



HAL
open science

Perturbations biogéochimiques à la limite Crétacé-Paléogène : apport des isotopes du Soufre et du Calcium

Arbia Jouini

► **To cite this version:**

Arbia Jouini. Perturbations biogéochimiques à la limite Crétacé-Paléogène : apport des isotopes du Soufre et du Calcium. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2023. Français. NNT : 2023LORR0065 . tel-04443921

HAL Id: tel-04443921

<https://theses.hal.science/tel-04443921>

Submitted on 7 Feb 2024

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.



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse de doctorat

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE
Mention : Géosciences

Par **Arbia JOUINI**

**Perturbations biogéochimiques à la limite Crétacé-
Paléogène : apport des isotopes du Soufre et du Calcium**

Soutenue publiquement le 22 Mars 2023

Membres du jury

Directeur de thèse	Raphaël PIK	Professeur, CRPG, Nancy
	Guillaume PARIS	Chargé de recherche, CRPG, Nancy
Présidente du jury	Laurie REISBERG	Directrice de recherche, CRPG, Nancy
Rapporteurs	Nathalie VIGIER	Directrice de recherche, LOV Institut de la Mer, Villefranche
	Christophe THOMAZO	Maître de conférences, Université de Bourgogne
Examineur	Damien LEMARCHAND	Maître de conférences, ITES, Strasbourg
Membres invités	Annachiara BARTOLINI	Professeure, MNHN, Paris
	Guillaume CARO	Chargé de recherche, CRPG, Nancy

Remerciements

Il me sera très difficile de remercier tout le monde, car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Je voudrais tout d'abord remercier mes directeurs de thèse, **Guillaume Paris et Guillaume Caro** de m'avoir fait confiance et m'avoir donné l'occasion de faire une thèse de doctorat. **Guillaume Paris**, merci pour ton aide et ton soutien tout au long de la thèse. Merci aussi à ma co-encadrante **Annachiara BARTOLINI** pour toute son aide. Je suis ravie d'avoir travaillé en votre compagnie car outre votre appui scientifique, vous avez toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. Merci également aux personnels techniques de la plateforme IRISS.

Laurie REISBERG, directrice de recherche au CRPG. Merci de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être présidente de jury de ma thèse. **Nathalie VIGIER et Christophe THOMAZO** m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse, ils ont pris le temps de m'écouter et de discuter avec moi. Leurs remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle. Pour tout cela je les remercie.

Je tiens à remercier **Damien LEMARCHAND** d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse et pour sa participation scientifique ainsi que le temps qu'il a consacré à ma recherche. Je tiens à remercier également **Silvia GARDIN** pour toutes nos discussions et ses conseils durant les différents comités de suivi ainsi que durant la préparation de ma première publication scientifique.

Il m'est impossible d'oublier **Yves MARROCHI**, merci pour ton aide précieuse tant scientifiquement que moralement. Ma thèse n'aurait pas été la même sans ta présence.

Au cours de cette thèse, au **CRPG** j'ai pu rencontrer des gens qui sont devenus des amis et même parfois une deuxième famille, merci, **Maxime, Nico, Dorian et Ayoub** pour tous les bons moments passés ensemble, et pour votre soutien dans les moments difficiles. Sans oublier **Julien et Valentin**.

Cécile, tu as vécu avec moi les hauts et les bas de cette thèse et m'as soutenue, fais rire, balayer mes doutes d'un revers de main. Merci d'avoir été là toutes ces années.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai partagé mes études et notamment ces années de thèse.

Je remercie mes amis, **Christine, Patrick Clément et Flo** qui ont toujours été là pour moi. Leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ont été d'une grande aide. Merci pour tous les bons moments passés ensemble, sans vous je n'aurais pas eu l'endurance nécessaire pour terminer cette thèse.

Nezly, on a commencé ce long chemin de la recherche ensemble, et malgré la distance, tu as toujours été présente. Merci pour nos fous rires, ton soutien infaillible et toutes nos heures passées au téléphone.

