}_2$  changes; 3/ to compare the deep-sea chemistry evolution at these transitions to that from the last deglaciation, recently studied by Yu et al (2010) using the same approach.

## 2. Material and methods

### 2.1. Oceanographic settings and presentation of ODP 849 site

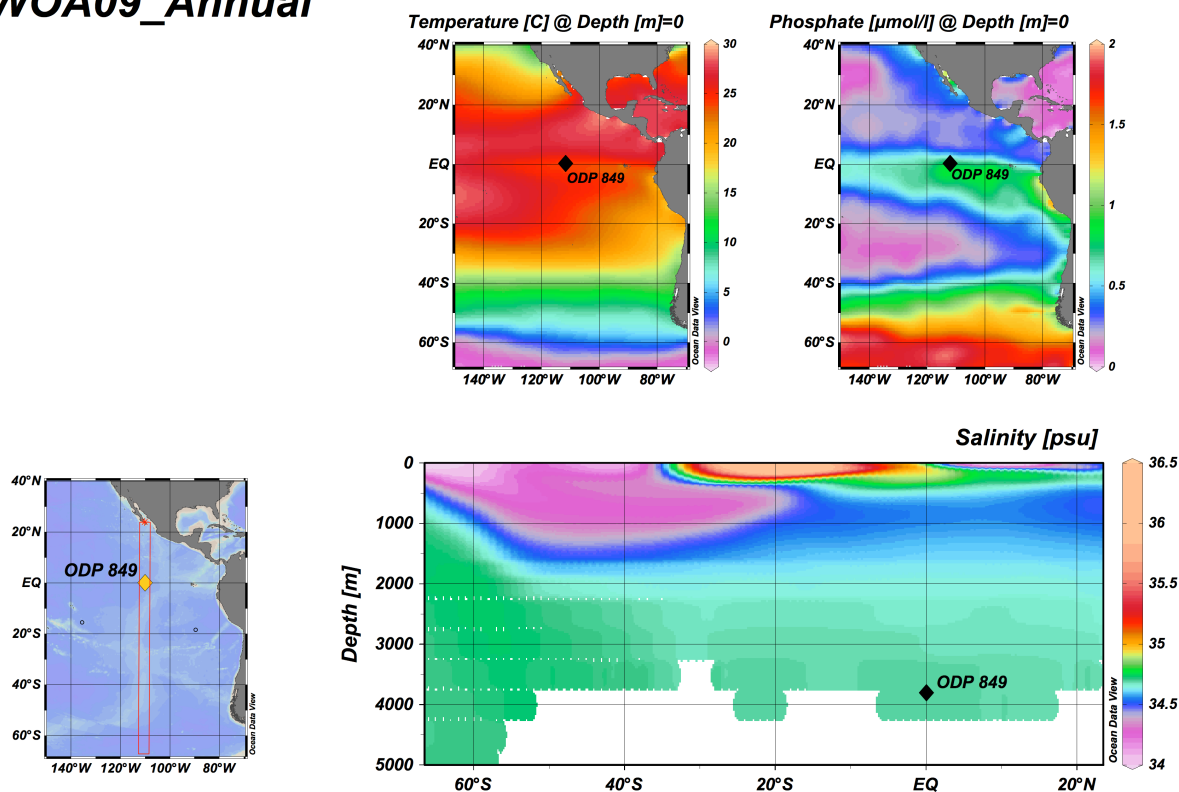


**Figure 73 :** Locations of cores discussed in this study

Core ODP 849 is situated in the eastern deep tropical Pacific, at a water depth of 3839m (Figure 73). This 343 m thick sedimentary section covers from 3ka to up to 11Ma and was built from successive, 10m-long hydraulic piston cores recovered at four holes, and spliced to obtain a continuous record. The splicing of the cores was made on-board using magnetic susceptibility, colorimetry and density (GRAPE: Gamma Ray Attenuation Porosity Evaluator) measurements (Leg 138, Initial Report Proceeding of the ODP, 1991). A biostratigraphic age model was developed during the cruise based on microfaunal changes. Mix et al. (1995) proposed another age model for the last 5Ma based on oxygen isotopic measurements of benthic

foraminifera and its tuning to orbital forcing functions. This age model shows a mean sedimentation rate of  $\sim 2.9$  cm/kyr for the last 800kyr. The benthic isotope stratigraphy made it possible to identify the two transitions MIS 16/15 and MIS 12/11.

## WOA09\_Annual



**Figure 74 :** Sea surface temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) and phosphate concentration ( $\mu\text{mol}/\text{kg}$ ) in the area of Site ODP 849, and salinity ( $\text{‰}$ ) along a North-South east Pacific transect. Red line indicates the section investigated, black diamonds indicate the depth and position of Site ODP 849. Data are from World Ocean Atlas 2009 (Boyer et al., 2009).

Site ODP 849 is bathed by the Antarctic bottom water, and is situated slightly south-west to the equatorial east Pacific upwelling (Figure 74). According to the GLODAP dataset (Key et al., 2004), the bottom water temperature is  $\sim 1.5^{\circ}\text{C}$ , with a salinity of  $\sim 34.7$ . We combined alkalinity ( $2435 \mu\text{mol}/\text{kg}$ ) and pre-industrial values of dissolved inorganic carbon (DIC,  $2335 \mu\text{mol}/\text{kg}$ ) to calculate bottom water carbonate ion concentration and the actual carbonate saturation state ( $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ ) at this site. Results show a modern, bottom water  $[\text{CO}_3^{2-}]$  of  $\sim 80 \mu\text{mol}/\text{kg}$ , which corresponds to a  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  of  $-10 \mu\text{mol}/\text{kg}$ , which is in good agreement with the relatively poor preservation of the pelagic carbonate material noticed on-board, as expected for a deep-sea Pacific core.



## 2.2. Oxygen and carbon isotope measurements

Oxygen isotopic and carbon isotopic ratios were obtained on 1 to 4 shells of the benthic species *Cibicidoides spp.* Shells were ultrasonically cleaned in a methanol bath to remove clays and other impurities. They were roasted under vacuum at 380°C during 45 min to eliminate organic matter. Samples were analyzed with an IsoPrime mass spectrometer. All results are expressed as  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  in ‰ versus V-PDB with respect to NBS 19 and NBS 18 standards. The analytical reproducibility as determined from replicate measurements of a carbonate standard is  $\pm 0.09\text{‰}$  and  $\pm 0.1\text{‰}$  ( $2\sigma$ ), and the mean standard deviation of replicate analyses performed on several foraminifer samples is  $0.11\text{‰}$  and  $0.13\text{‰}$  ( $2\sigma$ ) for oxygen and carbon isotopic compositions, respectively.

## 2.3. The B/Ca ratio of benthic foraminifer shells

Approximately 3 to 10 individuals (typically  $>150\mu\text{g}$  of calcium carbonate) of *C. wuellerstorfi* were handpicked from the  $>150\ \mu\text{m}$  size-fraction, and weighed using a precision microbalance. The main difficulties at the ODP Site 849 are the relatively poor abundance of this benthic species, and the greater morphological similarity between *C. wuellerstorfi* and *C. kullenbergi* (*C. mundulus*) than in previously studied cores (Rae et al., 2011). Hence, we selected only the *sensu stricto* morphotypes of *C. wuellerstorfi*. Because of the paucity of this morphotype, we had to combine several, 1cm-thick adjacent samples over some intervals in order to get the necessary amount of material for B/Ca analyses. This is particularly the case for MIS 12/11, hence explaining the lower temporal resolution we achieved over this transition. The standard deviations on the depths retained after combining adjacent samples for B/Ca measurements represent 3.3 cm and 2.6 cm for MIS 12/11 and MIS 16/15, respectively.

The cleaning protocol of foraminifer shells for B/Ca analyses was derived from the Mg/Ca-cleaning method of Barker et al. (2003). The *C. wuellerstorfi* shells were gently crushed in order to open the chambers and allow any chamber fill to be removed during the following cleaning steps. After crushing, clays were removed by successive Milli-Q water and ethanol ultrasonic washes, and an oxidative step ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 100°C) was applied in order to remove organic matter. Finally, a leaching with a dilute nitric acid (0.001 M  $\text{HNO}_3$ ), was performed to remove any contaminants that may have been adsorbed onto the shells. Prior to analysis, samples were dissolved in 250  $\mu\text{L}$  of 0.1M  $\text{HNO}_3$  acid.

An aliquot of each sample solution was diluted and measured using an inductively coupled plasma – atomic emission spectrometer (ICP-AES), to determine its calcium concentration. Based on this measurement, the calcium concentration of each sample was adjusted to 100 ppm by dilution, and the sample was run on a Xseries<sup>II</sup> (Thermo Analytical) inductively coupled plasma – quadrupole mass spectrometer (ICP-QMS). Setting the Ca concentration of calibration solutions and samples to 100 ppm makes it possible to overcome matrix effects while determining trace elements (Bourdin et al., 2011; Harding et al., 2006) or more specifically B/Ca and Mg/Ca ratios (de Villiers et al., 2002; Yu et al., 2005). During the final run, the B/Ca were estimated using an intensity ratio calibration method (de Villiers et al., 2002).

In order to reduce the boron background level and the memory effect, a mini cyclonic quartz chamber with an inner tube and a Teflon nebulizer were used. Prior to analysis, we performed a cone-conditioning step following the procedure described by Yu et al. (2005). In addition to analyzing a reference calibration solution during the run, we also measured the B/Ca ratio of a coral powder reference material (J Cp-1; Okai et al., 2002, 2004) every five samples and that of a giant clam powder material (J Ct-1; Okai et al., 2004) every ten samples as previously described by Bourdin et al. (2011). These reference points showed that the drift along a typical analytical session (~6 hrs) was less than 5% for boron and 1% for magnesium. Moreover, a blank was analyzed before each sample to monitor the potential influence of the memory effect. The standard reproducibility, based on ~100 replicate measurements of the giant clam powder material J Ct-1 (Okai et al., 2004), is 3.5% ( $2\sigma$ ) for B/Ca measurements and 1.5% ( $2\sigma$ ) for Mg/Ca measurements with mean values of 197  $\mu\text{mol/mol}$  and 1.28 mmol/mol, respectively. The simultaneous measurement of the J Ct-1 material (~5 times per day of analysis) makes it possible to scale the results of different days analysis to a J Ct-1 value of 189.8  $\mu\text{mol/mol}$ .

## **2.4. Sedimentological proxies of dissolution**

### **2.4.1. Percentage of calcium carbonate**

The relative weight percentage of  $\text{CaCO}_3$  in 50 ODP 849 samples was estimated using a carbonate-bomb calcimeter. For this purpose, 100mg of dried bulk sediment was ground and reacted with HCl 6N acid in a 22.4  $\text{cm}^3$  reaction-chamber equipped with a manometer. The pressure generated by the  $\text{CO}_2$  outgassing was measured to obtain the  $\text{CaCO}_3$  concentration in the sediment with a precision of  $\pm 2\%$  ( $2\sigma$ ). Pure calcite was measured every five samples to correct for potential drifts associated to changes in room temperature or ambient pressure. The use of the calcimeter gives a smoother record than the percentage of  $\text{CaCO}_3$  obtained through GRAPE (Gamma Ray Attenuation Porosity Evaluator) measurements (Mayer, 1991; Leg 138, Initial Report Proceeding of the ODP, 1991)

### **2.4.2. Fragmentation of foraminiferal shells and percentage of coarse fraction**

Bulk samples were dried (24h at 50°C), weighted and gently wet-sieved with a paintbrush on a 150 $\mu\text{m}$  mesh-sieve in order to retrieve foraminifer shells and avoid any mechanical fragmentation that could bias the sedimentological dissolution proxies. The percentage of the coarse fraction (>150 $\mu\text{m}$ ) was calculated as the ratio between the dry mass of particles over 150  $\mu\text{m}$  and the initial dry mass of the bulk sediment sample:

$$\text{Fraction } >150 \mu\text{m} (\%) = 100 * (M_{>150\mu\text{m}} / M_{\text{total sediment}}) \quad (3)$$

As far as foraminifer fragmentation is concerned, a minimum of 300 particles was counted under a binocular for each sample in the >150  $\mu\text{m}$  size-fraction in order to achieve a good statistical

representativeness. For some samples, up to 10 replicates were counted to evaluate the repeatability of this technique, leading to a mean uncertainty of  $\pm 5\%$  ( $2\sigma$ ).

The percentage of foraminifer fragmentation is computed as follow:

$$\text{Fragmentation (\%)} = 100 * (\text{foraminifer fragments} / (\text{fragments} + \text{whole shells})) \quad (3)$$

Such as proxy gives a “dissolution” index, for which high values indicate a high level of fragmentation and, therefore, a strong carbonate dissolution at the seafloor. In the present study, this proxy will be plotted with a reversed Y-axis, in order to mimic variations in the other proxies (which are carbonate “preservation” proxies).

### **2.4.3 Foraminifer shell weights**

The post-deposition loss of carbonate through dissolution was shown to affect the size-normalized weight of foraminifers shells (Lohmann et al., 1995). For ODP 849 samples, we used the planktic species *Neogloboquadrina dutertrei*, which is abundant all along the two studied transitions. For each sample, about ~25 individual shells were handpicked under a binocular in the narrow size fraction 355-400  $\mu\text{m}$ . They were weighed using a precision balance to determine the mean weight of each individual. Multiple replicates performed on several samples provided a mean uncertainty of  $\pm 5\%$  ( $2\sigma$ ) on the individual foraminifer weight estimation.

## 3. Results

### 3.1. Oxygen and carbon isotopes

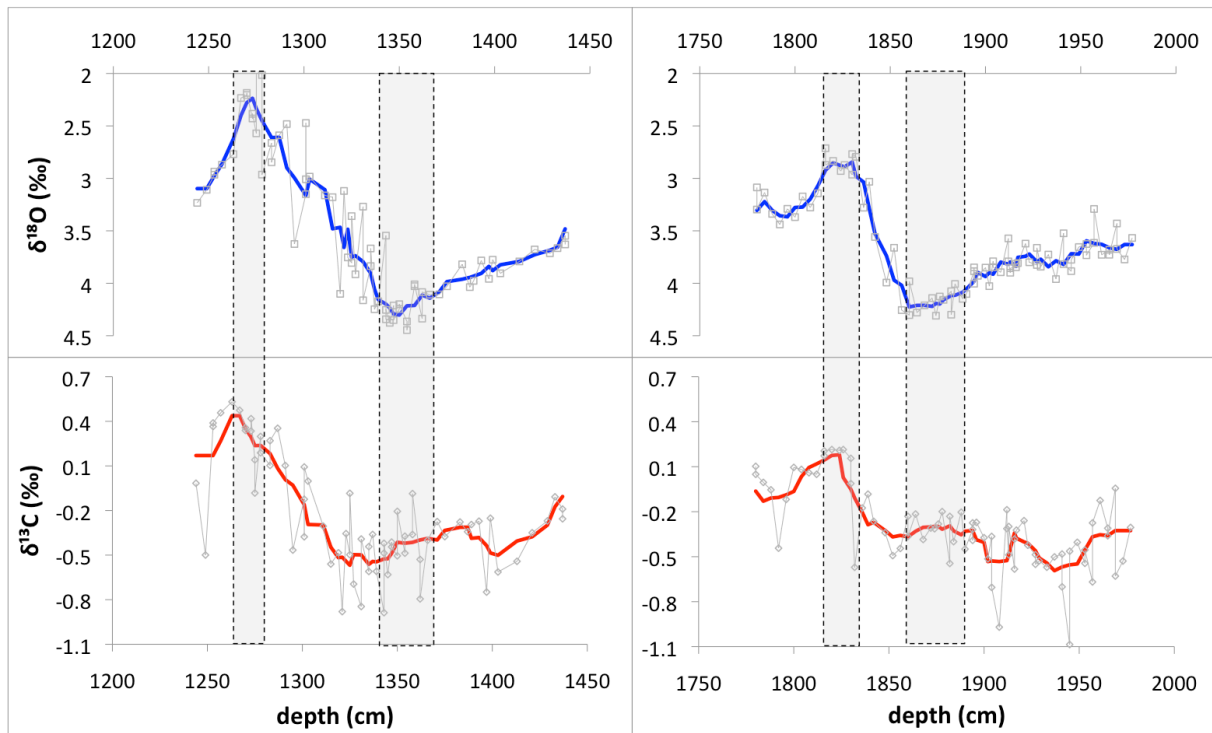
In the MIS 12/11 transition, oxygen isotopic records of the benthic species *Cibicides spp.* and *Uvigerina spp.* and on the planktonic species *Neogloboquadrina dutertrei* have shown an anomalous interval between 1349 to 1369 cm, characterized by high-amplitude, erratic changes. This interval did not show up on the lower resolution isotopic stratigraphy established by Mix et al. (1995). This depth interval corresponds to the limit between two sections from adjacent holes spliced together to construct the composite sedimentary column. Looking more carefully at the high-resolution GRAPE and color reflectance data used on board ODP Leg 138 we could establish a better composite record by suppressing the disturbed part on the top of the deeper section. Hence, we decided to suppress the depth interval 1349-1369 cm (composite depth), and to correct the composite depth by subtracting 20 cm downcore.

For the transition 16/15, we examined also precisely the transition between two sections. High-resolution B/Ca results show a ~6 cm shift between the B/Ca variations of the two sections, where they overlap each other (from 1873 to 1916 cm, 15 points per section). This shift is also seen using on-board high resolution measurements of density and colorimetry, hence, we decided to correct the composite depth scale by subtracting these 6 cm from the section situated below 1873 cm to obtain a better overlap between the two sections.

Because we measured B/Ca on the epibenthic species *C. wuellerstorfi*, we present here the *Cibicoides spp.*  $\delta^{18}\text{O}$  record. The oxygen and carbon isotopic composition of this benthic species are displayed versus depth on figure 75. In both transitions,  $\delta^{18}\text{O}$  reaches nearly identical values at peak glacials, with values of 4.2‰ and 4.3‰ for transitions MIS 16 and MIS 12, respectively. At the onset of the deglaciations,  $\delta^{18}\text{O}$  decreases rapidly and reaches minimum values of 2.8‰ and 2.3‰ at peak interglacial MIS15 and MIS11, respectively. Thus, the amplitude of  $\delta^{18}\text{O}$  deglaciation signal is only 1.4‰ across the MIS16/15 transition, whereas it reaches 2‰ across MIS12/11.

During the glacials,  $\delta^{13}\text{C}$  shows little variations. During MIS 16,  $\delta^{13}\text{C}$  shows a minimum of -0.5 ‰ at 1940 cm; before increasing slowly to -0.3‰ and reach a second minimum of -0.5‰ at ~1850 cm. This second minimum marks the beginning of the deglaciation increase in  $\delta^{13}\text{C}$ , which reaches its highest value (0.2‰) during MIS 15, at 1815 cm. During MIS 12,  $\delta^{13}\text{C}$  also presents two minimum values of -0.6 and -0.5 ‰ at 1410 and 1320 cm, respectively. This second minimum also marks the beginning of deglaciation increase in  $\delta^{13}\text{C}$ , reaching 0.5 ‰ at 1260 cm.

For both G/IG transitions, we used the period of heaviest/minimum  $\delta^{18}\text{O}$  values as stratigraphic references for the full glacial and interglacial, respectively. These periods are indicated by light grey dashed rectangles on figure 75. Considering these stratigraphic references, the amplitude of the G/IG  $\delta^{13}\text{C}$  change appears to be 0.5‰ for MIS16/15 and 0.8‰ for MIS12/11. During the two deglaciations, the  $\delta^{18}\text{O}$  change leads the  $\delta^{13}\text{C}$  change, with relatively stables  $\delta^{13}\text{C}$  values during the first part of the deglaciation before  $\delta^{13}\text{C}$  increase in its second part.