Mes derniers remerciements vont à ma famille.

Tonton Ahmed et Tata Rafika, pendant tout mon cursus, votre aide et votre soutien m'ont permis de continuer mes études et d'aboutir à une thèse de doctorat. Ma reconnaissance envers vous est infinie.

Mes chers parents, vous avez fait beaucoup de sacrifice pour ma réussite, vous m'avez inculqué les valeurs du travail, de la persévérance et de la résilience, sans vous, je ne serai pas là où je suis aujourd'hui. Merci pour tout.

J'aimerais aussi remercier mes sœurs **Hela et Zahra**, ainsi que mon beau-frère **Hassen**, qui ont toujours été là pour moi et qui ont cru en moi, parfois même plus que moi-même. Merci pour votre présence, votre amour et vos encouragements.

Un remerciement très spécial à **Chouchou**, qui m'a permis de voir la vie différemment, m'a donné le sourire, malgré toutes ces bêtises. Mon petit compagnon de route.

À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Résumé

La limite Crétacé-Paléogène (K-Pg, ~66 Ma) est associée à l'une des plus grandes perturbations environnementales de l'histoire récente de la Terre. Cette crise, liée à la mise en place d'une province magmatique de premier ordre (Traps du Deccan) et/ou à un impact météoritique (formation du cratère de Chicxulub), se traduit entre autres par une perturbation profonde de la bioproduction carbonatée océanique. Si de nombreuses questions subsistent quant à l'importance relative de l'impact et du volcanisme dans les perturbations de la limite K-Pg, la modification de la composition chimique du système océan-atmosphère par l'émission d'énormes quantités d'acide sulfurique et carbonique d'origines volcaniques a probablement joué un rôle clé dans la crise Crétacé-Paléogène. Durant ce projet de thèse, j'ai réalisé des enregistrements isotopiques à haute résolution des isotopes stables du soufre et du calcium à travers la transition Crétacé-Paléogène. Ces enregistrements sont basés sur des échantillons monospécifiques de foraminifères planctoniques et benthiques issus du pacifique équatorial.

Les enregistrements de $\delta^{44/40}\text{Ca}$ benthiques et planctoniques avant et après la limite K-Pg nous ont permis de mettre en évidence une succession d'épisodes de changements de l'alcalinité océanique liée à l'augmentation de l'altération continentale et à la crise de biocalcification en lien avec les émissions de CO_2 du volcanisme du Deccan. La compensation des carbonates par la dissolution des sédiments carbonatés, la réduction de la biocalcification et/ou l'augmentation de l'altération continentale ont dû se produire pour compenser l'excès de CO_2 . Par conséquent, cela a entraîné des changements rapides dans la chimie des carbonates océaniques, en combinaison avec une réduction de l'exportation de l'alcalinité de surface en réponse à la crise de biominéralisation planctonique du Paléogène précoce.

Les enregistrements de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ montrent des valeurs différentes entre les foraminifères benthiques et planctoniques pour un même niveau stratigraphique. Grâce à l'enregistrement du $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ planctonique, nous proposons des variations du cycle global du soufre océanique le long de la transition Méso-Cénozoïque et donc à travers la limite K-Pg. En effet, l'enregistrement isotopique des sulfates de l'eau de mer ($\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$) durant cette période ne montre aucune influence directe ou indirecte du volcanisme du Deccan ou de l'impact de Chicxulub. De même, cet enregistrement ne suggère pas d'impact de l'évènement d'extinction de masse à la limite K-Pg ou durant l'intervalle de récupération qui s'ensuit. Les foraminifères benthiques fournissent des valeurs de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ globalement plus élevées qui pourraient représenter une différence de $\delta^{34}\text{S}$ entre les océans profonds et de surface. Nous interprétons cette différence de signature entre l'océan profond et l'océan de surface comme le reflet de la profondeur de la RMS dans les sédiments. La variation de cette différence autour de la transition

K-Pg semble indiquer des perturbations locales du cycle du soufre au niveau du Pacifique équatorial. Ces perturbations semblent être liées à un approfondissement de la RMS à la suite de l'effondrement de l'export de matière organique lors de la crise de la K-Pg

Cette approche géochimique multi-proxy a donc l'avantage de permettre une évaluation plus poussée des perturbations du cycle du carbone à travers la transition Crétacé -Paléogène permettant ainsi d'avoir un schéma global plus clair des perturbations biogéochimiques autour de cette période.

Abstract

The Cretaceous-Paleogene boundary (K-Pg, -66 Ma) is associated with one of the deepest biogeochemical cycle disruptions in Earth's recent history. The events associated to the KPg boundary include one of the strongest known oceanic calcareous bioproduction crises and are coeval with a bolide impact (that formed the Chicxulub crater) and the emplacement of a Large Igneous Province (Deccan traps). Many studies investigated the mechanism(s) triggering the environmental perturbations and many questions remain unanswered regarding the relative contribution of the volcanic event and the impact on the KPg crisis. Yet, modification of the ocean-atmosphere system composition through massive input of sulfuric and carbonic acid very likely played a key, underconstrained, role.

During this thesis project, I conducted high-resolution stable sulphur and calcium isotope records across the Cretaceous-Paleogene transition. These records are based on monospecific samples of planktonic and benthic foraminifera from the equatorial Pacific.

The benthic and planktonic $\delta^{44/40}\text{Ca}$ records before and after the K-Pg boundary allowed us to demonstrate a succession of episodes of ocean alkalinity change related to the increase in continental weathering and the biocalcification crisis caused by CO_2 emissions from Deccan volcanism. Carbonate compensation through the dissolution of carbonate sediments, reduction of biocalcification and/or increase in continental weathering had to occur to compensate for the excess CO_2 . As a result, this led to rapid changes in oceanic carbonate chemistry, in combination with a reduction in the export of surface alkalinity in response to the early Paleogene planktonic biomineralisation crisis.

Based on the planktonic $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ record we document variations on the global oceanic sulfur cycle along the Mesozoic-Cenozoic transition and thus across the K-Pg boundary. The seawater sulfate isotope record during this period shows no direct or indirect influence of Deccan volcanism, Chicxulub impact or mass extinction events at the K-Pg boundary or during the subsequent recovery interval. Benthic foraminifera provide globally higher $\delta^{34}\text{S}$ values that may suggest a difference in $\delta^{34}\text{S}_{\text{sea water}}$ between the deep and surface ocean. We interpret this difference in signature between the deep and surface ocean as a reflection of the MSR depth in the sediments. Changes of this isotopic offset through the K-Pg transition seems to indicate local scale perturbations of the sulfur cycle on the equatorial Pacific Ocean. These perturbations appear to be related to a deepening of the MSR occurrence following the collapse of organic matter export during the K-Pg.