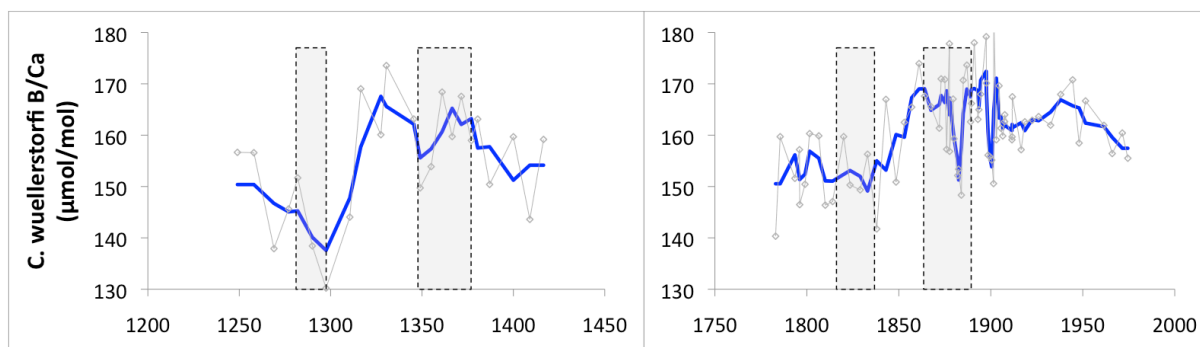


**Figure 75 :** Oxygen isotopic composition  $\delta^{18}\text{O}$  and carbon isotopic composition  $\delta^{13}\text{C}$  of the benthic species *Cibicidoides spp.* over the transitions MIS 16/15 (right panels) and MIS 12/11 (left panels). The depth-scale is the corrected composite depth (see text for details). Light gray symbols represent the data, whereas solid lines (blue and red) are three-point moving average curves. Light gray vertical dashed rectangles indicate the glacial maximum and interglacial periods, based on  $\delta^{18}\text{O}$  record

### 3.2. B/Ca results

The B/Ca ratios obtained on the epibenthic species *C. wuellerstorfi* across transitions MIS16/15 and MIS12/11 are shown on figure 76. Following Yu and Elderfield (2007) and Yu et al. (2010), B/Ca of *C. wuellerstorfi* is proportional to the  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  (and thus the  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ) of bottom water.

Across transition MIS16/15, the B/Ca record suggests that bottom water  $[\text{CO}_3^{2-}]$  was higher during the glacial than the interglacial. Two clear peaks are observed at 1895 cm and the second is centered at  $\sim 1865$  cm, after which B/Ca drops to a minimum of  $\sim 150 \mu\text{mol/mol}$ , before increasing slightly during the interglacial. Across transition 12/11, B/Ca shows also higher values during the glacial than the interglacial and two B/Ca peaks ( $\sim 165 \mu\text{mol/mol}$ ) at  $\sim 1335$  cm and 1370 cm, and a major B/Ca decrease between 1300 cm and 1330 cm.



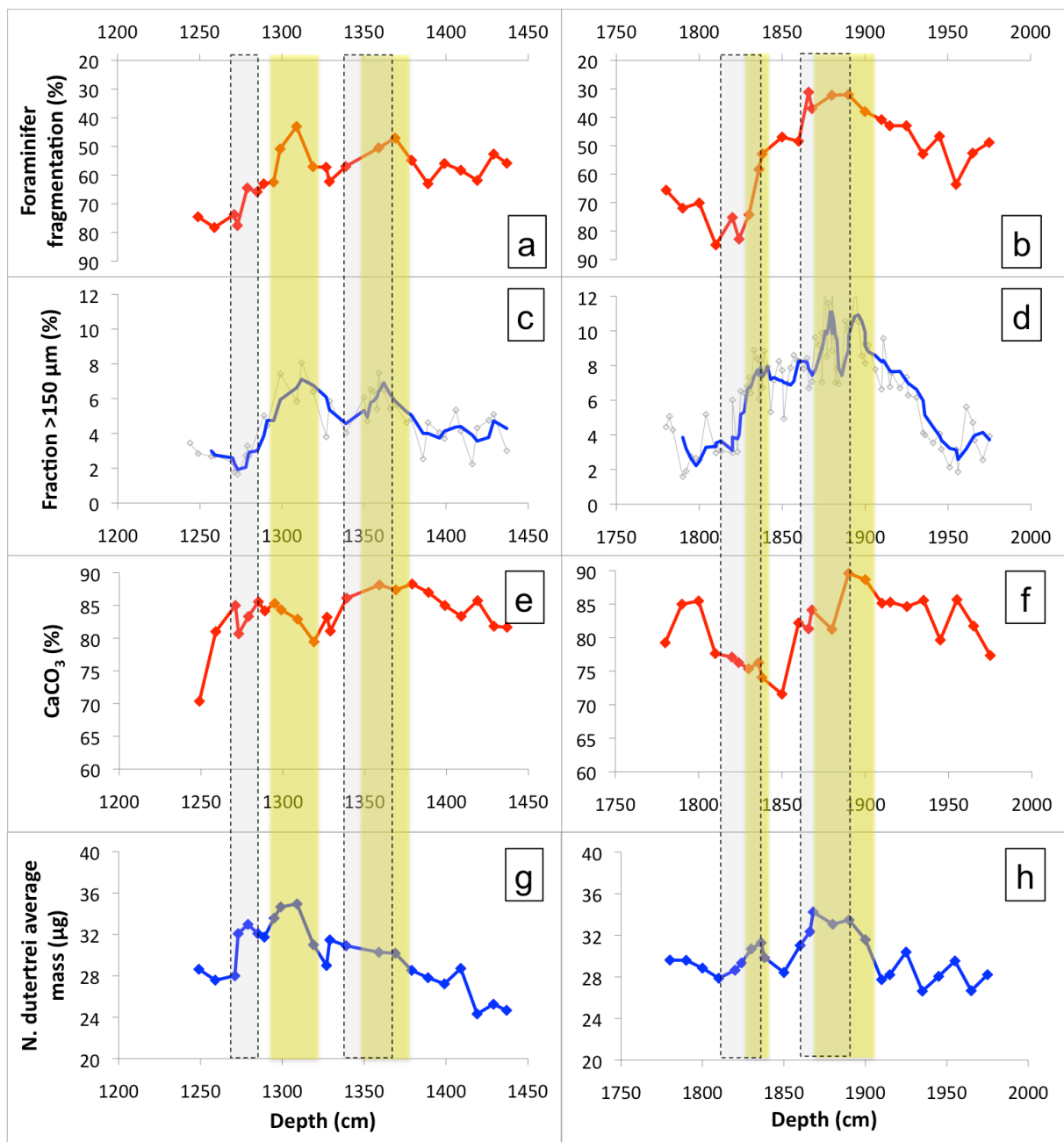
**Figure 76 :** B/Ca ( $\mu\text{mol/mol}$ ) of the species *C. wuellerstorfi*, in  $\mu\text{mol/mol}$ , over the two transitions MIS 16/15 (right hand side, 70 data points) and MIS 12/11 (left hand-side, 23 data points). Light gray symbols and lines represent the measured data, whereas the blue solid lines represent the three-point moving average curves. Light gray Vertical dashed rectangles indicate the  $\delta^{18}\text{O}$  stratigraphic control of the maximum glacial and interglacial periods (See figure 75 for explanation).

### 3.3. Results for the qualitative preservation/dissolution proxies

The changes in foraminifer fragmentation, %150 $\mu\text{m}$ , %CaCO<sub>3</sub> and size-normalized weight of *N. dutertrei* are reported on figure 77. Foraminifer fragmentation has often been considered as a rather good proxy of carbonate preservation/dissolution (Thunell, 1976). At ODP Site 849, as can be readily seen from figure 77, the foraminifer fragmentation record clearly shares the strongest, common features with the %150 $\mu\text{m}$  record (obtained at higher resolution), confirming that grain size of deep-sea pelagic carbonate sediments seems to be chiefly controlled by preservation/dissolution of foraminifer shells at that location (i.e. Bassinot, 1993; Bassinot et al., 1994).

Across the transition MIS 16/15, the high-resolution %150 $\mu\text{m}$  record makes it possible to observe two peaks (high coarse fraction content) at 1895cm, 1880cm and a plateau at 1835cm within the deglacial decrease of the high coarse fraction. Although these features are not fully resolved in the other proxies (obtained at lower resolution), they correspond to levels of low foraminifer fragmentation and heavy *N. dutertrei* weight, all indicating a good preservation of carbonates.

Across the MIS 12/11 transition, the foraminifer fragmentation and the percentage of coarse fraction display, again, very similar patterns. As can be seen from Figure 77, low fragmentation and high %150 $\mu\text{m}$  (i.e. good preservation) are globally found in the glacial interval, whereas higher fragmentation/lower %150 $\mu\text{m}$  (i.e. stronger dissolution) are observed in the interglacial. Two clear preservation peaks are seen at 1370 cm and ~1310 cm, with the second peak occurring during the deglaciation (see also  $\delta^{18}\text{O}$  record in figure 75). The size-normalized mass of *N. dutertrei* also shows these two peaks to some extent, although the first one is not as marked as in the two above proxies. Although the carbonate content does share some common features (i.e. peak around 1370 cm), its variations seem to be slightly out of phase compared to changes observed in the other proxies (i.e. second peak around 1285 cm instead of 1310 cm).

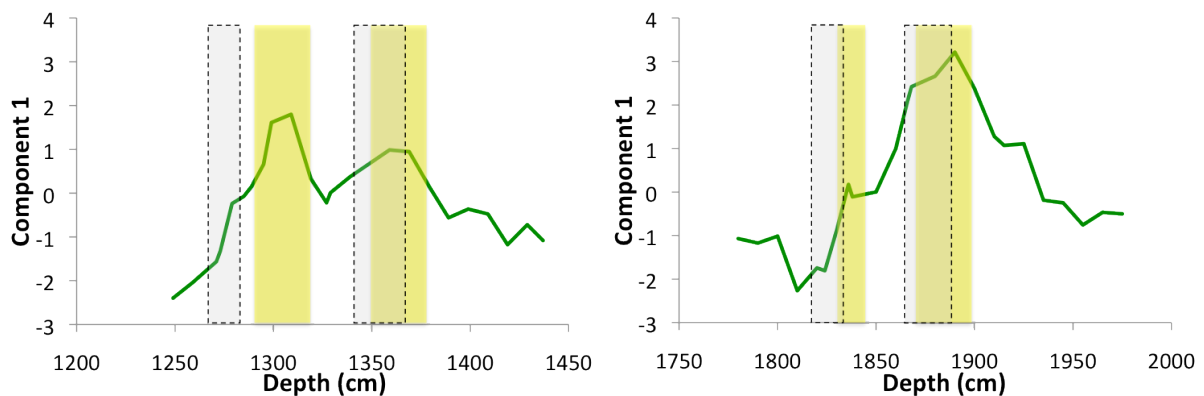


**Figure 77 :** Left panel: transition MIS 12/11; right panel: transition MIS 16/15. (a and b) percentage of foraminifers fragmentation (reversed scale); (c and d) percentage of the fraction >150  $\mu\text{m}$  (light gray data, solid line 3 points moving average); (e and f) percentage of  $\text{CaCO}_3$ ; (g and h) average mass of *N. dutertrei* ( $\mu\text{g}$ ) in the 355-400 size fraction. Vertical dashed rectangles represent the  $\delta^{18}\text{O}$  stratigraphic control of the maximum glacial and interglacial periods. Light yellow bars highlight the positions of the preservation peaks and the smaller plateau in the records.

Comparing the two glacial-interglacial transitions, the foraminifer fragmentation, the coarse fraction and the % carbonate indicate a higher preservation level during stage 16 than stage 12. A larger decrease of preservation occurs during the deglaciation following stage 16 to reach a similar level of preservation for

the two interglacial stages 15 and 11, as indicated by both the foraminifer fragmentation and the % of coarse fraction.

As can be seen from Figure 77, although the four sedimentological proxies do share some common features that likely correspond to carbonate preservation/dissolution changes, there also exist clear differences between the four records. Such differences confirm that those proxies, although affected by carbonate preservation/dissolution, are also affected by other factors such as surface productivity, dilution by non-carbonated material, winnowing, or changes in initial shell weight. In order to extract the common variability, which could be more confidently assigned to preservation/dissolution, we followed the approach proposed by Peterson and Prell (1985) and used Principal Component Analysis (PCA). As shown by Peterson and Prell from a careful multi-proxy study of preservation/dissolution along a depth transect in the Indian Ocean, the first component of such PCA analysis successfully extracts and amplifies the true preservation/dissolution signal. We performed the PCA analysis using the Analyseries software (Paillard et al., 1996). We used the inverse of fragmentation (i.e. preservation signal) so that the four records co-vary. The first principal component accounts for 52.4 % of the total variance shared by the four proxies.  $\text{CaCO}_3$  accounts for the minor influencing parameter of this component (coefficient of 0.33), whereas inverse of fragmentation represents its major parameter (0.67).



**Figure 78 :** Principal component analysis of the four qualitative proxies used in this study for the transitions MIS 16/15 (right panel) and MIS 12/11 (left panel). Y-axis is arbitrary but makes it possible to compare the two transitions, with high values corresponding to high preservation levels. Vertical dashed rectangles represent the  $\delta^{18}\text{O}$  stratigraphic control of the maximum glacial and interglacial periods. Light yellow bars indicate the positions of the preservation peaks, as well as the small plateau recorded for MIS16/15.

The evolution of the first principal component is displayed on Figure 78. As can be seen from this figure, across transition 16/15, the PC1 values increase from about ~ 1950cm to reach maximum values at the glacial maximum (~1890-1870cm; with the highest PC1 value obtained at ~ 1880cm). PC1 starts to decrease before the end of the glacial maximum, and continues to decrease until the entire deglaciation, reaching a minimum value (~ 1810cm) at the end of the interglacial period. During the deglaciation, a small “shoulder” is observed in the PC1 record.



Regarding the MIS12/11 transition, the PC1 values increase from the bottom of the analyzed interval, reaching a peak within the glacial maximum of MIS12 (around 1370cm). Then, contrary to what is observed for MIS16/15, the deglaciation does not correspond to a rather monotonous decrease in PC1, but is rather characterized by the occurrence of a strong preservation peak (max around 1300cm), with values higher than those obtained during the glacial maximum (at 1370cm).

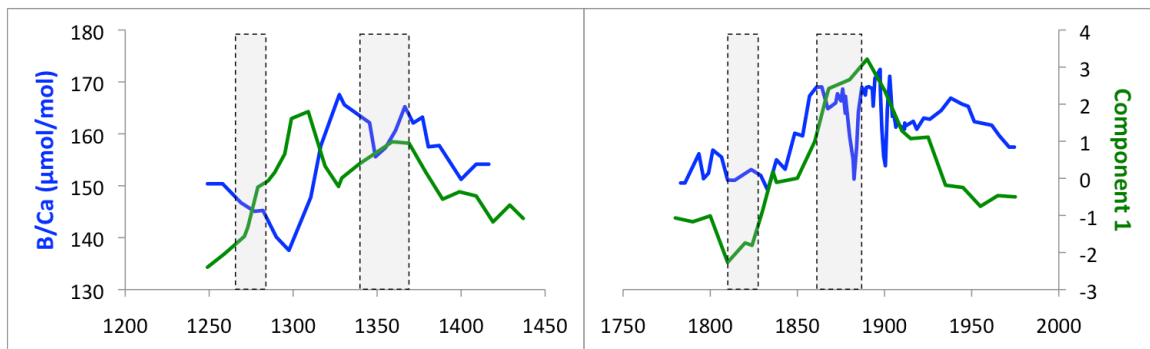
## 4. Discussion

### 4.1. Comparison of sedimentological preservation records with benthic B/Ca across MIS 12/11 and MIS 16/15: what do these proxies actually record?

For many years paleoceanographers had lacked a geochemical proxy, that could give directly access to the carbonate saturation state of bottom waters. Thus, in order to infer past changes in carbonate geochemistry of bottom waters, they studied the preservation of pelagic carbonate particles found in deep-sea sediments (e.g. Peterson and Prell, 1984; Farrell and Prell, 1989; Bassinot et al., 1994; Le and Shackleton, 1992; Broecker and Clark, 1999, 2001, 2002). Here, for the first time, we can compare past changes in the B/Ca content of the epibenthic foraminifer *C wuellerstorfi*, a proxy for bottom water [ $\text{CO}_3^{2-}$ ] (Yu et al., 2007; 2010), with variations in deep-sea carbonate preservation/dissolution derived from the combination of four well-known proxies (foraminifer fragmentation, %coarse fraction, %CaCO<sub>3</sub> and size-normalized shell weight of foraminifer shells), combined in the first component (PC1) of the Principal Component Analysis.

Comparison of PC1 and B/Ca ratio of *C wuellerstorfi* across MIS16/15 and MIS12/11 is shown in figure 79. Our study clearly underlines the differences between the two deglaciations: both the PC1 and B/Ca records show a better preservation level during glacial maximum of stage 16 than during glacial maximum of MIS 12. However, the B/Ca record of MIS 12/11 shows, after the preservation peaks, a dissolution event that has a larger amplitude than for transition 16/15, with a steep decrease of ~40 $\mu\text{mol/mol}$  against only ~20 $\mu\text{mol/mol}$  for MIS 16/15 while the PC1 indicate, on the opposite, a larger preservation decrease for transition 16/15 than for transition 12/11. However, the preservation differences recorded in core ODP 849 by the B/Ca of *C wuellerstorfi* are consistent with previous studies on the deep tropical Pacific from Farrel and Prell (1989); Murray et al. (2000) and Lalicata and Lea (2011). Our study indicates, therefore, that at site ODP 849 the “classical”, sedimentological preservation proxies provide a qualitative record of temporal preservation/dissolution changes, but not a quantitative record (since amplitude of proxy changes do not seem to accurately reflect the amplitude of bottom water chemistry changes).

Another striking dissimilarity between the two transitions appears when we report on the same figure B/Ca and the PC1 (Figure 79). Across transition 16/15, B/Ca and PC1 seem to evolve in phase, whereas across transition 12/11, B/Ca varies before the other proxies. A cross-correlation of the two proxies during each time periods gives a correlation of 0.65 with no lag for transition 16/15, but a ~28cm offset of the B/Ca signal is necessary to obtain the best correlation (0.78) for transition 12/11.



**Figure 79 :** Comparison of the evolution of *C. wuellerstorfi* B/Ca (blue, left-hand scale) and First Principal Component calculated from the PCA of sedimentological, carbonate preservation proxies (green, right-hand arbitrary scale). Vertical dashed rectangles represent the  $\delta^{18}\text{O}$  stratigraphic control of the maximum glacial and interglacial periods.

If preservation of carbonate material on the sea floor and saturation state of bottom water were closely related, we should have found a direct, in-phase relationship between B/Ca and PC1. It is the case for transition 16/15, but it is not true for transition 12/11 (it should be noted that none of the initial sedimentological proxies gives a better, more direct correlation to B/Ca).

It is particularly the deglacial preservation signal at the MIS 12-11 transition that shows the stronger, out-of-phase behaviour between benthic foraminifera B/Ca and the PC1. What kind of processes could drive the response of qualitative, sedimentological preservation proxies in such a way that these proxies show a temporal evolution that appears to be out-of-phase with respect to the bottom water carbonate ion concentration? We believe that the evolution of the carbonate productivity along the deglaciation could explain this behaviour. A decrease of the carbonate productivity in the first part of the deglaciation would produce a decrease in the percent carbonate even if the carbonates are well preserved at the seafloor. Such a drop in carbonate productivity would also drive a decrease in the % coarse fraction resulting from the relative increase of dilution by fine, non-carbonate material. The foraminifer fragmentation is more puzzling. In order to fit with our hypothesis, the increase in foraminifer fragmentation would have to be the result of a changing assemblage: the lower productivity being linked to a more oligotrophic assemblage with, for example, more *G. ruber* specimens, that are more fragile and subject to dissolution. On the second part of the deglaciation (1325 to 1250 cm) an increase in the productivity would again produce an opposite effect on the sedimentological carbonate preservation proxies counteracting the effects of the large decrease in bottom water carbonate concentration that is indicated by the B/Ca concentration of benthic foraminifera. The initial shell weight of *N. dutertrei* could be increased during

such high productivity period as the result of fast growth rates, or the increase of sea surface  $\text{CO}_3^{2-}$  in relation to increased primary productivity and the efficient pumping of  $\text{CO}_2$  by photosynthetic activity.