This multi-proxy geochemical approach has the advantage of allowing a more detailed assessment carbon cycle disruption across the Cretaceous-Paleogene transition, thus providing a clearer global picture of biogeochemical perturbations around this time period.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I : INTRODUCTION GÉNÉRALE ET OBJECTIFS.....	1
I.1. INTRODUCTION : LE CYCLE DU CARBONE, UN ACTEUR CLÉ DES CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES DE SURFACE	2
I.1.1. LE PHANÉROZOÏQUE, UNE PÉRIODE MOUVEMENTÉE.....	3
I.2. CYCLE BIOGÉOCHIMIQUE DU CARBONE À GRANDE ÉCHELLE DE TEMPS....	7
I.2.1. LE SYSTÈME OCÉAN-ATMOSPHÈRE	8
I.2.2. VARIATION DE LA $p\text{CO}_2$ À DIFFÉRENTES ÉCHELLES DE TEMPS	16
I.2.3. POMPE BIOLOGIQUE ET CHANGEMENT DES CONDITIONS REDOX	23
I.2.4. LIEN ENTRE LES CHANGEMENTS CYCLE DU CARBONE ET LES CONDITIONS REDOX : COUPLAGE ENTRE CYCLE DU SOUFRE ET CYCLE DU CARBONE	26
I.2.5. COUPLAGES ENTRE LES CYCLES DU CARBONE, DU SOUFRE ET DU CALCIUM	28
I.3. LA LIMITE CRÉTACÉ-PALÉOGÈNE (K-PG) : UNE CRISE ENVIRONNEMENTALE MAJEURE ET EMBLÉMATIQUE	29
I.3.1. DÉFINITIONS: LA LIMITE K-PG ET L'EXTINCTION DE MASSE À LA K-PG.....	29
I.3.2. L'IMPACT DE CHICXULUB	30
I.3.3. LE VOLCANISME DU DECCAN	31
I.3.4. LES PERTURBATIONS ENVIRONNEMENTALES DU MAASTRICHTIEN SUPÉRIEUR AU DÉBUT DU PALÉOGÈNE.	37
I.4. OBJECTIFS : CONTRAINDRE LES PERTURBATIONS DU CYCLE DU CALCIUM ET DU SOUFRE LORS DE LA CRISE DE LA LIMITE K-PG..	44
CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES	72
II.1. SITE D'ÉTUDE.....	74
II.2. PARTIE MICROPALÉONTOLOGIQUE ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	77
II.2.1. SÉLECTION DES DIFFÉRENTES ESPÈCES DE FORAMINIFÈRES PLANCTONIQUES ET BENTHIQUES	77
II.2.2. PROTOCOLE DE LAVAGE.....	80
II.3. MODÈLE D'ÂGE	81
II.4. MESURES ISOTOPIQUES DU CALCIUM PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE À THERMO-IONISATION (TIMS):.....	83

II.4.1. PRINCIPES GÉNÉRAUX	83
II.4.2. LA THERMO-IONISATION.....	84
II.4.3. MONTAGE FILAMENT.....	85
II.4.4. NOTATIONS ET QUANTIFICATION D'INCERTITUDES.....	86
II.4.5. FRACTIONNEMENT INSTRUMENTAL ET TECHNIQUE DE DOUBLE SPIKE (DS)	88
II.4.6. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET PROTOCOLE D'ANALYSE PAR TIMS	94
II.5. MESURE DU RAPPORT ISOTOPIQUE DU SOUFRE PAR MC-ICPMS	96
II.5.1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS AVANT LES MESURES ISOTOPIQUES	96
II.5.2. ANALYSES ISOTOPIQUES	98

CHAPITRE III : PERTURBATIONS DU CYCLE DU CALCIUM OCÉANIQUE PENDANT LA TRANSITION CRÉTACÉ-PALÉOGÈNE : ENREGISTREMENTS COMBINÉS DES ISOTOPES DU CALCIUM À PARTIR DE FORAMINIFÈRES BENTHIQUES ET PLANCTONIQUES DANS L'OCÉAN PACIFIQUE ÉQUATORIAL.....135

III.1. INTRODUCTION	136
III.1.1. COMPOSITION ISOTOPIQUE DU CALCIUM DANS L'EAU DE MER	138
III.1.2. FACTEURS CONTRÔLANT LE FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DANS LES CARBONATES.....	141
III.1.3. VARIATIONS SÉCULAIRES DU $\Delta^{44}\text{Ca}$	148
III.1.4. DIAGÈNÈSE ET PROCESSUS SECONDAIRES.....	153
III.1.5. BILAN	155
III.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION : ARTICLE EN REVISION POUR EPSL : CONSTRAINING OCEANIC CARBONATE CHEMISTRY EVOLUTION DURING THE CRETACEOUS-PALEOGENE TRANSITION: COMBINED BENTHIC AND PLANKTONIC CALCIUM ISOTOPE RECORDS FROM THE EQUATORIAL PACIFIC OCEAN	157
III.2.1. INTRODUCTION.....	159
III.2.2. MATERIALS AND METHODS	161
III.2.3. RESULTS.....	167
III.2.4. DISCUSSION	172
III.2.5. Conclusions.....	188

CHAPITRE IV : PERTURBATIONS DU CYCLE DU SOUFRE OCÉANIQUE PENDANT LA TRANSITION CRÉTACÉ-PALÉOÈNE : ENREGISTREMENTS COMBINÉS DES ISOTOPES DU SOUFRE À PARTIR DE FORAMINIFÈRES BENTHIQUES ET PLANCTONIQUES DANS L'OCÉAN PACIFIQUE ÉQUATORIAL..... 205

IV.1. INTRODUCTION206

IV.1.1. LE CYCLE BIOGÉOCHIMIQUE DU SOUFRE 207

IV.1.2. LES ARCHIVES GÉOLOGIQUES DU CYCLE DU SOUFRE MARIN..... 213

IV.1.3. VARIATIONS SÉCULAIRES DU CYCLE BIOGÉOCHIMIQUE DU SOUFRE 225

IV.2. MATÉRIELS ET MÉTHODE.....233

IV.3. DESCRIPTION DES RÉSULTATS.....235

IV.3.1. DONNÉES ISOTOPIQUES..... 235

IV.3.2. LES ÉLÉMENTS TRACES..... 238

IV.4. DISCUSSION241

IV.4.1. DIAGENÈSE ET PRÉSERVATION DES SIGNAUX ISOTOPIQUES PRIMAIRES 241

IV.4.2. COMPARAISON AVEC LES RECONSTRUCTIONS EXISTANTES 245

IV.4.3. RECONSTRUCTION DU CYCLE DU SOUFRE ET DU CARBONE À LA TRANSITION MÉSO-CÉNOZOÏQUE : INTERPRÉTATION $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ DU SIGNAL PLANCTONIQUE 249

IV.4.4. ORIGINE DE LA DIFFÉRENCE ENTRE LE $\Delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ DES FORAMINIFÈRES PLANCTONIQUES ET BENTHIQUES254

IV.5. CONCLUSION266

CHAPITRE V : CONCLUSIONS..... ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.

ANNEXES..... 296

Chapitre I

Introduction générale et objectifs

I.1. Introduction : le cycle du carbone, un acteur clé des conditions environnementales de surface

La composition chimique de l'atmosphère n'a cessé de changer depuis l'accrétion de la Terre. À présent, le CO₂ représente le gaz à effet de serre le plus abondant dans l'atmosphère après la vapeur d'eau. Cependant, la teneur atmosphérique en CO₂, en d'autres termes la pression partielle de CO₂ ($p\text{CO}_2$), a considérablement changé au cours des temps géologiques.

Le CO₂ a le potentiel de moduler et réguler le climat à différentes échelles de temps (de l'ordre de 10 à 10⁶ années) principalement en raison de son court temps de résidence dans l'atmosphère (~ 4 ans, Royer et al., 2004; Starr, 1993). Au cours de l'histoire de la Terre, le CO₂ atmosphérique semble avoir joué un rôle essentiel dans le maintien de conditions habitables. Par exemple, au début de l'histoire de la terre, un fort effet de serre généré par de très fortes teneurs en CO₂ dans l'atmosphère a contribué à maintenir un forçage radiatif élevé malgré un soleil jeune moins lumineux.

À ce jour, le niveau élevé de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique à la suite des rejets anthropiques est considéré comme le facteur de contrôle majeur du climat et joue un rôle prédominant dans le réchauffement climatique actuelle (Royer, 2006; Royer et al., 2007, 2004). Ainsi, comprendre la régulation de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique devient un enjeu majeur pour interpréter les changements climatiques passés et pour prévoir les conséquences des changements climatiques.