To evaluate the time lag between the proxies and to compare our data to atmospheric carbon evolution, we developed an age model for core ODP849 for the two glacial-interglacial transitions. This will allow to compare our records to Yu et al. (2010) records to investigate whether such a phase lag exists in different areas and/or different time periods.

## **4.2. Age model for core ODP 849**

As we changed the junction of the different ODP cores, we could not keep the previous age scale of Mix et al. (1995). We thus tuned our benthic  $\delta^{18}\text{O}$  record to Lisiecki and Raymo (2005) benthic stack using Analyseries software.

## **4.3. Comparison of ODP 849 terminations V and VII records with the record of the last deglaciation**

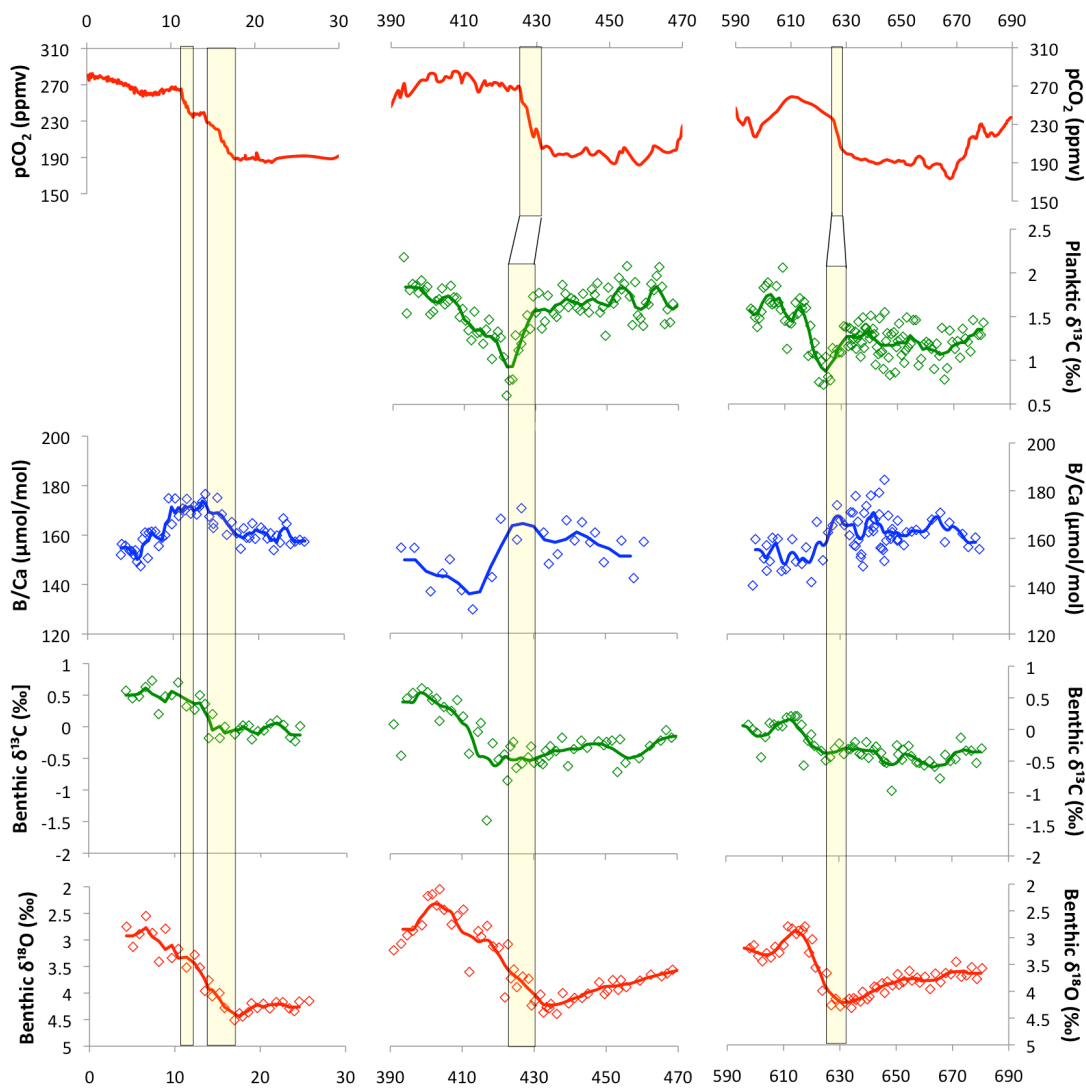
To date, only few studies have used the B/Ca as a proxy of deep-water carbonate ion saturation. Most of these studies focused on the last deglaciation or the last glacial cycle (Yu et al., 2010; Raitsch et al., 2011), or offered an overview of last 800ka (Rickaby et al., 2010) or older periods like Cenozoic (Brown et al., 2011), but with a lower resolution. Yu et al. (2010) compared the B/Ca record of cores from different oceanic basins through the last deglaciation. First of all, they also noted that other sedimentological preservation proxies could mirror or not the B/Ca record of *C. wuellerstorfi* depending on the cores. It is clear that local factors, such as the increased productivity we observed for MIS 12/11 transition in core ODP849, will interfere with the bottom water bicarbonate concentration to control the final preservation/dissolution of carbonate material and, thus, the variations of sedimentological preservation proxies.

Comparing the B/Ca records from cores obtained in different basins, Yu et al. (2010) highlighted the role of circulation changes on deep-water carbonate concentration changes. They indicated that the B/Ca record of a core, retrieved in the Pacific Ocean, at a shallower depth than ODP849, underwent probably the influence of the changing depth of North Pacific deep water between glacial and interglacial periods. Thus, in order to compare the evolution of deep water carbonate concentration at the three different terminations, we choose to compare our Pacific record with the Indian Ocean core WIND 28K studied by Yu et al (2010). This core, retrieved at 4147 m depth, is bathed by Southern deep waters like our ODP site 849. The core is representative of the wide Indo-Pacific deep waters and the percent carbonate content record of this core mirrors its B/Ca record, indicating no local influence that would complicate the dissolution signal.

In figure 80, our data sets (terminations V and VII) are compared to those obtained by Yu et al. (2010) on core WIND28K on the last deglaciation. To consider the different mechanisms that have modified the deep water carbonate concentrations, we compared the *C. wuellerstorfi* B/Ca signal to other climatic signals from the same cores. From bottom to top, for each termination are also presented the isotopic oxygen and

carbon composition of the same benthic foraminifera species (*C. wuellerstorfi*), the carbon isotopic composition of the planktonic *N. dutertrei* foraminifera and the carbon atmospheric evolution.

During the last deglaciation, core WIND 28K presents an increase in B/Ca that begins synchronously with the  $\delta^{18}\text{O}$  increase at about 17 kyr. The B/Ca stops to increase around 14ka Cal BP, and remains relatively stable for about 4 kyr, until  $\sim 10$  Cal kyr BP. This defines a “deglacial B/Ca peak”. Then the B/Ca decreases during the Holocene until  $\sim 5$  kyr, with a B/Ca level higher in glacial than in interglacial. Yu et al. interpreted the first B/Ca increase as the deep water carbonate concentration increase resulting from the rapid  $\text{CO}_2$  degassing through Southern Ocean upwelling at the early beginning of the termination.



**Figure 80 :** Evolution of (from bottom to top): benthic  $\delta^{18}\text{O}$  (‰), benthic  $\delta^{13}\text{C}$  (‰), B/Ca ( $\mu\text{mol/mol}$ ), planktic  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) and atmospheric  $\text{pCO}_2$  (ppmv) across the terminations I (Yu et al., 2010), V and VII (this study). Vertical rectangles indicate the correlations made between sharp increases of  $\text{pCO}_2$  and rapid decreases of planktic  $\delta^{13}\text{C}$  to link the other proxies to the atmospheric record for transition V and VII. For transition I, the records are presented with their own age scale and vertical rectangles highlight the rapid atmospheric  $\text{CO}_2$  increase.

The stable B/Ca plateau that follows is the result of a balance between

- i) continuous CO<sub>2</sub> outgassing of the Ocean to the atmosphere and the terrestrial biosphere starting to grow (as indicated by the increase in benthic  $\delta^{13}\text{C}$ ) and
- ii) the carbonate compensation effect that started after the preceding B/Ca increase. Indeed, the carbonate compensation effect starts to be significant after 2 000 to 5 000 yr (Archer et al., 1991; Broecker and Peng, 1987)

The third phase of the B/Ca WIND 28K record is a decrease through the Holocene toward a lower bottom water CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> value than the glacial one.

The two transitions that we studied in ODP Site 849 show some similarities, and striking differences compared to the deep Indian and Pacific records of the last termination studied by Yu et al. (2010).

As far as similarities are concerned, the evolution of benthic  $\delta^{13}\text{C}$  relative to  $\delta^{18}\text{O}$  changes is similar in all cases, with relatively stable values of benthic  $\delta^{13}\text{C}$  during the first part of each one of the two deglaciations, followed by a sharp increase in  $\delta^{13}\text{C}$  that occurs during the second part of all the deglaciations. However the time lag between  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  changes is more than twice as long for termination V than for termination VII. In terms of B/Ca changes, as is observed for the Indian record WIND28K, the two old G/IG transitions in the Pacific show higher B/Ca during early glacials than during interglacials.

As far as differences are concerned, it is readily obvious that the Indian core shows an increase in B/Ca in the first part of the deglaciation, with a peak occurring at about mid-deglaciation, whereas the two ODP 849 G/IG transitions show early increases in B/Ca, starting in the glacials, with peak values reached before the glacial maxima. Across MIS16/15, there is no apparent B/Ca peak during the deglaciation, while across MIS12/11 transition, there is an early peak, occurring in the first third of the  $\delta^{18}\text{O}$  decrease.

These results raise many interrogations about whether similar mechanisms have driven these three deglaciations. Let us summarize some important pieces of information:

1/ the B/Ca record shows higher B/Ca in glacials than interglacials, so if B/Ca truly reflects bottom water  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  and hence  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , this result suggests a better preservation of deep Pacific carbonates in glacials than interglacials at ODP Site 849, which is consistent with the results obtained by several authors (Farrell and Prell, 1989; Archer, 1991; Hodell et al., 2001, 2003)

2/ the benthic foraminifera  $\delta^{13}\text{C}$  records display a similar evolution in regard to the  $\delta^{18}\text{O}$  ones for the three deglaciations, which suggests the strong influence of terrestrial biosphere oceanic carbon budget in the later part of the deglaciations (Kaplan et al., 2002; Broecker et al., 1999; Yu et al., 2010; Brovkin et al., 2012)

3/ at the Indian Ocean site (4000m), the Termination I is characterized by an increase in B/Ca in the first part of the deglaciation, followed by a plateau more or less synchronous with the benthic foraminifera

$\delta^{13}\text{C}$  increase. In the ODP site 849, however, both terminations V and VII show a B/Ca increase during the glacials, with peak values reached before the beginning of deglaciations, much earlier than the  $\delta^{13}\text{C}$  benthic foraminifera increase. In the MIS12/11 transition, a second peak is taking place during the early deglaciation, still out-of-phase with the  $\delta^{13}\text{C}$  increase.

In order to better understand the scenario of these deglaciations, one needs to analyze the timing of the B/Ca preservation peaks compared to the  $\text{CO}_2$  outgassing from the ocean. Is this rapid deglacial outgassing occurring through the upwelling of the Southern Ocean and when does it occur compared to the large Ice Sheet melting represented by Pacific deep ocean benthic foraminifera  $\delta^{18}\text{O}$  decrease?

We cannot rely on the direct comparison of the ice core atmospheric  $\text{CO}_2$  record and the ODP isotopic and B/Ca records as the age scale error might be larger than the outgassing period we are looking at. However the ODP 849 core being located on the border of the Pacific equatorial upwelling, the period of rapid deep ocean  $\text{CO}_2$  outgassing through the Southern Ocean upwelling is marked by rapid, large amplitude decrease in planktonic  $\delta^{13}\text{C}$  (Spero et al., 2002; Toggweiler, 1999; Toggweiler et al., 2006). At both Termination VII and V, such a rapid decrease occurs in the *N. dutertrei* carbon isotopic record, with a larger amplitude at termination VII than at termination V. Thus, assuming that the rapid increases of atmospheric  $\text{CO}_2$  at the termination VII and V are coeval with the decrease of planktonic  $\delta^{13}\text{C}$  in core ODP849, we observe that this rapid  $\text{CO}_2$  oceanic outgassing is associated with the preservation peak indicated by the B/Ca record. These outgassing periods occur on the very beginning of the deglaciation as indicated by benthic oxygen isotopic signal but last longer at the MIS 12-11 deglaciation.

At both terminations VII and V (ODP Site 849) B/Ca drops after these short preservation events while at the last termination (core WIND 28K) the increase and plateau of B/Ca last for all the termination and the B/Ca starts to drop only during the Holocene. Though the benthic  $\delta^{13}\text{C}$  increases in the following part of the deglaciation, indicating the regrowth of the terrestrial biosphere (Kaplan et al., 2002; Broecker et al., 1999; Köhler et al., 2005; Yu et al., 2010; Brovkin et al., 2012). However the rate at which the Ocean is outgassing  $\text{CO}_2$  to the atmosphere and biosphere can still be inferred from the Ice core atmospheric  $\text{CO}_2$  record. In the following table 13, the atmospheric  $\text{CO}_2$  increase and the time interval for the different increasing periods of the 3 terminations are indicated.

<b>Termination</b>	<b>I</b>	<b>I</b>	<b>V</b>	<b>VII</b>
<b>Time period (ka)</b>	10.8 - 12.6	14 - 18	425 - 435	625.5 - 629.5
<b>pCO<sub>2</sub> increase (ppmv)</b>	25.4	50.0	70.0	35.5
<b>pCO<sub>2</sub> increase rate (ppmv/kyr)</b>	15.9	12.5	7.0	8.9

**Table 13:** Periods of the terminations I, V and VII, encountering the major increases of pCO<sub>2</sub> of these deglaciations, together with their range of variation and increase rate of pCO<sub>2</sub>.

While at termination VII and V there is only one period of rapid and huge increase of atmospheric CO<sub>2</sub>, the last deglaciation is marked by two very rapid increase in the atmospheric CO<sub>2</sub>. The second rapid increase is coeval to the B/Ca plateau in core WIND 28K, which suggests that the preservation event that should result from CO<sub>2</sub> outgassing is counterbalanced by the delayed deep carbonate compensation associated to the first atmospheric CO<sub>2</sub> increase through Southern Ocean outgassing. After this second rapid increase the CO<sub>2</sub> slowly increases from 260 to 280 ppmv over the next 8 kyr. Thus, the deep carbonate compensation following the two Southern Ocean outgassings dominates and the B/Ca decreases along the Holocene.

For the older Terminations (ODP 849), only one rapid outgassing period is shown by ice core record after which the rate of atmospheric CO<sub>2</sub> outgassing rapidly decreases. Thus, the carbonate compensation resulting from this first rapid outgassing is not balanced by the increase in deep water preservation associated to the slow CO<sub>2</sub> outgassing occurring during the second part of the termination.

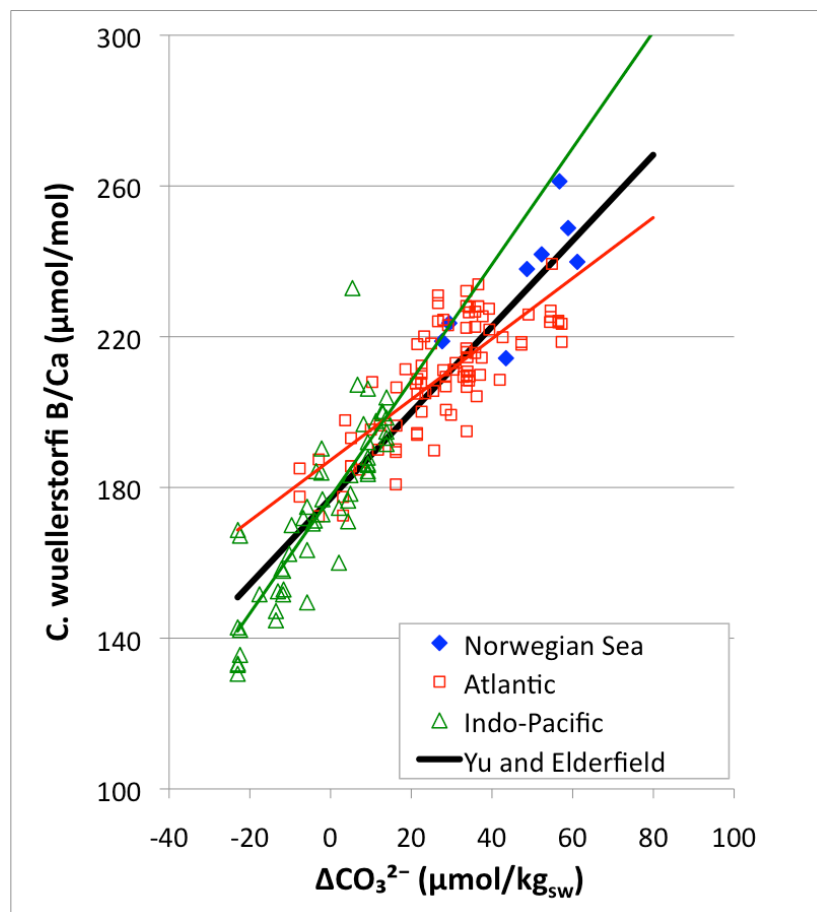
For termination V the B/Ca decrease is even larger, which is probably due to a worldwide increase in carbonate productivity, which induces a decrease of bottom water preservation through the carbonate compensation mechanism (Barker et al., 2006). This productivity increase that we observe at the ODP 849 location (see 4.1) delays the increase in the benthic foraminifera δ<sup>13</sup>C and produces an “overshoot” towards low B/Ca values, due to increased carbonate compensation mechanism in response of the larger carbonate flux to the sea floor, before the stabilization at a similar B/Ca value for stage 11 than for stage 15.

#### **4.4. Quantification of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> at terminations VII and V, comparison with the last deglaciation: conversion of the B/Ca signal to bottom water ΔCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]**

Yu and Elderfield (2007) have shown that there exists a direct, linear relationship between carbonate ion saturation (ΔCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) and the B/Ca of several benthic foraminiferal species, including *C. wuellerstorfi* (eq. 1). This species has two advantages: (1) its B/Ca shows a strong linear relationship to bottom water ΔCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, with a steep slope, and (2) it is an epibenthic foraminifer, which insures that the B/Ca reflects bottom water chemical signature and not some pore water signature that could be affected by early diagenesis (i.e. oxidation of organic carbon, dissolution of calcite,...).

The empirical calibration of *C. wuellerstorfi* B/Ca with respect to bottom water ΔCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> was established using core tops from the Norwegian Sea and Atlantic, Indian and Pacific oceans (Yu et al., 2007). For this empirical calibration, Yu and co-authors have fitted a linear regression equation through their entire dataset. However, as can be readily seen from figure 81, the Indo-Pacific data points located in the undersaturated range of ΔCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in the graph (from about 0 down to -20 μmol/kg) seem to be mostly situated under the regression line. It is possible that the small number of Pacific samples (~ 55) compared to the Atlantic and Norwegian sea samples (~100) result in a poor constrain of the regression line in the

low  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  area. But we cannot reject the possibility that the Atlantic/Norwegian samples, in the one hand, and the Pacific samples, on the other hand, do align along two distinct regression lines. A first possible explanation for the existence of two distinct datasets at high and low  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ , respectively, could be the partial, *post-mortem* dissolution of benthic foraminifer shells bathed by undersaturated bottom waters. As we have shown for planktonic foraminifers (Coadic et al., in revision, chapter III of this manuscript), the partial dissolution of foraminifer calcite results in the preferential loss of B relative to Ca. This could explain why the deep-Pacific samples show anomalously low B/Ca in figure 81. Another potential explanation could be an ontogenic effect linked to foraminiferal growth under undersaturated conditions. However, none of these possibilities can be tested with the data in hands. This aspect requires further studies, ideally based on cultured benthic foraminifers in order to better constrain the effect of (very) low saturation on the B/Ca proxy, avoiding the potential bias of micro-environment specific to each sample site.

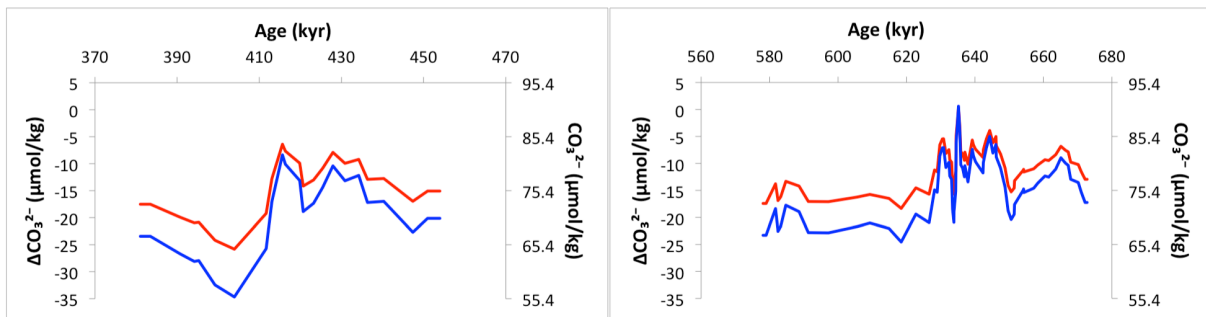


**Figure 81 :** B/Ca of *C. wuellerstorfi* as a function of seawater  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$ . The black line represents the regression equation obtained by Yu and Elderfield (2007):  $\text{B/Ca} = 1.14 \Delta\text{CO}_3^{2-} + 177.1$  ( $R^2=0.86$ ). The green and red lines are linear regressions obtained using the Indo-Pacific and Atlantic samples, respectively. The linear regression equation for the Indo-Pacific:  $\text{B/Ca} = 1.54 (\pm 0.13) \Delta\text{CO}_3^{2-} + 177.4 (\pm 2)$  ( $R^2=0.73$ ,  $n=55$ ); and for the Atlantic:  $\text{B/Ca} = 0.80 (\pm 0.07) \Delta\text{CO}_3^{2-} + 187.2 \pm (3)$  ( $R^2=0.61$ ,  $n=91$ ).



In this paper, in order to estimate the impact of calibration on the final estimation of bottom water  $[\text{CO}_3^{2-}]$  during the MIS 12/11 and MIS 16/15 transitions, we used both (i) Yu and Elderfield (2007)'s global calibration and (ii) the more specific calibration curve obtained by keeping only the Indo-Pacific samples (figure 81). The two calibrations show significantly different slope coefficients.

The carbonate ion saturation represents the difference between in-situ  $[\text{CO}_3^{2-}]$  and the  $\text{CO}_3^{2-}$  at saturation ( $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}}$ ) for the given carbonate species (i.e. calcite, aragonite...). Using past sea-levels and deep-Pacific temperatures reconstructed by Sidall et al. (2010), and subsequent estimates of salinity, alkalinity and dissolved inorganic carbon (DIC), we computed that, at the water depth of our site ODP 849, the  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}}$  had a mean value of  $90.7 \pm 0.6$  ( $2\sigma$ )  $\mu\text{mol}/\text{kg}$  at the glacial maxima of the two transitions MIS 12/11 and MIS 16/15. This value falls very close to the preindustrial saturation  $\text{CO}_3^{2-}$  value of  $90.2 \mu\text{mol}/\text{kg}$  obtained with the GLODAP data set (Key et al., 2007). Moreover, the range of variations between a glacial and an interglacial stage remains small, due to the small offsetting effects of several parameters such as temperature and pressure (sea-level). Hence, we used a constant  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}}$  together with our boron-based  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  estimates to calculate past changes in  $[\text{CO}_3^{2-}]$  across the two G/IG transitions.



**Figure 82 :** Variations of bottom water carbonate ion concentrations across MIS12/11 (left panel) and MIS16/15 (right panel). For each graph, two scales are given:  $[\Delta\text{CO}_3^{2-}]$  (left Y-axis) and  $[\text{CO}_3^{2-}]$  (right Y-axis). In red are displayed the results obtained using our Indo-Pacific calibration, and in blue are displayed the results obtained with Yu and Elderfield (2007)'s original calibration.

As can be readily seen from figure 82, the use of one or the other calibration equation not only change the absolute values, but has also a small impact on the amplitude of carbonate changes during the deglaciation (Figure 82, Table 14). Furthermore, we should emphasize that these absolute values might be modified when an international calibration for B/Ca foraminifera will take place. During MIS 12, carbonate ion increases by 10 to 11  $\mu\text{mol}/\text{kg}$  and reaches its two maxima, before dropping by 19 to 24  $\mu\text{mol}/\text{kg}$  during the deglaciation. MIS 16 show a similar evolution, with a  $[\text{CO}_3^{2-}]$  increase of 9 to 13  $\mu\text{mol}/\text{kg}$ , but a smaller drop during deglaciation of 10 to 14  $\mu\text{mol}/\text{kg}$ .

	Transition MIS 12/11		Transition MIS 16/15	
	Yu and Elderfield	Indo-Pacific	Yu and Elderfield	Indo-Pacific
Glacial minimum	68	73	71	76
Peak 1	80	83	84 (91*)	85 (91*)
Low between peaks	72	72	76	77
Peak 2	80	83	83	85
Interglacial minimum	56	64	69	75

**Table 14:** Carbonate ion maxima and minima estimated during the transitions MIS 12/11 and MIS 16/15, and reconstructed either with our Indo-Pacific calibration or Yu and Elderfield (2007) original calibrations. (\*) marks the highest values recorded for  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , at the end of the first preservation peak.

The estimated increase in  $[\text{CO}_3^{2-}]$  to reach the preservation maxima is consistent with the amplitude of variations recorded by Yu et al. (2010) on both cores WIND 28K and MW91 GGC48, which showed a 10-11  $\mu\text{mol/kg}$  change between a  $\text{CO}_3^{2-}$  minimum at the LGM and the maximum reached during the second part of the deglaciation. Transition MIS16/15 presents a similar amplitude (from 10 to 14), whereas transition 12/11 shows an even stronger drop in  $\text{CO}_3^{2-}$  that has been discussed previously. Furthermore both MIS 12 and MIS 11 values are lower than MIS 16 and MIS 15 values. This is in agreement with the 400 kyr dissolution cycle shown by Peterson and Prell (1985) and Bassinot et al. (1994).

## Conclusions

Our deep tropical Pacific Ocean records underline the differences existing between transitions MIS 12/11 and MIS 16/15 and the last deglaciation. Results show a better preservation during glacial than interglacial, and a better preservation during MIS 16/15 than during MIS 12/11, but also display at preservation peaks occurring at the very beginning of the deglaciation as indicated by the benthic foraminifera isotopic decrease. Transition 12/11 points out a phase lag between preservation maxima of quantitative B/Ca records and qualitative sediment-based records, which may be explained by an increase in biogenic carbonate production, whereas transition 16/15 do not show this phase lag. Comparison of our data with last deglaciation records show rather similar variations across the three deglaciations, and similar amplitudes of  $[\text{CO}_3^{2-}]$  changes. Our data suggest that similar mechanisms have driven deep ocean chemistry changes across the first part of these G/IG transitions: a preservation increase resulting from Southern Ocean  $\text{CO}_2$  outgassing. The second part of the Termination differs from the two older deglaciations indicating a decrease in deep water carbonate concentration due to carbonate compensation increase, while for the last Termination, this carbonate compensation is balanced by a second Southern Ocean  $\text{CO}_2$  outgassing event, and the deep sea carbonate concentration indicates a plateau for the final part of the deglaciation (defined as the period of benthic isotopic composition decrease).



## Conclusion et perspectives

L'objectif de ce sujet de thèse était d'utiliser un proxy récemment développé, le rapport B/Ca des foraminifères, dans le but de reconstruire certains aspects des variations du cycle du carbone dans l'océan au cours du temps. La quantification de ces variations peut permettre de mieux contraindre comment le cycle du carbone influe sur le climat, ainsi que le rôle de l'océan dans les grandes variations climatiques du Pléistocène supérieur. Au cours de cette thèse, je me suis attaché à répondre à cet objectif par le biais tout d'abord du développement de la méthode de mesure du rapport B/Ca sur les foraminifères planctoniques et benthiques au LSCE, puis par la calibration de ce proxy, et enfin par son application à la reconstruction des variations du pH des eaux de surface et de la variation du contenu en ions carbonates de l'océan profond.

La première étape de mon travail a été de développer et tester la mesure du B/Ca des foraminifères. Cette mesure présente de nombreuses difficultés, liées à l'effet mémoire du bore, à sa faible concentration dans la calcite des foraminifères, et à la facilité relative avec laquelle les mesures peuvent être biaisées par des contaminations. A partir du protocole de nettoyage des foraminifères pour la mesure du Mg/Ca établi par Barker et al. (2003), et du protocole de mesure du B/Ca établi par Yu et al. (2005), nous avons développé un protocole de nettoyage spécifique à l'élément bore, ainsi qu'un protocole de mesure du B/Ca basé sur la spectrométrie de masse ICP-QMS couplée à une analyse préalable sur ICP-AES. Ces protocoles ont permis d'obtenir des mesures fiables car (i) **exemptes de toute contamination**, (ii) possédant une bonne **reproductibilité de l'ordre de 3.5% pour le B/Ca et 1.5% pour le Mg/Ca**.

Dans un second temps, nous avons souhaité évaluer dans quelle mesure le rapport B/Ca de la calcite des foraminifères planctoniques peut être modifié au cours du processus de sédimentation, et influencer les reconstructions paléocéanographiques. Nous avons mis en évidence un fort **effet de la dissolution sur le B/Ca de l'espèce *Globigerinoides sacculifer***, similaire à celui déjà mis en évidence pour le paléothermomètre Mg/Ca. Cet effet de la dissolution peut conduire à des biais sur les reconstructions des paleo-pH de surface de l'océan ; biais qui sont de l'ordre de grandeur de la variation de pH attendue au cours d'une transition glaciaire-interglaciaire. Néanmoins, le proxy B/Ca, appliqué cette fois aux foraminifères benthiques, nous a permis d'envisager une **procédure permettant de corriger de l'effet de la dissolution le B/Ca des foraminifères planctoniques**.

La troisième étape de cette thèse a été de tenter d'établir une courbe de calibration du coefficient de partition  $K_D$ , correspondant à l'incorporation du bore dans la calcite, pour l'espèce *Globigerinoides ruber*, ce coefficient permettant d'accéder à la reconstruction des paléo-pH des eaux de surface à partir du B/Ca des foraminifères planctoniques. De telles calibrations ont déjà été publiées par plusieurs auteurs (Yu et

al., 2007 ; Foster, 2008, Tripathi et al., 2009), basées sur des approches bien différentes (i.e. calibration à partir de sommets de carottes et « downcore calibration »), mais **leurs résultats sont contradictoires** quant à l'influence de certains paramètres comme la température ou les concentrations en ion carbonate sur le  $K_D$ . Plus récemment, Allen et Hönisch (2012) ont été jusqu'à mettre en doute la réelle possibilité de reconstruire les paléo-pH par l'utilisation du  $K_D$ . Nous avons choisi de construire une calibration indépendante à partir de sommets de carottes provenant des trois grands bassins océaniques. Cette calibration a permis de mettre en évidence, pour les sédiments de l'Atlantique, des liens entre le  $K_D$  et la température ou le  $[\text{CO}_3^{2-}]$ . Ces relations sont similaires à celles mises en évidence par Foster (2008). Mais il se pose le problème de la forte covariance entre ces deux paramètres dans ce bassin océanique, qui ne permet pas de trancher sur lequel des deux exerce le contrôle le plus important sur le  $K_D$ . Par ailleurs, les sommets de carottes issus des océans Indien et Pacifique ne suivent pas ces tendances, et possèdent des valeurs de  $K_D$  bien plus élevées qu'attendues, dues essentiellement à de hautes valeurs de B/Ca. Cette tentative de calibration soulève donc de nombreuses questions quant à d'une part la réalité des droites de calibrations établies dans l'Atlantique, et d'autre part la raison des différences entre ces trois bassins. Nous évoquons plusieurs hypothèses, comme la présence de micro-algues symbiotiques ou le taux de croissance des foraminifères, qui peuvent potentiellement influencer sur l'incorporation du bore dans la calcite et qu'il s'avèrera nécessaire d'investiguer pour mieux comprendre l'influence de l'environnement et/ou du microenvironnement sur le proxy B/Ca.

Conscients des problèmes et des incertitudes qui demeurent sur la calibration du  $K_D$ , nous avons souhaité évaluer l'impact que pouvaient avoir certains facteurs environnementaux (i.e. T, S) et l'utilisation de différentes calibrations du  $K_D$  sur la reconstruction du paléo-pH des eaux de surface. Nous avons produit pour cela un enregistrement de B/Ca issu d'une carotte de sédiments marins provenant du Canal du Mozambique, et couvrant la dernière déglaciation. Nous avons ainsi pu clairement montrer que ces facteurs peuvent influencer très significativement sur les estimations du **paléo-pH, tant en termes d'évolution temporelle que de valeurs absolues**. Afin de pousser plus avant cette analyse, nous avons effectué des tests de sensibilité en utilisant des  $K_D$  différents et en faisant varier les paramètres nécessaires à la reconstruction du pH à partir du B/Ca, à savoir : la température, la salinité ou encore l'alcalinité. Il ressort de ces tests (i) qu'il est **nécessaire (tout au moins au niveau du Canal du Mozambique) de corriger le Mg/Ca de l'effet de la salinité** (Mathien-Bard et Bassinot, 2009) (la non-correction du paléo-thermomètre Mg/Ca se traduit par des variations clairement erronées des paléo-salinités de surface reconstruites) (ii) que **les reconstructions de pH qui sont le plus fortement dépendantes du signal initial de B/Ca sont celles utilisant un  $K_D$  invariant ou, mieux encore, décroissant avec la température (e.g. calibration proposée par Foster (2008) ou celle que nous avons nous même développée à partir des données de l'Atlantique)**, et (iii) que des **phénomènes de « compensation » existent entre les effets de la température, de la salinité et de l'alcalinité** et limitent de fait les amplitudes des valeurs de pH.

Enfin, la dernière partie de ce travail a consisté à reconstruire les variations de la concentration en ion carbonate des eaux de fond de l'océan Pacifique Est tropical, par le biais de la mesure du B/Ca de l'espèce de foraminifère benthique *C. wuellerstorfi*. L'objectif de ce travail était de mieux contraindre le lien entre l'océan profond et la concentration en pCO<sub>2</sub> atmosphérique au cours de deux transitions du Pléistocène supérieur, les transitions MIS 12/11 et MIS 16/15. Nous avons mis en évidence des **niveaux de préservation/dissolution différents entre ces deux transitions**, avec la présence de pics de préservation ayant lieu au début de chaque déglaciation. Nous avons également observé un déphasage entre proxys sédimentologiques et proxy B/Ca lors de la transition 12/11, mais pas lors de la transition 16/15, déphasage que nous attribuons à un **changement de productivité de l'océan de surface**. La reconstruction de la concentration en ion carbonate à partir du B/Ca a permis de mettre en évidence des amplitudes de variation de [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] similaires à celles observées lors de la dernière déglaciation. Ces résultats suggèrent que le même phénomène, i.e. le **dégazage de CO<sub>2</sub> de l'océan Austral, est à l'origine des pics de préservation** observés au cours de ces transitions.

#### **Bilan :**

Grâce à ce travail, nous avons donc :

- amélioré la compréhension de l'outil paléocéanographique B/Ca en mettant en évidence l'un des biais potentiels pouvant l'affecter.
- exploré les possibilités offertes par le B/Ca pour la reconstruction du pH des eaux de surface, ainsi que les difficultés posées par de telles reconstructions en termes de calibration.
- observé la variabilité de l'océan profond et notamment les pics de préservation/dissolution ayant lieu pendant deux transitions majeures du Pléistocène supérieur, et nous avons ainsi mieux compris les variations du cycle du carbone océanique profond dans le Pacifique au cours de ces déglaciations.

Le B/Ca est un proxy relativement récent, qui nécessite encore de nombreux développements dont nous avons évoqué la nécessité tout au long de cette thèse. En effet, les calibrations actuellement disponibles montrent de nombreuses imperfections, et bien des doutes subsistent sur la manière même dont le bore est incorporé dans la calcite, ce qui peut remettre en cause l'utilisation de ce proxy.

Tout d'abord, au regard de l'effet de la dissolution sur le B/Ca, il est nécessaire de mieux contraindre les phénomènes pouvant générer un biais potentiel sur le bore. Nous avons proposé une procédure permettant de corriger le rapport B/Ca de l'effet de la dissolution, mais cette relation n'est actuellement valable que localement. Les analyses du B/Ca des foraminifères planctoniques sur d'autres transects de

profondeur peuvent s'avérer cruciales pour mieux contraindre l'effet de la dissolution, et vérifier l'applicabilité de notre procédure de correction. Il faudra ensuite établir l'effet de la dissolution pour les différentes espèces de foraminifères planctoniques utilisés.

Nous avons également évoqué que l'effet de la dissolution pouvait potentiellement impacter le B/Ca des foraminifères benthiques : en effet, la calibration liant B/Ca de ces foraminifères et  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  des eaux de fond, établie par Yu et Elderfield (2007), montre des pentes qui sont significativement différentes lorsque l'on sépare les bassins océaniques. Cette séparation de bassins revient à séparer les valeurs plus saturées de l'Atlantique des valeurs plus sous-saturées des océans Indien et Pacifique. Or, les sommets de carottes les plus sous-saturés de ces océans montrent systématiquement des valeurs de B/Ca qui sont inférieures à celles prédites par la calibration globale. S'il s'agit bien là d'un effet de la dissolution, il est nécessaire de le contraindre, sous peine d'obtenir des variations de  $\Delta\text{CO}_3^{2-}$  (ou de  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ) anormalement élevées. La culture de foraminifères benthiques pourrait permettre de mesurer cet impact de par le contrôle précis de l'état de saturation de l'eau, de même que de tout les autres paramètres (T,S, DIC...).

Nous avons également vu qu'il est difficile de reconstruire les paleo-pH à partir du B/Ca des foraminifères planctoniques. Les contradictions apportées par les différentes calibrations actuellement disponibles (Yu et al., 2007 ; Foster, 2008 ; Tripathi et al., 2009 ; Allen et al. 2012), ne permettent pas de réellement trancher quant à la sensibilité de l'incorporation du bore à l'influence des paramètres environnementaux. Notre (tentative) de calibration a mis en évidence de grandes différences inter-bassins, qui interdisent l'établissement d'une calibration « globale » telle qu'il en existe pour le Mg/Ca. Ces différences inter-bassins peuvent trouver leur source dans plusieurs phénomènes : la variation du micro-environnement du foraminifère due à la présence de symbiontes, sa vitesse de croissance, qui peut conditionner cinétiquement l'incorporation du bore, ou plus simplement l'existence de sous-espèces dont les mécanismes d'incorporation du bore ont différé au cours des âges. L'analyse d'autres foraminifères provenant de différents bassins, et portant ou non des symbiontes, pourrait donc permettre de mieux contraindre l'origine de ces différences. De même, la culture de foraminifères peut s'avérer une aide précieuse car elle permet un contrôle extrêmement précis des paramètres croissance des foraminifères, même si ces paramètres sont en général par trop modifiés par rapport aux conditions existant actuellement dans l'océan, ce qui peut générer des biais considérables sur le B/Ca (Allen et al., 2011).