La régulation de la $p\text{CO}_2$ sur différentes échelles de temps se fait par le biais de nombreux processus qui agissent à la fois comme sources et comme puits de CO₂ atmosphérique. L'altération chimique des roches silicatées, l'enfouissement du carbone organique et la précipitation des carbonates agissent sur la séquestration du CO₂ sur différentes échelles de temps, tant dit que le dégazage volcanique et métamorphique représente les principales sources de CO₂ (ex. Dessert et al., 2003; Huh, 2003; Jones et al., 2016). Les échanges de carbone entre ces différentes sources et puits (i.e. le cycle du carbone) représentent donc le contrôle dominant du CO₂ atmosphérique sur des périodes du temps des échelles de l'activité humaine à des échelles de temps géologiques plus longs. Par conséquent, comprendre les phénomènes naturels qui régissent le cycle du carbone et donc indispensable afin de mieux comprendre la régulation de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique.

Sur de courtes échelles de temps, le cycle du carbone est principalement contrôlé par l'activité biologique et les échanges de carbone entre l'océan et l'atmosphère". Sur le long terme, le

volcanisme, la tectonique, l'altération continentale, les sédiments carbonatés et la matière organique fossile deviennent des composantes majeures du cycle du carbone. Par ailleurs le bousculement du cycle du carbone à la suite de l'augmentation actuelle de la $p\text{CO}_2$, implique des réactions de rétroactions sur différentes échelles de temps afin de contrebalancer cette augmentation de la $p\text{CO}_2$. Comprendre ces rétroactions permettra ainsi de comprendre les changements du cycle du carbone à la suite de la hausse de la $p\text{CO}_2$ et permettra de comprendre comment le système Terre réagit durant des périodes critiques de hausse de CO_2 atmosphérique telles que celle que nous vivons aujourd'hui.

Une telle étude peut être réalisée sur des événements passés de l'histoire de la terre où une hausse de CO_2 atmosphérique à la suite d'une forte activité volcanique a fortement perturbé le cycle du carbone et a poussé les conditions climatiques vers des conditions analogues à celle d'aujourd'hui. Dans ce contexte, dans ce projet on va s'intéresser aux perturbations environnementales du Phanérozoïque particulièrement au moment de la crise Crétacé-Paléogène (K-Pg), une crise caractérisée par des perturbations du cycle de carbone.

I.1.1. Le Phanérozoïque, une période mouvementée

Le Phanérozoïque représente les dernières 541 Ma de l'histoire de la Terre durant lesquelles la Terre a progressivement adopté sa configuration et son climat actuels. En parallèle, l'évolution du vivant a été marquée par de grands événements marquants de diversification du vivant. Toutes ensemble, ces évolutions ont conduit à la Terre telle qu'on la connaît aujourd'hui.

Au cours de ces derniers 541 Ma de l'histoire de la Terre, de nombreuses fluctuations climatiques globales sur différentes échelles de temps ont été documentées, allant de périodes de réchauffement climatique globales (ex. Henkes et al., 2018 ; Mills et al., 2019 ; Veizer et al., 2000 ; Veizer and Prokoph, 2015 ; Vérard and Veizer, 2019) vers des périodes de refroidissement global (Miller, 2005 ; Scotese et al., 2021 ; Song et al., 2019). Cela comprend par exemple le réchauffement de la transition Paléocène-Éocène (PETM), d'une durée de quelques milliers d'années, le réchauffement rapide de $\sim 10^\circ\text{C}$ à la transition Permien-Trias ou encore le dernier maximum glaciaire. À plus long terme, on trouve par exemple la période de refroidissement initiée au Cénozoïque et prolongée jusqu'à aujourd'hui (période « igloo » ou « icehouse ») ou à l'inverse la période « serre » ou « greenhouse », plus chaude, qui couvre le Mésozoïque depuis le début du Trias jusqu'à la transition Méso-Cénozoïque (Figure 1).

Ces variations climatiques reflètent des changements de la composition chimique du système océan - atmosphère, des variations également observables sur différentes échelles de temps. De telles périodes de perturbation de la composition du système océan - atmosphère ont été généralement associées à des changements dans l'activité tectonique, des changements dans les taux d'altération des silicates, des événements de désoxygénation, des changements des flux d'enfouissement global du carbone organique ainsi que le volcanisme.

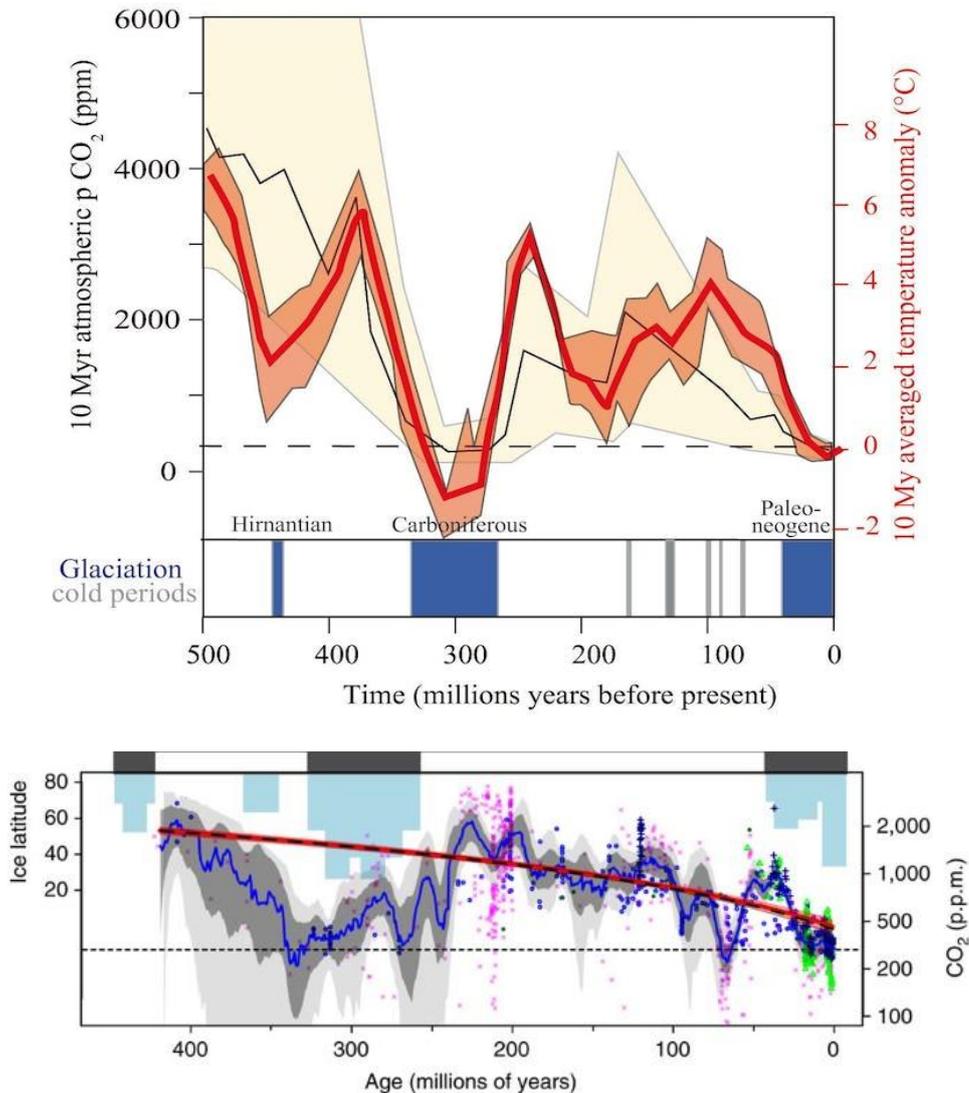


Figure 1 : GEOCARB (version III) reconstruction de la pCO₂ (aire jaune, un point tous les 10 millions d'années) et de la température moyenne de la surface de la mer tropicale à partir de $\delta^{18}\text{O}$ de carbonates corrigés des changements de pH de l'eau de mer en supposant qu'il n'y a pas de changement de $\delta^{18}\text{O}$ pour l'eau de mer (rouge) par rapport aux périodes froides géologiquement contraintes (bleu clair) et aux glaciations (bleu foncé). G. Paris d'après Royer et Beerling (2004) et Berner et Khotavala (2011). Panneau du bas : compilation des reconstructions de pCO₂ sur 420 Ma par Foster et al., 2017