Enfin, dernier point et non des moindres, l'analyse du B/Ca requiert une vaste intercalibration impliquant un grand nombre de laboratoires. En effet, nous avons pu observer un offset significatif entre nos jeux de données et nos standards avec le Godwyn Laboratory de Cambridge, qui fût le laboratoire initiateur de la mesure du B/Ca et de son utilisation en paléocéanographie. Plus récemment, Allen et al., (2012) ont mis en évidence un offset similaire au nôtre entre le Godwyn Laboratory et la Rutgers University, tandis que le

laboratoire de Bristol semble bien intercalibré avec celui de Cambridge (Foster, 2008). Ainsi, un grand exercice d'intercalibration est-il nécessaire pour obtenir de meilleures reproductibilités inter-laboratoires, et permettre ainsi une utilisation plus fiable du B/Ca en tant que proxy pour le cycle du carbone. Un pas supplémentaire vers cet exercice a été effectué au cours de cette thèse, à l'occasion d'une collaboration avec le Godwyn Laboratory. De plus, nous avons choisi d'utiliser dès le début de nos mesures des standards carbonatés homogènes, afin de pouvoir le cas échéant corriger l'ensemble de nos données vers une potentielle valeur d'inter-comparaison.





# Références bibliographiques



## Références bibliographiques

- A**llen, K. a., and B. Hönisch (2012), The planktic foraminiferal B/Ca proxy for seawater carbonate chemistry: A critical evaluation, *Earth and Planetary Science Letters*, 345-348, 203–211, doi:10.1016/j.epsl.2012.06.012.
- Allen, K. a., B. Hönisch, S. M. Eggins, J. Yu, H. J. Spero, and H. Elderfield (2011), Controls on boron incorporation in cultured tests of the planktic foraminifer *Orbulina universa*, *Earth and Planetary Science Letters*, 309(3-4), 291–301, doi:10.1016/j.epsl.2011.07.010.
- Allen, K. a., B. Hönisch, S. M. Eggins, and Y. Rosenthal (2012), Environmental controls on B/Ca in calcite tests of the tropical planktic foraminifer species *Globigerinoides ruber* and *Globigerinoides sacculifer*, *Earth and Planetary Science Letters*, 351-352, 270–280, doi:10.1016/j.epsl.2012.07.004.
- Allison, N., and A. A. Finch (2010),  $\delta^{11}\text{B}$ , Sr, Mg and B in a modern *Porites* coral: the relationship between calcification site pH and skeletal chemistry, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(6), 1790–1800, doi:10.1016/j.gca.2009.12.030.
- Allison, N., H. Austin, W. Austin, and D. M. Paterson (2011), Effects of seawater pH and calcification rate on test Mg/Ca and Sr/Ca in cultured individuals of the benthic, calcitic foraminifera *Elphidium williamsoni*, *Chemical Geology*, 289(1-2), 171–178, doi:10.1016/j.chemgeo.2011.08.001.
- Anand, P., H. Elderfield, and M. H. Conte (2003), Calibration of Mg/Ca thermometry in planktonic foraminifera from a sediment trap time series, *Paleoceanography*, 18(2), doi:10.1029/2002PA000846.
- Antonov, J. I., D. Seidov, T. P. Boyer, R. A. Locarnini, A. V. Mishonov, H. E. Garcia, O. K. Baranova, M. M. Zweng, and D. R. Johnson (2010), *WORLD OCEAN ATLAS 2009 Volume 2 : Salinity*, edited by S. Levitus, NOAA Atlas NESDIS 69, U.S. Gov. Printing Office, Washington, D.C.
- Archer, D. (1991), Equatorial pacific calcite preservation cycles: production or dissolution, *Paleoceanography*, 6(5), 561–571.
- B**arbara, S. (1999), Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing, , 63(16), 2369–2379.
- Barker, S. , M. Greaves, H. Elderfield (2003), A study of cleaning procedures used for foraminiferal Mg/Ca paleothermometry, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4(9), 1–20, doi:10.1029/2003GC000559.
- Barker, S., and H. Elderfield (2002), Foraminiferal calcification response to glacial-interglacial changes in atmospheric  $\text{CO}_2$ , *Science*, 297(5582), 833–836, doi:0.1126/science.1072815.
- Barker, S., D. Archer, L. Booth, H. Elderfield, J. Henderiks, and R. E. M. Rickaby (2006), Globally increased pelagic carbonate production during the Mid-Brunhes dissolution interval and the  $\text{CO}_2$  paradox of MIS 11, *Quaternary Science Reviews*, 25(23-24), 3278–3293, doi:10.1016/j.quascirev.2006.07.018.
- Bassinot, F. C. (2004), Crystallinity of foraminifera shells: A proxy to reconstruct past bottom water  $\text{CO}_3^{2-}$  changes?, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5(8), 1–12, doi:10.1029/2003GC000668.

- Bassinot, F. C., L. D. Labeyrie, E. Vincent, X. Quidelleur, N. J. Shackleton, and Y. Lancelot (1994), The astronomical theory of climate and the age of the Brunhes-Matuyama magnetic reversal, *Earth and Planetary Science Letters*, 126, 91–108.
- Bentov, S., and J. Erez (2006), Impact of biomineralization processes on the Mg content of foraminiferal shells: A biological perspective, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7(1), doi:10.1029/2005GC001015.
- Berger, W. H. (1968), Planktonic foraminifera - Selective solution and paleoclimatic interpretation, *Deep-Sea Research*, 15(1), 31–;
- Berger, W. H., and G. R. Heath (1968), Vertical mixing in pelagic sediments, *Journal of Marine Research*, 26(2), 134–;
- Bijma, J., B. Hönisch, and R. E. Zeebe (2002), Impact of the ocean carbonate chemistry on living foraminiferal shell weight: Comment on “Carbonate ion concentration in glacial-age deep waters of the Caribbean Sea” by W. S. Broecker and E. Clark, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 3(11), doi:10.1029/2002GC000388.
- Bintanja, R., R. S. W. van de Wal, and J. Oerlemans (2005), Modelled atmospheric temperatures and global sea levels over the past million years., *Nature*, 437(7055), 125–8, doi:10.1038/nature03975.
- Bostock, H., B. Hayward, and H. Neil (2011), Deep-water carbonate concentrations in the southwest Pacific, *Deep Sea Research I*, 58(1), 72–85, doi:10.1016/j.dsr.2010.11.010.
- Bourdin, C., E. Douville, and D. Genty (2011), Alkaline-earth metal and rare-earth element incorporation control by ionic radius and growth rate on a stalagmite from the Chauvet Cave, Southeastern France, *Chemical Geology*, 290(1-2), 1–11, doi:10.1016/j.chemgeo.2011.08.006.
- Boussetta, S., F. Bassinot, a. Sabbatini, N. Caillon, J. Nouet, N. Kallel, H. Rebaubier, G. Klinkhammer, and L. Labeyrie (2011), Diagenetic Mg-rich calcite in Mediterranean sediments: Quantification and impact on foraminiferal Mg/Ca thermometry, *Marine Geology*, 280(1-4), 195–204, doi:10.1016/j.margeo.2010.12.011.
- Bouttes, N., D. Paillard, D. M. Roche, C. Waelbroeck, M. Kageyama, a. Lourantou, E. Michel, and L. Bopp (2012), Impact of oceanic processes on the carbon cycle during the last termination, *Climate of the Past*, 8(1), 149–170, doi:10.5194/cp-8-149-2012.
- Boyer, T. P. et al. (2009), *World Ocean Database 2009*, NOAA Atlas NESDIS, 66. U.S. Department of Commerce. NOAA. National Environmental Satellite, Data, and Information Service: Silver Spring. 219 pp (+2 CD).
- Boyle, E. A. (1983), Manganese carbonate overgrowths on foraminifera tests, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(10), 1815–1819.
- Boyle, E. A., and L. D. Keigwin (1985), Comparison of Atlantic and Pacific paleochemical records for the last 215,000 years: changes in deep ocean circulation and chemical inventories, *Earth and Planetary Science Letters*, 76(1-2), 135–150, doi:10.1016/0012-821X(85)90154-2.
- Broecker, W., and J. Yu (2011), What do we know about the evolution of Mg to Ca ratios in seawater?, *Paleoceanography*, 26(3), 1–8, doi:10.1029/2011 PA002120.
- Broecker, W. S. (2003), Glacial-age deep sea carbonate ion concentrations, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4(6), 1–8, doi:10.1029/2003GC000506.
- Broecker, W. S. (2007), Climate change CO<sub>2</sub> arithmetic, *Science*, 315(5817), 1371, doi:10.1126/science.1139585.
- Broecker, W. S., and E. Clark (1999), CaCO<sub>3</sub> size distribution: a paleocarbonate ion proxy?, *Paleoceanography*, 14(5), 596–604.
- Broecker, W. S., and E. Clark (2002), A major dissolution event at the close of MIS 5e in the western equatorial Atlantic, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 3(2), 1–5.

- Broecker, W. S., and G. H. Denton (1989), The role of ocean-atmosphere reorganizations in glacial cycles, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(10), 2465–2501, doi:10.1016/0016-7037(89)90123-3.
- Broecker, W. S., and E. Maier-Reimer (1992), The influence of air and sea exchange on the carbon isotope distribution in the sea, *Global Biogeochemical Cycles*, 6(3), 315–320, doi:10.1029/92GB01672.
- Broecker, W. S., and T.-H. Peng (1982), *Tracers in the sea*, Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University.
- Broecker, W. S., and T.-H. Peng (1987), The role of CaCO<sub>3</sub> compensation in the glacial to interglacial atmospheric CO<sub>2</sub> change, *Global Biogeochemical Cycles*, 1, 15–29.
- Broecker, W. S., and T.-H. Peng (1992), Interhemispheric transport of carbon dioxide by ocean circulation, *Nature*, 356(6370), 587–589, doi:10.1038/356587a0.
- Broecker, W. S., and T.-H. Peng (1998), *Greenhouses Puzzles: Keeling's world, Martin's world, Walker's world*, 2nd ed., Eldigio Press, Palisades, New York.
- Broecker, W. S., and T. Takahashi (1978), Relationship between lysocline depth and insitu carbonate ion concentration, *Deep-Sea Research*, 25(1), 65–95.
- Broecker, W. S., R. F. Anderson, E. Clark, and M. Fleisher (2001a), Record of seafloor CaCO<sub>3</sub> dissolution in the equatorial Pacific, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2(6), doi:doi:10.1029/2000GC000151.
- Broecker, W. S., J. Lynch-Stieglitz, E. Clark, I. Hajdas, and G. Bonani (2001b), What caused the atmosphere's CO<sub>2</sub> content to rise during the last 8000 years?, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2(10), doi:10.1029/2001GC000177.
- Brovkin, V., a. Ganopolski, D. Archer, and G. Munhoven (2012), Glacial CO<sub>2</sub> cycle as a succession of key physical and biogeochemical processes, *Climate of the Past*, 8(1), 251–264, doi:10.5194/cp-8-251-2012.
- Brown, R. E., L. D. Anderson, E. Thomas, and J. C. Zachos (2011), A core-top calibration of B/Ca in the benthic foraminifers *Nuttallides umbonifera* and *Oridorsalis umbonatus*: A proxy for Cenozoic bottom water carbonate saturation, *Earth and Planetary Science Letters*, 310(3-4), 360–368, doi:10.1016/j.epsl.2011.08.023.
- Brown, S., and H. Elderfield (1996), Variations in Mg/Ca and Sr/Ca ratios of planktonic foraminifera caused by postdepositional dissolution : Evidence of shallow Mg-dependent dissolution preferentially, *Paleoceanography*, 11(5), 543–551.

- Catubig, N., and D. Archer (1998), Global deep-sea burial rate of calcium carbonate during the last glacial maximum, *Paleoceanography*, 13(3), 298–310.
- Cléroux, C., E. Cortijo, P. Anand, L. D. Labeyrie, F. Bassinot, N. Caillon, and J.-C. Duplessy (2008), Mg/Ca and Sr/Ca ratios in planktonic foraminifera: Proxies for upper water column temperature reconstruction, *Paleoceanography*, 23(PA3214), doi:doi:10.1029/2007PA001505.
- Curry, W. B., and G. P. Lohmann (1986), Late Quaternary carbonate sedimentation at Sierra Leone Rise (eastern equatorial Atlantic Ocean), *Marine Geology*, 70, 223–250.
- Curry, W. B., and G. P. Lohmann (1990), Reconstructing past particles fluxes in the tropical Atlantic Ocean, *Paleoceanography*, 5, 487–505.

**D**e Villiers, S., M. Greaves, and H. Elderfield (2002), An intensity ratio calibration method for the accurate determination of Mg/Ca and Sr/Ca of marine carbonates by ICP-AES, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 3(8), doi:10.1029/2001GC000169.

Dekens, P. S. (2002), Core top calibration of Mg/Ca in tropical foraminifera: Refining paleotemperature estimation, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 3(4), doi:10.1029/2001GC000200.

Dickson, A. G. (1990b), Thermodynamics of the dissociation of boric-acid in synthetic seawater from 273.15K to 318.15K, *Deep-Sea Research Part A-Oceanographic Research Papers*, 37(5), 755–766.

Dickson, A. G., and F. J. Millero (1987), A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media, *Deep-Sea Research Part A-Oceanographic Research Papers*, 34(10), 1733–1743, doi:10.1016/0198-0149(87)90021-5.

Dickson, A. G., and J. P. Riley (1979), Estimation of acid dissociation constants from potentiometric titrations with strong base .1. Ionic product of water - KW, *Marine Chemistry*, 7(2), 89–99.

Dickson, A. G., D. J. Wesolowski, D. A. Palmer, and R. E. Mesmer (1990a), Dissociation constant of bisulfate ion in aqueous sodium chloride solutions to 250°C, *The Journal of Physical Chemistry*, 94(20), 7978–7985, doi:10.1021/j100383a042.

Dickson, J. a. D. (1995), Paleozoic Mg calcite preserved: Implications for the Carboniferous ocean, *Geology*, 23(6), 535, doi:10.1130/0091-7613(1995)023

Dissard, D., G. Nehrke, G. J. Reichart, and J. Bijma (2010), Impact of seawater pCO<sub>2</sub> on calcification and Mg/Ca and Sr/Ca ratios in benthic foraminifera calcite: results from culturing experiments with *Ammonia tepida*, *Biogeosciences*, 7, 81–93.

Douville, E., E. Salle, N. Frank, M. Eisele, E. Pons-Branchu, and S. Ayrault (2010), Rapid and accurate U–Th dating of ancient carbonates using inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry, *Chemical Geology*, 272(1–4), 1–11, doi:10.1016/j.chemgeo.2010.01.007.

Duplessy, J., N. Shackleton, R. G. Fairbanks, L. Labeyrie, D. W. Oppo, and N. Kallel (1988), Deepwater source variations during the last climatic cycle and their impact on the global deepwater circulation, *Paleoceanography*, 3(3), 343–360.

Duplessy, J.-C., N. J. Shackleton, R. K. Matthews, W. Prell, W. F. Ruddiman, M. Caralp, and C. H. Hendy (1984), <sup>13</sup>C Record of benthic foraminifera in the last interglacial ocean: Implications for the carbon cycle and the global deep water circulation, *Quaternary Research*, 21(2), 225–243, doi:10.1016/0033-5894(84)90099-1.

**E**lderfield, H., and G. Ganssen (2000), Past temperature and δ<sup>18</sup>O of surface ocean waters inferred from foraminiferal Mg/Ca ratios, *Nature*, 405(6785), 442–5, doi:10.1038/35013033.

Elderfield, H., M. Greaves, S. Barker, I. R. Hall, a. Tripathi, P. Ferretti, S. Crowhurst, L. Booth, and C. Daunt (2010), A record of bottom water temperature and seawater δ<sup>18</sup>O for the Southern Ocean over the past 440kyr based on Mg/Ca of benthic foraminiferal *Uvigerina* spp., *Quaternary Science Reviews*, 29(1–2), 160–169, doi:10.1016/j.quascirev.2009.07.013.

Emerson, S., and M. Bender (1981), Carbon fluxes at the sediment-water interface of the deep-sea - Calcium carbonate preservation, *Journal of Marine Research*, 39(1), 139–162.

Emerson, S., C. Sabine, M. F. Cronin, R. Feely, S. E. Cullison Gray, and M. DeGrandpre (2011), Quantifying the flux of CaCO<sub>3</sub> and organic carbon from the surface ocean using in situ measurements of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, pCO<sub>2</sub>, and pH, *Global Biogeochemical Cycles*, 25(3), 1–12, doi:10.1029/2010GB003924.

**F**arrell, J. W., and W. L. Prell (1989a), Climatic change and CaCO<sub>3</sub> preservation: an 800,000 year bathymetric reconstruction from the central equatorial pacific ocean, *Paleoceanography*, 4(4), 447–466.

Farrell, J. W., and W. L. Prell (1989b), Pacific CaCO<sub>3</sub> preservation and δ<sup>18</sup>O since 4 Ma: Paleoceanic and paleoclimatic implications, *Paleoceanography*, 6(4), 485–498.

Fehrenbacher, J., and P. Martin (2011a), Western equatorial Pacific deep water carbonate chemistry during the Last Glacial Maximum and deglaciation: Using planktic foraminiferal Mg/Ca to reconstruct sea surface temperature and seafloor dissolution, *Paleoceanography*, 26(2), 1–16, doi:10.1029/2010PA002035.

Foster, G. (2008), Seawater pH, pCO<sub>2</sub> and [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] 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, doi:10.1016/j.epsl.2008.04.015.

Friedrich, O., R. Schiebel, P. a. Wilson, S. Weldeab, C. J. Beer, M. J. Cooper, and J. Fiebig (2012), Influence of test size, water depth, and ecology on Mg/Ca, Sr/Ca, δ<sup>18</sup>O and δ<sup>13</sup>C in nine modern species of planktic foraminifers, *Earth and Planetary Science Letters*, 319-320, 133–145, doi:10.1016/j.epsl.2011.12.002.

**G**ehlen, M., F. Bassinot, L. Beck, and H. Khodia (2004), Trace element cartography of Globigerinoides ruber shells using particle-induced X-ray emission, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5(12), doi:10.1029/2004GC000822.

Gehlen, M., F. Bassinot, L. Chou, and D. McCorkle (2005a), Reassessing the dissolution of marine carbonates: I. Solubility, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 52(8), 1445–1460, doi:10.1016/j.dsr.2005.03.010.

Gehlen, M., F. C. Bassinot, L. Chou, and D. McCorkle (2005b), Reassessing the dissolution of marine carbonates: II. Reaction kinetics, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 52(8), 1461–1476, doi:10.1016/j.dsr.2005.03.011.

Graham, D. W., B. H. Corliss, M. L. Bender, and L. D. Keigwin (1981), Carbon and oxygen isotopic disequilibria of recent deep-sea benthic foraminifera, *Marine Micropaleontology*, 6(5-6), 483–497, doi:10.1016/0377-8398(81)90018-9.

Greaves, M. et al. (2008), Interlaboratory comparison study of calibration standards for foraminiferal Mg/Ca thermometry, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9(8), 1–27, doi:10.1029/2008GC001974.

**H**arding, D. J., J. W. Arden, and R. E. M. Rickaby (2006), A method for precise analysis of trace element/calcium ratios in carbonate samples using quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7(6), doi:10.1029/2005GC001093.

Hathorne, E. C., R. H. James, and R. S. Lampitt (2009), Environmental versus biomineralization controls on the intratest variation in the trace element composition of the planktonic foraminifera *G. inflata* and *G. scitula*, *Paleoceanography*, 24(4), 1–14, doi:10.1029/2009PA001742.

Hathorne, E. C. et al. (n.d.), Inter-laboratory study for coral Sr/Ca and other element/Ca ratio measurements, *in prep.*



- Hemming, N. G., and G. N. Hanson (1992), Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(1), 537–543.
- Hemming, N. G., R. J. Reeder, and S. R. Hart (1998), Growth-step-selective incorporation of boron on the calcite surface, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(17), 2915–2922, doi:10.1016/S0016-7037(98)00214-2.
- Hendry, K., R. Rickaby, M. Meredith, and H. Elderfield (2009), Controls on stable isotope and trace metal uptake in *Neoglobobulimina papyrifera* (sinistral) from an Antarctic sea-ice environment, *Earth and Planetary Science Letters*, 278(1-2), 67–77, doi:10.1016/j.epsl.2008.11.026.
- Hodell, D. A., C. A. Charles, and F. J. Sierro (2001), Late Pleistocene evolution of the ocean's carbonate system, *Earth and Planetary Science Letters*, 192(2), 109–124, doi:10.1016/S0012-821X(01)00430-7.
- Hover, V. C., L. M. Walter, and D. R. Peacor (2001), Early marine diagenesis of biogenic aragonite and Mg-calcite: new constraints from high-resolution STEM and AEM analyses of modern platform carbonates, *Chemical Geology*, 175(3-4), 221–248, doi:10.1016/S0009-2541(00)00326-0.
- Hönisch, B. (2004), Ground-truthing the boron isotope-paleo-pH proxy in planktonic foraminifera shells: Partial dissolution and shell size effects, *Paleoceanography*, 19(4), doi:10.1029/2004PA001026.
- Hönisch, B., and N. Hemming (2005), Surface ocean pH response to variations in pCO<sub>2</sub> through two full glacial cycles, *Earth and Planetary Science Letters*, 236(1-2), 305–314, doi:10.1016/j.epsl.2005.04.027.
- Hönisch, B., J. Bijma, A. D. Russell, H. J. Spero, M. R. Palmer, R. E. Zeebe, and A. Eisenhauer (2003), The influence of symbiont photosynthesis on the boron isotopic composition of foraminifera shells, *Marine Micropaleontology*, 49(1-2), 87–96, doi:10.1016/S0377-8398(03)00030-6.
- Hönisch, B., N. G. Hemming, and B. Loose (2007), Comment on “A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates” by M. Pagani, D. Lemarchand, A. Spivack and J. Gaillardet, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(6), 1636–1641, doi:10.1016/j.gca.2006.07.045.
- Hönisch, B., T. Bickert, and N. G. Hemming (2008), Modern and Pleistocene boron isotope composition of the benthic foraminifer *Cibicides wuellerstorfi*, *Earth and Planetary Science Letters*, 272(1-2), 309–318, doi:10.1016/j.epsl.2008.04.047.
- Hönisch, B. et al. (2012), The geological record of ocean acidification., *Science*, 335(6072), 1058–63, doi:10.1126/science.1208277.

**J**ansen, H., R. Zeebe, and D. Wolf-Gladrow (2002), Modeling the dissolution of settling CaCO<sub>3</sub> in the ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 16(2).

**K**akihana, H., M. Kotaka, S. Satoh, M. Nomura, and M. Okamoto (1977), Fundamental Studies on the Ion-Exchange Separation of Boron Isotopes, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 50(1), 158–163, doi:10.1246/bcsj.50.158.

Kaplan, J. O., I. C. Prentice, W. Knorr, and P. J. Valdes (2002), Modeling the dynamics of terrestrial carbon storage since the Last Glacial Maximum, *Geophysical Research Letters*, 29(22), 2074, doi:10.1029/2002GL015230.

Key, R. M., A. Kozir, C. L. Sabine, K. Lee, R. Wanninkhof, J. L. Bullister, R. A. Feely, F. J. Millero, C. Mordy, and T. Peng (2004), A global ocean carbon climatology: Results from Global Data Analysis Project (GLODAP), *Global Biogeochemical Cycles*, 18(4), 1–23, doi:10.1029/2004GB002247.

- Klochko, K., G. D. Cody, J. a. Tossell, P. Dera, and A. J. Kaufman (2009), Re-evaluating boron speciation in biogenic calcite and aragonite using  $^{11}\text{B}$  MAS NMR, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(7), 1890–1900, doi:10.1016/j.gca.2009.01.002.
- Köhler, P., H. Fischer, G. Munhoven, and R. E. Zeebe (2005), Quantitative interpretation of atmospheric carbon records over the last glacial termination, *Global Biogeochemical Cycles*, 19(4), 1–24, doi:10.1029/2004GB002345.
- Kroopnick, P. M. (1985), The distribution of  $^{13}\text{C}$  of  $\Sigma\text{CO}_2$  in the world oceans, *Deep-Sea Research Part A-Oceanographic Research Papers*, 32(1), 57–84, doi:10.1016/0198-0149(85)90017-2.
- Kucera, M., A. Rosell-Melé, R. Schneider, C. Waelbroeck, and M. Weinelt (2005), Multiproxy approach for the reconstruction of the glacial ocean surface (MARGO), *Quaternary Science Reviews*, 24(7-9), 813–819, doi:10.1016/j.quascirev.2004.07.017.
- L**alicata, J. J., and D. W. Lea (2011), Pleistocene carbonate dissolution fluctuations in the eastern equatorial Pacific on glacial timescales: Evidence from ODP Hole 1241, *Marine Micropaleontology*, 79(1-2), 41–51, doi:10.1016/j.marmicro.2011.01.002.
- Le, J., and N. J. Shackleton (1992), Carbonate dissolution fluctuations in the western equatorial Pacific during the late Quaternary, *Paleoceanography*, 7(1), 21–42.
- Lear, C. H., and Y. Rosenthal (2006), Benthic foraminiferal Li/Ca: Insights into Cenozoic seawater carbonate saturation state, *Geology*, 34(11), 985, doi:10.1130/G22792A.1.
- Lee, K. (2003), An updated anthropogenic  $\text{CO}_2$  inventory in the Atlantic Ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 17(4), 1–17, doi:10.1029/2003GB002067.
- Lee, K., T.-W. Kim, R. H. Byrne, F. J. Millero, R. a. Feely, and Y.-M. Liu (2010), The universal ratio of boron to chlorinity for the North Pacific and North Atlantic oceans, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(6), 1801–1811, doi:10.1016/j.gca.2009.12.027.
- Legrande, A. N., and G. A. Schmidt (2006), Global gridded data set of the oxygen isotopic composition in seawater, *Geophysical Research Letters*, 33(12), doi:10.1029/2006GL026011.
- Lemarchand, D., J. Gaillardet, E. Lewin, and C. J. Allègre (2002), Boron isotope systematics in large rivers : implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic, *Chemical Geology*, 190, 123–140.
- Lemarchand, D., J. Gaillardet, E. Lewin, and C. J. Allègre (2000), The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH, *Nature*, 408(6815), 951–4, doi:10.1038/35050058.
- Levi, C. (2003), Etude des variations climatiques de la zone Indo-Pacifique: role des basses latitudes dans la variabilité millénaire du climat, PhD thesis, 181 pp., Université Paris XI, Orsay, France.
- Lisiecki, L. E., and M. E. Raymo (2005), A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic  $\delta^{18}\text{O}$  records, *Paleoceanography*, 20(1), 1–17, doi:10.1029/2004PA001071.
- Lisiecki, L. E. (2010), A benthic  $\delta^{13}\text{C}$ -based proxy for atmospheric  $\text{pCO}_2$  over the last 1.5 Myr, *Geophysical Research Letters*, 37(21), 1–5, doi:10.1029/2010GL045109.
- Locarnini, R. A., A. V. Mishonov, J. I. Antonov, T. P. Boyer, H. E. Garcia, O. K. Baranova, M. M. Zweng, and D. R. Johnson (2010), *WORLD OCEAN ATLAS 2009 Volume 1 : Temperature*, edited by S. Levitus, NOAA Atlas NESDIS 68, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.

- Lohmann, G. P. (1995), A model for variation in the chemistry of planktonic foraminifera due to secondary calcification and selective dissolution, *Paleoceanography*, 10(3), 445–457.
- Ludwig, W., J.-L. Probst, and S. Kempe (1996), Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion, *Global Biogeochemical Cycles*, 10(1), 23, doi:10.1029/95GB02925.
- Lynch-Stieglitz, J., T. F. Stocker, W. S. Broecker, and R. G. Fairbanks (1995), The influence of air-sea exchange on the isotopic composition of oceanic carbon : observations and modeling, *Global Biogeochemical Cycles*, 9(4), 653–665.
- Lüthi, D. et al. (2008), High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000-800,000 years before present., *Nature*, 453(7193), 379–82, doi:10.1038/nature06949.

**M**a, W., J. Tian, Q. Li, and P. Wang (2011), Simulation of long eccentricity (400-kyr) cycle in ocean carbon reservoir during Miocene Climate Optimum: Weathering and nutrient response to orbital change, *Geophysical Research Letters*, 38(10), 1–5, doi:10.1029/2011GL047680.

- Marchitto, T., J. Lynchstieglitz, and S. Hemming (2005), Deep Pacific CaCO<sub>3</sub> compensation and glacial–interglacial atmospheric CO<sub>2</sub>, *Earth and Planetary Science Letters*, 231(3-4), 317–336, doi:10.1016/j.epsl.2004.12.024.
- Marchitto, T. M., W. B. Curry, and D. W. Oppo (2000), Zinc concentrations in benthic foraminifera reflect seawater chemistry, *Paleoceanography*, 15(3), 299, doi:10.1029/1999PA000420.
- Marshall, J., and K. Speer (2012), Closure of the meridional overturning circulation through Southern Ocean upwelling, *Nature Geoscience*, 5(3), 171–180, doi:10.1038/ngeo1391.
- Martin, J. (1990), Glacial-interglacial CO<sub>2</sub> change: the iron hypothesis, *Paleoceanography*, 5(1), 23.
- Mathien-Blard, E., and F. Bassinot (2009), Salinity bias on the foraminifera Mg/Ca thermometry: Correction procedure and implications for past ocean hydrographic reconstructions, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 10(12), doi:10.1029/2008GC002353.
- McCorkle, D. C., L. D. Keigwin, B. H. Corliss, and S. R. Emerson (1990), The influence of microhabitats on the carbon isotopic composition of deep-sea benthic foraminifera, *Paleoceanography*, 5(2), 161, doi:10.1029/PA005i002p00161.
- Mehrbach, C., C. H. Culberso, J. E. Hawley, and R. M. Pytkowicz (1973), Measurement of apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure, *Limnology and oceanography*, 18(6), 897–907.
- Mekik, F., and L. Raterink (2008), Effects of surface ocean conditions on deep-sea calcite dissolution proxies in the tropical Pacific, *Paleoceanography*, 23(1), 1–15, doi:10.1029/2007PA001433.
- Mekik, F. a., R. F. Anderson, P. Loubere, R. François, and M. Richaud (2012), The mystery of the missing deglacial carbonate preservation maximum, *Quaternary Science Reviews*, 39, 60–72, doi:10.1016/j.quascirev.2012.01.024.
- Michel, E., L. D. Labeyrie, J.-C. Duplessy, N. Gorfti, M. Labracherie, and J.-L. Turon (1995), Could deep subantarctic convection feed the world deep basins during the Last Glacial Maximum?, *Paleoceanography*, 10(5), 927, doi:10.1029/95PA00978.
- Millero, F. J. (1995a), Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(4), 661–677.

- Millero, F. J., G. K. Ward, A. L. Surdo, and F. Huang (2012), Effect of pressure on the dissociation constant of boric acid in water and seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 76, 83–92, doi:10.1016/j.gca.2011.10.024.
- Millero, J. (1995b), Studies of the carbonate system in seawater, *Science*, 42(11), 2035–2061.
- Milliman, J. D., and A. W. Droxler (1996), Neritic and pelagic carbonate sedimentation in the marine environment: ignorance is not bliss, *Geologische Rundschau*, 85(3), 496–504, doi:10.1007/BF02369004.
- Mix, A. C., N. G. Pisias, W. Rugh, J. Wilson, A. E. Morey, and T. K. Hagelberg (1995), Benthic foraminiferal stable isotope record from ODP Site 138-849 on the East Pacific Rise, in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, edited by N. Pisias, L. Mayer, T. Janecek, A. Palmer-Julson, and T. van Andel, 138, 371–412, College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- Monnin, E., A. Indermühle, A. Dällenbach, J. Flückiger, B. Stauffer, T. F. Stocker, D. Raynaud, and J. M. Barnola (2001), Atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations over the last glacial termination., *Science*, 291(5501), 112–4, doi:10.1126/science.291.5501.112.
- Morse, J. W., and F. T. McKenzie (1990), *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*, Elsevier.
- Mucci, A. (1983), The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures and one atmosphere total pressure, *American Journal of Sciences*, 283(7), 780–799.
- Murray, R., C. Knowlton, M. Leinen, A. C. Mix, and C. H. Polsky (2000), Export production and carbonate dissolution in the central equatorial Pacific Ocean over the past 1 Myr, *Paleoceanography*, 15(6), 570–592.
- Ni, Y. (2009), A comparative study of boron isotopes and trace elements of the marine foraminifers during the last glacial maximum and Holocene, *Science in China Series D: Earth Sciences*, 53(1), 91–100, doi:10.1007/s11430-009-0179-8.
- Ni, Y., G. L. Foster, T. Bailey, T. Elliott, D. N. Schmidt, P. Pearson, B. Haley, and C. Coath (2007), A core top assessment of proxies for the ocean carbonate system in surface-dwelling foraminifers, *Paleoceanography*, 22(3), doi:10.1029/2006PA001337.
- de Nooijer, L. J., T. Toyofuku, and H. Kitazato (2009), Foraminifera promote calcification by elevating their intracellular pH, *PNAS*, 106(36), 15374–8, doi:10.1073/pnas.0904306106.
- Nouet, J., and F. Bassinot (2007), Dissolution effects on the crystallography and Mg/Ca content of planktonic foraminifera *Globorotalia tumida* (*Rotaliina*) revealed by X-ray diffractometry, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8(10), 1–8, doi:10.1029/2007GC001647.
- Nürnberg, D., J. Bijma, and C. Hemleben (1996), Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(5), 803–814.
- Okai, T., A. Suzuki, M. Inoue, H. Kawahata, and N. Imai (2004), Collaborative analysis of GSJ/AIST geochemical reference materials JCp-1 (Coral) and JCT-1 (Giant Clam), *Chikyu Kagaku (Geochemistry)*, 38(4), 281–286.
- Ortiz, J. D., A. C. Mix, and R. W. Collier (1995), Environmental control of living symbiotic and asymbiotic foraminifera of the California Current, *Paleoceanography*, 10(6), 987, doi:10.1029/95PA02088.

Östlund, H. G., C. Craig, W. S. Broecker, and D. Spencer (1987), (eds), *GEOSECS Atlantic, Pacific and Indian Ocean Expeditions. Shorebased Data and Graphics*, GEOSECS Atlas Series, vol. 7, 200p, U.S. Government Printing Office, Washington D.C.

**P** agani, M., D. Lemarchand, A. Spivack, and J. Gaillardet (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, doi:10.1016/j.gca.2004.07.029.

Palmer, M. R., and P. N. Pearson (2003), A 23,000-year record of surface water pH and pCO<sub>2</sub> in the western equatorial Pacific Ocean., *Science*, 300(5618), 480–2, doi:10.1126/science.1080796.

Palmer, M. R., G. J. Brummer, M. J. Cooper, H. Elderfield, M. J. Greaves, G. J. Reichart, S. Schouten, and J. M. Yu (2010), Multi-proxy reconstruction of surface water pCO<sub>2</sub> in the northern Arabian Sea since 29ka, *Earth and Planetary Science Letters*, 295(1-2), 49–57, doi:10.1016/j.epsl.2010.03.023.

Pearson, P. N., and M. R. Palmer (1999), Middle eocene seawater pH and atmospheric carbon dioxide concentrations, *Science*, 284(5421), 1824–1826.

Pearson, P. N., and M. R. Palmer (2000), Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years, *Nature*, 406(6797), 695–699.

Peterson, L. C., and W. L. Prell (1985), Carbonate dissolution in Recent sediments of the eastern equatorial Indian Ocean: Preservation patterns and carbonate loss above the lysocline, *Marine Geology*, 64(3-4), 259–290, doi:10.1016/0025-3227(85)90108-2.

Petit, J., J. Jouzel, D. Raynaud, and N. Barkov (1999), Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, 399, 429–436.

Prieto, F. M., and F. Millero (2002), The values of pK<sub>1</sub> + pK<sub>2</sub> for the dissociation of carbonic acid in seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(14), 2529–2540.

**R** ae, J. W. B., G. L. Foster, D. N. Schmidt, and T. Elliott (2011), Boron isotopes and B/Ca in benthic foraminifera: Proxies for the deep ocean carbonate system, *Earth and Planetary Science Letters*, 302(3-4), 403–413, doi:10.1016/j.epsl.2010.12.034.

Raitzsch, M., E. C. Hathorne, H. Kuhnert, J. Groeneveld, and T. Bickert (2011a), Modern and late Pleistocene B/Ca ratios of the benthic foraminifer *Planulina wuellerstorfi* determined with laser ablation ICP-MS, *Geology*, 39(11), 1039–1042, doi:10.1130/G32009.1.

Raitzsch, M., H. Kuhnert, E. C. Hathorne, J. Groeneveld, and T. Bickert (2011b), U/Ca in benthic foraminifers: A proxy for the deep-sea carbonate saturation, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 12(6), 1–12, doi:10.1029/2010GC003344.

Reeder, R. J. (1983), Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 11, 1–47.

Regenberg, M., D. Nürnberg, S. Steph, J. Groeneveld, D. Garbe-Schönberg, R. Tiedemann, and W.-C. Dullo (2006), Assessing the effect of dissolution on planktonic foraminiferal Mg/Ca ratios: Evidence from Caribbean core tops, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7(7), doi:10.1029/2005GC001019.

Ridgwell, a, and R. Zeebe (2005), The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system, *Earth and Planetary Science Letters*, 234(3-4), 299–315, doi:10.1016/j.epsl.2005.03.006.

- Ridgwell, A. (2005), A Mid Mesozoic Revolution in the regulation of ocean chemistry, *Marine Geology*, 217(3-4), 339–357, doi:10.1016/j.margeo.2004.10.036.
- Ridgwell, A. (2007), Interpreting transient carbonate compensation depth changes by marine sediment core modeling, *Paleoceanography*, 22(4), 1–10, doi:10.1029/2006PA001372.
- Ridgwell, A., and J. C. Hargreaves (2007), Regulation of atmospheric CO<sub>2</sub> by deep-sea sediments in an Earth system model, *Global Biogeochemical Cycles*, 21(2), 1–14, doi:10.1029/2006GB002764.
- Robbins, L. L., M. E. Hansen, J. A. Kleypas, and S. C. Meylan (2010), *CO2calc: A user-friendly seawater carbon calculator for Windows, Max OS X, and iOS (iPhone)*, U.S. Geological Survey Open-File Report.
- Rollion-bard, C., D. Blamart, J. Trebosc, G. Tricot, A. Mussi, and J. Cuif (2011), Boron isotopes as pH proxy: a New Look at Boron Speciation in Deep-Sea Corals using 11B MAS NMR and EELS, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, doi:10.1016/j.gca.2010.11.023.
- Rosenthal, Y., and G. P. Lohmann (2002), Accurate estimation of sea surface temperatures using dissolution-corrected calibrations for Mg / Ca paleothermometry, *Paleoceanography*, 17(3), 1–6, doi:10.1029/2001PA000749.
- Rosenthal, Y., M. P. Field, and R. M. Sherrell (1999), Precise determination of element/calcium ratios in calcareous samples using sector field inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 71, 3248–3253.
- Rosenthal, Y., G. P. Lohmann, K. C. Lohmann, and R. M. Sherrell (2000), Incorporation and preservation of Mg in Globigerinoides sacculifer : Implications for reconstructing the temperature and 18O/16O of seawater, , 66(1), 135–145.
- Rosenthal, Y. et al. (2004), Interlaboratory comparison study of Mg/Ca and Sr/Ca measurements in planktonic foraminifera for paleoceanographic research, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5(4), doi:10.1029/2003GC000650.
- Rosenthal, Y., C. H. Lear, D. W. Oppo, and B. K. Linsley (2006), Temperature and carbonate ion effects on Mg/Ca and Sr/Ca ratios in benthic foraminifera: Aragonitic species Hoeglundina elegans, *Paleoceanography*, 21(1), 1–14, doi:10.1029/2005PA001158.
- Russell, A., S. Emerson, B. K. Nelson, J. Erez, and D. W. Lea (1994), Uranium in foraminiferal calcite as recorder of seawater uranium concentrations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(2), 671–681.
- Rutberg, R., S. Hemming, and S. Goldstein (2000), Reduced North Atlantic Deep Water flux to the glacial Southern Ocean inferred from neodymium isotope ratios, *Nature*, 405(6789), 935–8, doi:10.1038/35016049.

**S**abbatini, A., F. Bassinot, S. Boussetta, A. Negri, H. Rebaubier, F. Dewilde, J. Nouet, N. Caillon, and C. Morigi (2011), Further constraints on the diagenetic influences and salinity effect on Globigerinoides ruber (white) Mg/Ca thermometry: Implications in the Mediterranean Sea, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 12(10), doi:10.1029/2011GC003675.

Sabine, C. (2006), Global carbon cycle, in *Encyclopedia of Life Sciences*.

Sabine, C. L., R. M. Key, K. M. Johnson, F. J. Millero, A. Poisson, J. L. Sarmiento, D. W. R. Wallace, and C. D. Winn (1999), Anthropogenic CO<sub>2</sub> inventory of the southern ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 13(1), 179–198.

Sabine, C. L. et al. (2004), The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>, *Science*, 305(5682), 367–71, doi:10.1126/science.1097403.

- Sabine, C. L., R. M. Key, A. Kozyr, R. A. Feely, R. Wanninkhof, F. J. Millero, T.-H. Peng, J. L. Bullister, and K. Lee (2005), *Global Ocean Data Analysis Project: Results and Data*, ORNL/CDIAC-145, NDP-083, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.
- Sabine, C. L., R. M. Key, A. Kozyr, R. A. Feely, R. Wanninkhof, F. J. Millero, T. Peng, J. L. Bullister, and K. Lee (n.d.), Contributed by, *Science*, (2776).
- Sadekov, A., S. M. Eggins, P. De Deckker, U. Ninnemann, W. Kuhnt, and F. Bassinot (2009), Surface and subsurface seawater temperature reconstruction using Mg/Ca microanalysis of planktonic foraminifera *Globigerinoides ruber*, *Globigerinoides sacculifer*, and *Pulleniatina obliquiloculata*, *Paleoceanography*, 24(3), doi:10.1029/2008PA001664.
- Sanyal, A., N. Hemming, G. Hanson, and W. Broecker (1995), Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera, , 373(January), 234–236.
- Sanyal, A., N. G. Hemming, W. S. Broecker, D. W. Lea, H. J. Spero, and G. N. Hanson (1996), Oceanic pH control on the boron isotopic composition of foraminifera: Evidence from culture experiments, *Paleoceanography*, 11(5), 513, doi:10.1029/96PA01858.
- Sanyal, A., N. G. Hemming, W. S. Broecker, and G. N. Hanson (1997), Changes in pH in the eastern equatorial Pacific across stage 5-6 boundary based on boron isotopes in foraminifera, *Global Biogeochemical cycles*, 11(1), 125–133.
- Sarnthein, M., K. Winn, J. Duplessy, and M. Fontugne (1988), Influence on CO<sub>2</sub> reservoirs of the deepglobal variations of surface ocean productivity in low and mid latitudes: influence on CO<sub>2</sub> reservoirs of the deep ocean and atmosphere during the last 21,000 years, *Paleoceanography*, 3(1), 361–399.
- Schlitzer, R. (2011), Ocean Data View, <http://odv.awi.de>.
- Schmidt, M. W., H. J. Spero, and D. W. Lea (2004), Links between salinity variation in the Caribbean and North Atlantic thermohaline circulation., *Nature*, 428(6979), 160–3, doi:10.1038/nature02346.
- Seki, O., G. L. Foster, D. N. Schmidt, A. Mackensen, K. Kawamura, and R. D. Pancost (2010), Alkenone and boron-based Pliocene pCO<sub>2</sub> records, *Earth and Planetary Science Letters*, 292(1-2), 201–211, doi:10.1016/j.epsl.2010.01.037.
- Sen, S., J. F. Stebbins, N. G. Hemming, and B. Ghosh (1994), Coordination environments of B-impurities in calcite and aragonite polymorphs - A B-11 MAS NMR-study, *American Mineralogist*, 79(9-10), 819–825.
- Shackleton, N. (2000), The 100,000-year ice-Age cycle identified and found to lag temperature, carbon dioxide, and orbital eccentricity, *Science*, 289(5486), 1897–902.
- Shackleton, N. J. (1974), Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and the benthonic foraminifera genus *uvigerina*: isotopic changes in the ocean durinf the last glacial, in *Variation du climat au cours du Pléistocène*, edited by J. Labeyrie, pp. 203–209.
- Siddall, M., B. Hönisch, C. Waelbroeck, and P. Huybers (2010), Changes in deep Pacific temperature during the mid-Pleistocene transition and Quaternary, *Quaternary Science Reviews*, 29(1-2), 170–181, doi:10.1016/j.quascirev.2009.05.011.
- Siegenthaler, U. et al. (2005), Stable carbon cycle-climate relationship during the Late Pleistocene., *Science*, 310(5752), 1313–7, doi:10.1126/science.1120130.
- Sinclair, D., L. Kinsley, and M. McCulloch (1998), High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS, *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Spero, H. J., and D. W. Lea (2002), The cause of carbon isotope minimum events on glacial terminations, *Science*, 296(5567), 522–5, doi:10.1126/science.1069401.

Spivack, A. J., and C.-F. You (1997), Boron isotopic geochemistry of carbonates and pore waters, Ocean Drilling Program Site 851, *Earth and Planetary Science Letters*, 152(1-4), 113–122, doi:10.1016/S0012-821X(97)00134-9.

Spivack, A. J., C.-F. You, and H. J. Smith (1993), Foraminiferal boron isotope ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr, *Nature*, 363(6425), 149–151.

Stoll, H., G. Langer, N. Shimizu, and K. Kanamaru (2012), B/Ca in coccoliths and relationship to calcification vesicle pH and dissolved inorganic carbon concentrations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 80, 143–157, doi:10.1016/j.gca.2011.12.003.

**T**akahashi, T., and S. Sutherland (2002), Global sea–air CO<sub>2</sub> flux based on climatological surface ocean p CO<sub>2</sub>, and seasonal biological and temperature effects, *Deep Sea Research Part II*, 49, 1601–1622.

The Mendeley Support Team (2011), Getting Started with Mendeley, *Mendeley Desktop*, 1–16.

Thurman, H. V., and A. P. Trujillo (2002), *Essentials of oceanography*, 7th edition, Prentice Hall PTR.

Toggweiler, J. R. (1999), Variation of atmospheric CO<sub>2</sub> by ventilation of the ocean’s deepest water, *Paleoceanography*, 14(5), 571–588.

Toggweiler, J. R., J. L. Russell, and S. R. Carson (2006), Midlatitude westerlies, atmospheric CO<sub>2</sub>, and climate change during the ice ages, *Paleoceanography*, 21(2), 1–15, doi:10.1029/2005PA001154.

Tripati, A. K., C. D. Roberts, and R. a Eagle (2009), Coupling of CO<sub>2</sub> and ice sheet stability over major climate transitions of the last 20 million years., *Science*, 326(5958), 1394–7, doi:10.1126/science.1178296.

Tripati, A. K., C. D. Roberts, R. a. Eagle, and G. Li (2011), A 20 million year record of planktic foraminiferal B/Ca ratios: Systematics and uncertainties in pCO<sub>2</sub> reconstructions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(10), 2582–2610, doi:10.1016/j.gca.2011.01.018.

**V**engosh, A., Y. Kolodny, A. Starinsky, A. R. Chivas, and M. T. McCulloch (1991), Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(10), 2901–2910, doi:10.1016/0016-7037(91)90455-E.

Vázquez Riveiros, N., C. Waelbroeck, L. Skinner, D. M. Roche, J.-C. Duplessy, and E. Michel (2010), Response of South Atlantic deep waters to deglacial warming during Terminations V and I, *Earth and Planetary Science Letters*, 298(3-4), 323–333, doi:10.1016/j.epsl.2010.08.003.

**W**aelbroeck, C., L. Labeyrie, E. Michel, J. C. Duplessy, and J. F. Mcmanus (2002), Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records, , 21, 295–305.

Wanninkhof, R. (1992), Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, *Journal of Geophysical Research*, 97(C5), 7373, doi:10.1029/92JC00188.

Wanninkhof, R., S. C. Doney, T. Takahashi, and W. R. McGillis (2002), The effect of using time-averaged winds on regional air–sea CO<sub>2</sub> fluxes, in *Donelan M., Drennan W., Saltzman E., Wanninkhof R. (Eds.), Gas Transfer at Water Surfaces, AGU Geophys. Monograph 127, Washington, DC., pp. 351–356.*



- Wara, M. W., L. D. Anderson, S. A. Schellenberg, R. Franks, A. C. Ravelo, and M. L. Delaney (2003), Application of a radially viewed inductively coupled plasma- optical emission spectrophotometer to simultaneous measurement of Mg/Ca, Sr/Ca, and Mn/Ca ratios in marine biogenic carbonates, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4(8), 1–14, doi:10.1029/2003GC000525.
- Wolf-Gladrow, D. A., U. Riesebell, S. Burkhardt, and J. Bijma (1999), Direct effects of CO<sub>2</sub> concentration on growth and isotopic composition of marine plankton, *Tellus B*, 51(2), 461–476, doi:10.1034/j.1600-0889.1999.00023.x.

**Y**u, J., and H. Elderfield (2007), Benthic foraminiferal B/Ca ratios reflect deep water carbonate saturation state, *Earth and Planetary Science Letters*, 258(1-2), 73–86, doi:10.1016/j.epsl.2007.03.025.

Yu, J., J. Day, M. Greaves, and H. Elderfield (2005), Determination of multiple element/calcium ratios in foraminiferal calcite by quadrupole ICP-MS, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 6(8), 1–9, doi:10.1029/2005GC000964.

Yu, J., H. Elderfield, and B. Hönisch (2007), B/Ca in planktonic foraminifera as a proxy for surface seawater pH, *Paleoceanography*, 22(2), doi:10.1029/2006PA001347.

Yu, J., H. Elderfield, Z. Jin, and L. Booth (2008), A strong temperature effect on U/Ca in planktonic foraminiferal carbonates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(20), 4988–5000, doi:10.1016/j.gca.2008.07.011.

Yu, J., G. L. Foster, H. Elderfield, W. S. Broecker, and E. Clark (2010), An evaluation of benthic foraminiferal B/Ca and δ<sup>11</sup>B for deep ocean carbonate ion and pH reconstructions, *Earth and Planetary Science Letters*, 293(1-2), 114–120, doi:10.1016/j.epsl.2010.02.029.

**Z**eebe, R. E. (2005), Stable boron isotope fractionation between dissolved B(OH)<sub>3</sub> and B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(11), 2753–2766, doi:10.1016/j.gca.2004.12.011.

Zeebe, R. E., and D. Wolf-Gladrow (2001), *CO<sub>2</sub> in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes*, Elsevier Oceanography series.

Zeebe, R. E., D. Wolf-Gladrow, J. Bijma, and B. Hönisch (2003), Vital effects in foraminifera do not compromise the use of δ<sup>11</sup>B as a paleo- pH indicator: Evidence from modeling, *Paleoceanography*, 18(2), doi:10.1029/2003PA000881.

## **Annexes**



## Annexe 1

### **Matériels et réactifs nécessaire au nettoyage des foraminifères pour la mesure du B/Ca et du Mg/Ca**

#### Préparation des réactifs

Petit rappel de chimie de base : toujours verser **l'acide (ou le réactif) dans l'eau** et pas l'inverse. Pour s'en rappeler : « On peut mettre un A dans un O, mais pas de O dans un A ». En effet, lorsque l'on verse un liquide dans un récipient contenant un autre liquide, c'est de ce dernier que proviendront les projections de liquide. Il vaut donc mieux que ces projections soit de l'eau plutôt que de l'acide.

#### Préparation de l'acide à 10% pour vaisselle

*ATTENTION : mettre en route la hotte.*

-Remplir la bouteille prévue pour la préparation du 10% (sous la hotte) avec d' H<sub>2</sub>O UHQ jusqu'à la marque (850mL).

-Prendre le flacon de 250mL avec 1 trait de jauge à 150mL marqué au feutre.

-Verser 150ml d'HNO<sub>3</sub> (69%) (sous la hotte) dans la bouteille de préparation.

#### Rinçage des pointes de pipettes :

Acide (10%, HNO<sub>3</sub>) : 3 fois

H<sub>2</sub>O Elga UHQ : 3 fois

#### Extraction des argiles

H<sub>2</sub>O Elga UHQ

Éthanol

### Oxydant (pour extraire la matière organique)

On veut du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,3%

250 µL de solution est nécessaire par échantillon

Une préparation du réactif doit être réalisée pour chaque série d'échantillons

#### Préparation à partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% w/v et NaOH 0,1M.

Préparation du NaOH 0,1M

-Mettre un peu d'eau UHQ dans une fiole de 100 mL.

-Ajouter 1mL de NaOH (30%) dans la fiole.

-Compléter au trait de jauge avec de l'eau UHQ.

Préparation du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,3%

-Sortir la bouteille du frigo avant pour atteindre la T° ambiante avant utilisation.

-Prendre un tube Falcon 50 mL.

-Mettre 100µL d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% w/v (pipeter dans petite fiole relais de 5 mL).

-Mettre 150 µL de NaOH 0,1M pour tamponner la solution (la soude contient des traces de bore, il faut donc en limiter la quantité)

-Compléter à 10ml avec de l'eau UHQ.

### Préparation du HNO<sub>3</sub> 0,1M

Une fiole jaugée d'1L est normalement préconisée pour la dilution, mais s'agissant de verre il est préférable d'utiliser le flacon en FEP prévu pour cette préparation

-Utiliser comme acide de départ le HNO<sub>3</sub> 65% (15M) Normatom ultra pur.

-Prendre la bouteille sous la hotte prévue pour préparation.

-Remplir à moitié d'eau ultrapure.

-Ajouter 6,67 mL d'HNO<sub>3</sub> (65%).

-Compléter jusqu'au trait marquant le début du col du flacon

### Préparation du HNO<sub>3</sub> 0,001M pour leaching

À partir du HNO<sub>3</sub> 0,1M.

-Mettre une peu d'eau UHQ dans une fiole de 25 mL.

-Ajouter 250 µL d'acide 0,1M.

-Compléter avec de l'eau UHQ jusqu'à 25 mL.

### 3. Nettoyage des micro tubes de 0,5 ml

- 1) Préparer un bain d'acide dans les récipients cylindriques Nalgène avec couvercle blanc.
- 2) Mettre de l'acide avec un compte-gouttes dans chacun des tubes (et dans chaque couvercle) en s'assurant qu'il ne reste pas de bulles d'air dedans. Puis les plonger dans un bain d'acide HNO<sub>3</sub> 10% préparé de frais avec leurs couvercles ouverts.
- 3) Fermer le récipient cylindrique et laisser 24 heures.
- 4) Retirer l'acide de chaque tube : ouvrir le couvercle et verser l'acide dans un nouveau récipient identique pour récupérer l'acide (**Attention : il ne doit pas resservir pour laver des tubes PCR, mais peut être réutilisé pour les tubes PP qui servent lors du nettoyage ou pour la mesure préalable sur ICP-AES** ). Refermer le couvercle, agiter le récipient pour se débarrasser de l'acide encore présent au fond des tubes, rouvrir et retirer l'acide une nouvelle fois.
- 6) Rincer 1-2 fois avec de l'eau Elga la totalité du récipient en agitant pour chaque rinçage.
- 7) Rincer chaque tube 2-3 fois individuellement avec une pissette d'eau UHQ
- 8) Faire sécher les microtubes à l'étuve quelques heures. Fermer les tubes, puis placer chaque batch dans un sachet hermétique fermé, numéroté et daté.

Il convient de mesurer de 4-5 tubes PCR par batch préalablement à l'analyse afin de vérifier le niveau de blanc. Si plusieurs de ces tubes sont pollués, le batch ne doit pas être utilisé.

### 4. Matériel à utiliser

- **Tubes en PCR** : Trefflab 0,5 mL PCR-Tubes, flat cap, clear, RNase DNase free
- **Tubes en PP** : Eppendorf 0,5 mL PP, flat cap
- Acide HNO<sub>3</sub> de qualité Normapur (vaisselle ou rinçage des cônes uniquement) ou Normatom (tous les autres acides ; 0,1M et 0,001M par exemple)
- Pointes de pipettes **incolors**, la coloration pouvant induire la présence de bore
- **Éviter à tout prix le verre**, y compris pour rincer les pointes de pipettes. Préférer les récipients en Teflon ou en FEP (Nalgene par exemple). De même, pour la préparation des réactifs, éviter le verre (fiolle jaugée notamment) et prendre plutôt des tubes Falcon (10 ou 50 mL, PP) dont on connaît la

propreté (ils ne relarguent pas de bore lors de ces phases de dilution). La préparation des réactifs ne requérant pas de dosage extrêmement précis, les falcons suffisent largement.

- **Protections :** Utiliser des gants en Nitrile non poudrés pour toutes les manipulations plutôt que des gants en latex (des gants plus résistants sont disponibles pour les manipulations des acides commerciaux non dilués). Il peut être judicieux d'utiliser une blouse en papier/plastique à la place de la traditionnelle blouse en coton, car ces dernières peuvent retenir trop d'impuretés qui peuvent ensuite contaminer l'échantillons. La hotte dispose d'une vitre protectrice qui ne doit **jamais** être relevée, on peut très bien regarder à travers pour surveiller les différentes étapes de lavage.
- Note sur la hotte à flux laminaire: pour l'allumer avant toute manipulation, appuyer sur le bouton près du croissant de lune pendant 2 secondes, on peut alors entendre le changement de régime de la hotte et voir le flux d'air varier sur l'écran. Faire de même pour l'éteindre. Attention aux feuilles volantes et autres car la hotte souffle à l'extérieur sur sa partie droite.

## Annexe 2

### **Protocole de préparation des échantillons pour la mesure des rapports B/Ca et Mg/Ca dans les foraminifères planctoniques et benthiques**

POUR CE PROTOCOLE, PREVOIR UN NOMBRE DE MICRO TUBES EN PCR ET EN PP **PROPRES** SUFFISANT

I.E. 2 FOIS LE NOMBRE (D'ECHANTILLONS + UN BLANC) **en PP**

Et 3 FOIS LE NOMBRE (D'ECHANTILLONS + UN BLANC) **en PCR**

Ex : pour 15 échantillons + 1 blanc, il faut laver  $2 * (15+1) = 32$  micro tubes PP et

$3 * (15+1) = 48$  tubes PCR

#### Protocole de nettoyage

Ce protocole s'inspire largement de celui utilisé à Cambridge et développé à partir du protocole d'analyse de Berker et al. (2003). Il est écrit pour des échantillons de l'espèce *G. bulloides*, froid (Mg/Ca <2mmol/mol). Il préconise l'utilisation de tube "non-relargueur" de Mg et de B avant les étapes impliquant de l'acide.

Il est important de noter que ce protocole pourra varier en fonction de chaque espèce.

(e.g. pour échantillons à fort Mg/Ca avec peu d'argiles, il sera possible de raccourcir quelques étapes, alors que pour des échantillons froids contenant des IRD il faudra être plus rigoureux.)

Ce protocole s'utilise pour des batchs de 11 échantillons (+1 blanc) et prend environ 4-6 heures pour un batch, et jusqu'à 8-9 heures pour 4 batchs (environ 40 échantillons, soit une journée complète de mesure Mg/Ca (run 1 + run 2) sur ICP-AES).

Le set idéal pour la mesure du B/Ca est de l'ordre de 30 échantillons (3 batchs et 3 blancs).



## 1. Pesée des forams

Cette méthode est suffisamment sensible pour des échantillons dont le poids est de l'ordre de 200 µg, mais il est préférable de travailler avec des échantillons plus grands, de 300 à 500 µg, pour des raisons statistiques. Cela correspond à 20-30 forams planctoniques (*G. ruber*, *G. bulloides*, *G. sacculifer*, etc... , dans la gamme de taille 250-315 µm) et environ 10-15 forams benthiques (*C. wuellerstorfi* ou *C. kullenbergi*). Dans le cas d'échantillons plus petits (150-250 µg), on peut utiliser une autre stratégie :

- Diminuer le volume de dissolution pour conserver une concentration en Ca de 100 ppm (cf 1.6. : dissolution)

- Adapter les éléments analysés sur le quadrupole (par exemple supprimer l'uranium et /ou le cadmium et/ou le lithium qui ont des temps de comptage longs) pour conserver le nombre initial de balayage en masse malgré le plus petit volume de solution

- 1) Transférer les forams dans une capsule inox (à manipuler avec une pince coudée).
- 2) Peser les échantillons en utilisant une µbalance.
- 3) Enregistrer le poids des forams (attention de bien soustraire le poids de la capsule). Transférer les forams sur une plaque en verre sur laquelle aura été déposée au préalable une (petite) goutte d'eau.

Il est très important de précisément compter le nombre d'individus pesés par échantillon. Un comptage incorrect de 1 sur 20 représente 5% d'erreur sur la pesée.

## 2. Crushing

L'objectif de cette étape est d'ouvrir les loges des forams afin de facilement nettoyer l'intérieur des loges au cours des étapes de nettoyages qui suivront. Pour cela, il faut écraser l'échantillon délicatement entre deux plaques de verre. ATTENTION : trop écraser l'échantillon résultera en la perte d'échantillon au cours du nettoyage.

- 1) Déposer les forams dans une goutte d'eau sur la plaque de verre.
- 2) Déposer la seconde plaque sur la première et exercer une pression pour permettre l'ouverture des chambres (des loges).

ASTUCE : 2 tours de scotch sur chaque extrémité de la plaque de verre supérieure permettent un crushing efficace.

- 3) Relever la plaque de verre supérieure et regrouper tous les fragments sur la plaque inférieure.

4) Avec un pinceau humide, transférer les fragments dans un µtube (en PP, eppendorf) de 0,5mL propre.

### 3. Extraction des argiles

**Conseil :** Il peut être utile d'utiliser deux pipettes différentes lors de ces étapes (sauf 1 à 3):

- L'une de 500 µL ou la pipette à répétition pour ajouter l'eau dans le tube, que l'on a donc pas besoin de rincer
- L'autre de 500 µL ou 1 mL pour retirer l'eau contaminé en argiles du tube, que l'on prendra le soin de rincer après chaque échantillon (3 fois dans l'acide HNO<sub>3</sub> 10% frais, 3 fois dans l'eau ultrapure)

Ainsi, on peut réellement traiter les échantillons tube par tube sans devoir rincer la pipette à chaque fois.

ATTENTION : il faut aussi nettoyer les pointes avant la première utilisation (3x acide et 3x eau)

Pour cette étape, il est conseillé de traiter les échantillons **un par un** afin d'optimiser l'efficacité du nettoyage.

Taper les µtubes sur la pailleuse pour bien faire descendre les " morceaux " de forams au fond.

1) Introduire 500µL d'eau UHQ dans chaque micro tube afin de mettre en suspension la matière organique (les bulles d'air présentes au fond du tube peuvent être retirées en tapotant la base du tube de l'angle ou en utilisant la centrifugeuse).

2) Attendre que les carbonates aient sédimenté dans le fond.

3) À l'aide d'une pipette 500µL, aspirer l'eau au-dessus de l'échantillon.

Après ces trois étapes, tous les tubes doivent contenir environ 10 à 20µL d'eau.

4) Passer les échantillons aux ultrasons de 30'' à 2 minutes. (Ceci permet la séparation des argiles toujours présentes à la surface des tests).

Des argiles en suspension apparaissent sous la forme d'un résidu laiteux juste au-dessus de l'échantillon.

5) Avec une pipette de 500µL, ajouter de l'eau ultra pure dans chaque tube (pour agiter l'échantillon et mettre en suspension les argiles).

6) Attendre que l'échantillon se soit redéposé au fond du tube. Cette étape prendra quelques secondes (assez de temps pour que les carbonates aient le temps de se redéposer au fond). Après cette étape, la partie de l'échantillon restante sera principalement contaminée par des particules silicatées.

7) Retirer (aspirer) rapidement l'eau au-dessus de l'échantillon contenant les argiles.

8) Renouveler les étapes de (4) à (7), 4 fois. Répéter encore si des argiles en suspension sont toujours visibles après passage aux ultrasons.

Après ces étapes de nettoyage à l'eau, on utilisera l'éthanol qui permet de mettre en suspension les argiles les plus récalcitrantes. La faible viscosité de l'éthanol permet de détacher le matériel toujours attaché aux tests de carbonates.

- 9) Introduire 250µL d'éthanol à chaque échantillon.
- 10) Passer 2 minutes aux ultrasons.
- 11) Utiliser le vortex (lab dancer) pour mettre en suspension les argiles.
- 12) Attendre quelques secondes (30'') que l'échantillon repose au fond du tube et retirer l'éthanol.
- 13) Répéter les étapes 9 à 12, 1 fois.
- 14) Répéter les étapes 5 à 7 afin d'enlever l'éthanol, 2 fois.

#### 4. Extraction de la matière organique

1) Ajouter 250µL d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 0,3% (\*) à chaque tube. Fermer les capsules des tubes hermétiquement, les disposer et les sécuriser, entre le rack plexiglas et son couvercle afin d'éviter que les tubes s'ouvrent lorsqu'ils seront sous pression.

2) Placer le porte échantillons dans un bain d'eau bouillante pendant 10 minutes (se servir d'un chronomètre).

À 2'30'' et à 7'30'', retirer, et secouer ou taper le porte échantillons contre la pailasse, pour enlever les bulles de CO<sub>2</sub> générées par l'oxydation de la matière organique.

À 5 minutes, passer les échantillons 30'' aux ultrasons et/ou taper sur la pailasse, puis les remettre dans le bain d'eau bouillante après les avoir débarrassés des bulles d'air formées. (Retirer les bulles permet de maintenir le contact entre le réactif et l'échantillon).

3) À la fin des 10 minutes, utiliser la centrifugeuse pendant 1 minute à 10000tr/min, pour enlever les bulles et faire déposer les forams au fond. Retirer l'eau oxygénée à l'aide d'une pipette.

4) Répéter les étapes 1 à 3.

5) Rincer les échantillons à l'eau ultra pure 2 fois en veillant à rincer l'intérieur du bouchon (avec une pipette de 500µL que l'on rincera entre chaque rinçage).

(\*) Préparée avec NaOH à 0.1M pour neutraliser l'acidité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (100µL d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% et 150 µL de NaOH 0.1M dans 10 mL d'eau)

## **Si nécessaire : Extraction des particules de silice**

Cette étape est nécessaire si des grains de silice (particules noirâtres) ont été observés lors ou après le crushing. La centrifugation qui suit la dissolution permettra de séparer les particules non enlevées lors de cette étape, qu'elle soit faite ou non, mais comme cette centrifugation a lieu après la dissolution, il subsiste des risques de contamination par la dissolution partielle des particules lors de la dissolution de la calcite.

Prévoir un set de tubes prêts pour le transfert de l'échantillon. Le polypropylène contient du Mg et d'autres éléments qui peut être relargué par addition d'acide (notamment suite aux attaques des parois par les étapes précédentes). Il convient donc d'utiliser à partir de cette étape des tubes en PCR ( Trefflab PCR-tubes, flat cap, clear, RNase DNase free)

1) Observer l'échantillon dans son tube sous la bino en alternant un fond sombre et un fond clair (un morceau de carton blanc et noir suffit, certaines bino ayant un plateau réversible noir/blanc que l'on peut retourner)

2) Si des particules indésirables sont observées, transférer l'échantillon dans une coupelle en verre à l'aide d'une pipette de 50  $\mu$ L. Sinon, passer à l'étape (4)

3) Enlever les particules indésirables à l'aide d'un pinceau fin. Les carbonates encore colorés trop fortement doivent aussi être retirés.

## **Obligatoire : Transfert des échantillons dans des tubes propres**

Cette étape est essentielle pour éviter la contamination de l'échantillon par le relargage d'élément provenant du tube et qui peuvent représenter dans le cas du bore plus de 20% de la mesure en B/Ca.

Transférer l'échantillon dans un tube propre selon les étapes suivantes :

4) Ajouter 50  $\mu$ L d'eau ultrapure à l'échantillon et transférer immédiatement (et avec la même pipette) dans un tube propre pour éviter la sédimentation.

5) Répéter l'étape (4) de 3-4 fois pour être sûr que la totalité de l'échantillon a été transférée.

6) Retirer l'excès d'eau du tube propre pour ne laisser que 20-30  $\mu$ L de surnageant

## 5. Attaque à l'acide faible

Un acide dilué est utilisé afin de retirer des contaminants incorporés aux fragments de test, et notamment la calcite formée par recristallisation dans le sédiment.

- 1) Ajouter 250 $\mu$ L d' $\text{HNO}_3$  0.001M à chaque échantillon.
- 2) Passer 30 secondes aux ultrasons.
- 3) Retirer rapidement l'acide.
- 4) Ajouter avec une pipette de 500 $\mu$ L de l'eau UHQ rapidement afin d'éviter une dissolution excessive des carbonates.
- 5) Retirer le surplus d'eau.
- 6) Répéter les étapes 4 et 5.
- 7) Retirer le maximum d'eau.

À la fin de cette étape, les échantillons peuvent être stockés en attendant l'analyse. Ils seront dissous et dilués le même jour que leur analyse.

## 6. Dissolution

Afin d'assurer des dilutions précises, il est important que tous les volumes soient précisément pipetés à partir de cette étape.

- 1) Ajouter 350 $\mu$ L d' $\text{HNO}_3$  0.1M.
- 2) Passer quelques instants aux ultrasons en fonction des échantillons (vérifier que les échantillons sont bien dissous), puis au vortex. Au cours de cette étape, tapoter les échantillons contre la paillasse afin de faire s'échapper les bulles de  $\text{CO}_2$  et de permettre à la dissolution de se faire correctement.
- 3) Dès que la production de  $\text{CO}_2$  cesse, utiliser le vortex pour secouer l'échantillon afin de le mélanger.
- 4) Centrifuger les échantillons (10000 tour/min pendant 2 minutes) pour déposer au fond les petites particules de silices toujours présentes.
- 5) Transférer 300 $\mu$ L de la solution dans un tube propre, en laissant 50  $\mu$ L au fond de l'ancien tube.

Si l'acide de dissolution reste dans un échantillon contenant des silicates ou du matériel non carbonaté pour plus de temps que celui nécessaire à la dissolution des carbonates, il y a un fort risque de contamination par relargage d'élément dans la solution. Il faut donc passer à la mesure ICP immédiatement après cette étape.

De plus, si l'échantillon de départ est restreint (peu de forams), il est nécessaire de dissoudre l'échantillon dans un volume d'acide plus restreint (280 µL) afin d'être certain d'atteindre la concentration de 100 ppm de Ca requise pour la mesure du B/Ca sur ICP-QMS. En ce cas, on veillera à ne laisser que 30 µL de solution au fond de l'ancien tube.

## 7. Dilution

Après nettoyage et dissolution, 20-30 foraminifères planctoniques doivent donner une concentration de Ca comprise entre 100 et 200 ppm, en fonction de l'espèce de forams et de la masse d'échantillon perdue au cours du nettoyage (qui représente de 20 à parfois 60% de la masse initiale en fonction de la qualité du crushing, de l'encrassement des foraminifères ou encore de la précision des pipetages).

La méthode pour la mesure de B/Ca et Mg/Ca en utilisant un ICP-AES Vista-Pro et un ICP-QMS X-series II requiert, pour une précision et une justesse optimales, des solutions contenant une concentration connue de Ca de l'ordre de 100 ppm, et utilise une solution de ~350µL par analyse.

Deux runs pour chaque échantillon sont nécessaires. Un 1er run sur ICP-AES pour déterminer la concentration en Ca de l'échantillon et un 2nd run sur un ICP-QMS à une concentration optimum de Ca (100 ppm) pour la détermination des rapports B/Ca et Mg/Ca.

Pour les échantillons contenus dans 300µL d'HNO<sub>3</sub> à 0,1M après centrifugation, une dilution d'un facteur 5 doit être faite avant le 1er run, suivie par une dilution du reste de l'échantillon en fonction de la concentration de Ca désirée (100 ppm). Une dilution de facteur 7 peut être nécessaire pour des échantillons que l'on a dissous dans un plus petit volume suite à son petit nombre de forams.

1) Préparer une série de tubes propres pour la dilution. Des tubes en polypropylène suffisent pour cette étape sur ICP-AES et sont plus pratiques car de meilleures dimensions pour l'autosampler.

2) Ajouter 280µL d'HNO<sub>3</sub> à 0,1M à chaque tube

(Ou 300µL pour une dilution de facteur 7).

3) Ajouter 70µL d'échantillon afin d'obtenir une dilution de facteur 5

(Ou ajouter 50µL d'échantillon pour une dilution de facteur 7).

Si dilution /5 il reste 230µL d'échantillon pour le 2nd run

(Si dilution /7 il reste 200µL d'échantillon pour le 2nd run)

Un pipetage précis des volumes est nécessaire afin d'assurer une estimation correcte de la concentration en Ca et des dilutions effectuées avant le 2nd run.

4) En fonction de la concentration en Ca mesurée lors du premier run, diluer les échantillons à 100 ppm de Ca dans des tubes PCR propres avant de passer à l'analyse sur ICP-QMS.



## **Annexe 3**

### **Séquence de mesure du B/Ca sur ICP-QMS Thermo X-series<sup>II</sup> développé au LSCE**

Le tableau situé sur la page suivante montre l'enchaînement des séquences nécessaire à la mesure du B/Ca sur spectromètre de masse. Ce tableau met en évidence plusieurs grandes étapes :

1/ Les trois séquences de calibrations :

- Calibration en concentration, pour obtenir un grand nombre d'éléments chimiques différents
- Calibration du calcium seul (solution mono-élémentaire) pour cibler une gamme proche des 100 ppm de calcium requises pour les échantillons
- Calibration en ratio, pour une meilleure précision sur les éléments lithium, bore et magnésium

2/ La gestion des standards, qui sont mesurés :

- Après les calibrations pour vérifier leur validités
- Tout les 5 échantillons pour JCp-1, afin de contraindre la dérive machine
- Tout les 10 échantillons pour JCt-1, afin d'obtenir plusieurs mesures permettant la normalisation sur une valeur intercalibrée (qui reste actuellement à déterminer)
- Tout les 15 échantillons pour l'aragonite Ak et le BAM, qui sont des contrôles supplémentaires sur la dérive machine

3/ La gestion des blancs :

- Un blanc étant intercalé entre chaque échantillon, à l'exception des solutions de calibration
- Deux blancs étant intercalés après chaque échantillon très concentré en bore (dernière solution de calibration et chaque standard JCp-1) pour contrer l'effet mémoire du bore



Numéro d'échantillon	Nom de l'échantillon	Méthode d'analyse	Nombre de runs par échantillon	Rôle de la séquence
1	HNO3 0.1 N a1	Blank	10	
2	std0 bam VIII	Zero Addition Standard	10	
3	std1 1ppt	Addition Standard	10	Calibration en concentration pour une large gamme d'élément (Li, B, Mg, Na, Sr, Mn, Al, Ba, U...), avec des concentrations allant de 1ppt à 1ppm (sauf bore de 100 ppt à 10ppb pour éviter un gros effet mémoire) à calcium constant (100ppm)
4	std2 10ppt	Addition Standard	10	
5	std3 100ppt	Addition Standard	10	
6	std4 1ppb	Addition Standard	10	
7	std5 10ppb	Addition Standard	10	
8	std6 100ppb	Addition Standard	10	
9	std7 1ppm	Addition Standard	10	
10	HNO3 0.1N a2		10	
11	Ca 80 mono Ca	Fully Quant Standard	10	Calibration spécifique pour l'élément calcium, nécessaire en raison de l'encrassement. Concentrations centrées autour des 100ppm requis pour les échantillons (de 80 à 110 ppm)
12	Ca 90 mono Ca	Fully Quant Standard	10	
13	Ca 50 mono Ca	Fully Quant Standard	10	
14	Ca 100 mono Ca	Fully Quant Standard	10	
15	Ca 110 mono Ca	Fully Quant Standard	10	
16	HNO3 0.1 N b1		5	
17	BAM VIII 100		10	Contrôle croisé des calibrations et des standards internationaux (BAM, Aragonite Ak, Jcp-1 et Jct-1). Mesure référence du Jcp-1 pour le contrôle de la dérive
18	HNO3 0.1N b2		5	
19	Ar Ak V 100		10	
20	HNO3 0.1 N b3		5	
21	Jct-1 VI 100		10	
22	HNO3 0.1N c1		5	
23	Jcp-1 V 100		10	
24	HNO3 0.1N pot		5	
25	HNO3 0.1N c2		5	
26	std 0 ratio		10	Calibration en ratio spécifique aux éléments Li, B et Mg à calcium constant (100ppm). Les ratios utilisés s'échelonnent de 0 à 40 µmol/mol pour le Li/Ca, de 0 à 280 µmol/mol pour le B/Ca, et de 0 à 8 mmol/mol pour le Mg/Ca
27	std 1 ratio		10	
28	std 2 ratio		10	
29	std 3 ratio		10	
30	std 4 ratio		10	
31	std 5 ratio		10	
32	std 6 ratio		10	
33	HNO3 0.1 N pot		20	
34	HNO3 0.1 N c3		5	
35	Jct-1 VI 100 new tube		10	Mesure des standards Jcp-1 (dérive) et Jct-1
36	HNO3 0.1 N d1		5	
37	Jcp-1 V 100 new tube		10	
38	HNO3 0.1 N pot		5	
39	HNO3 0.1 N d2		5	
40	Sample 1		10	Première séquence de 5 échantillons, entrecoupés par le passage de blancs HNO3 0.1 N. A noter l'exemple du "Sample 5", où le nombre de runs a été adapté (de 10 à 6) en raison d'une faible quantité de solution
41	HNO3 0.1 N e1		5	
42	Sample 2		10	
43	HNO3 0.1 N e2		5	
44	Sample 3		10	
45	HNO3 0.1 N f1		5	
46	Sample 4		10	
47	HNO3 0.1 N f2		5	
48	Sample 5		6	
49	HNO3 0.1 N f3		5	
50	Jcp-1 V 100 new tube		10	Mesure du Jcp-1 (dérive)
51	HNO3 0.1 N pot		5	
52	HNO3 0.1 N g1		5	
53	Deuxième séquence de 5 échantillons entrecoupés de blancs			
54	Jct-1 VI 100 new tube		10	Nouveau passage de Jcp-1 (dérive) et Jct-1
55	HNO3 0.1 N i1		5	
56	Jcp-1 V 100 new tube		10	
57	HNO3 0.1 N pot		5	
58	HNO3 0.1 N i2		5	
59	Troisième séquence de 5 échantillons entrecoupés de blancs			
60	Ar Ak V 100 new tube		10	Mesure des standards Jcp-1 (dérive) et Jct-1, mais également BAM et Aragonite Ak pour ajouter au contrôle de la bonne maîtrise de la dérive
61	HNO3 0.1 N k3		5	
62	BAM VIII 100 new tube		10	
63	HNO3 0.1 N I1		5	
64	Jct-1 VI 100 new tube		10	
65	HNO3 0.1 N I2		5	
66	Jcp-1 V 100 new tube		10	
67	HNO3 0.1 N pot		5	
68	HNO3 0.1 N I3		5	