Ces perturbations à grande échelle de temps des conditions environnementales de la Terre ont dans la majorité des cas considérablement modifié les écosystèmes et leurs interactions avec leur environnement. Quand ces perturbations environnementales sont suffisamment importantes, cela a entraîné une déstabilisation globale des écosystèmes et de leurs interactions biotiques, et a conduit à des événements d'extinction de masse. En effet, le Phanérozoïque est ponctué par de nombreux événements d'extinction de masse dont les cinq plus importantes (Figure 15) sont regroupées sous le nom de "Big Five" (Raup and Sepkoski, 1982). Ces événements d'extinction de masse coïncident généralement avec des périodes de mise en place de provinces basaltiques (LIP: Large Igneous Province; Wignall, 2001) mais sont également pour certaines d'entre elles marquées par des impacts de météorites d'ampleur cataclysmique. Les LIPs sont des éruptions magmatiques massives caractérisées par des pics d'activité magmatique durant de quelques dizaines de milliers à plusieurs millions d'années, produisant d'énormes volumes de magma ($>0.1 \text{ Mkm}^3$; Bryan and Ernst, 2008) accompagnés par des émissions de gaz à effet de serre particulièrement importantes. Par conséquent, l'une des causes les plus probables de ces événements d'extinction est la perturbation de la composition atmosphérique par les émissions de dioxyde de carbone (CO_2), dioxyde de soufre (SO_2), méthane (CH_4), vapeur d'eau et aérosols en lien à la mise en place des LIPs et / ou l'impact météoritique. (Ohno et al., 2014). Le soufre émis sous forme de SO_2 s'oxyde pour former des aérosols de sulfate et de fines particules d'acide sulfurique hydraté ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$). Les aérosols sulfatés stratosphériques modifient l'albédo de la Terre en réfléchissant les rayonnements solaires engendrant ainsi un effet obscurcissement et un refroidissement de l'atmosphère (Robock, 2000). Une partie des aérosols sulfatés finissent par retomber sur Terre sous forme de pluie acide ce qui aurait pu conduire à une acidification des eaux de surface marines et une crise de la production carbonatée océanique (Ohno et al., 2014). Les émissions massives de CO_2 engendrent un réchauffement par effet de serre qui entraîne sur le long terme une accélération de l'altération des silicates sur le continent. Étant donné que l'altération des silicates est accompagnée par une consommation du CO_2 , une telle accélération réduit donc les niveaux de CO_2 dans l'atmosphère, peut inverser la tendance climatique et entraîne un refroidissement climatique (ex. Dessert et al., 2001). Une altération accrue peut engendrer un important flux de nutriment vers l'océan, ce qui peut causer des conditions mésotrophiques à eutrophiques et des conditions de stress élevé (ex. Keller et al., 2014). Les émissions de CO_2 ont également un impact sur le système des carbonates, c'est-à-dire les espèces de carbone inorganique dissout dans les océans et les équilibres qui les relient. Une augmentation de la $p\text{CO}_2$ peut engendrer une diminution de la concentration de l'ion carbonate (CO_3^{2-}) et une diminution du pH afin de retourner aux

conditions d'équilibre entre l'océan et l'atmosphère (Kump, 2009), provoquant ainsi une crise de biocalcification. Finalement, tous ces mécanismes mèneront à une perturbation du cycle du carbone. Une perturbation qui peut se traduire par une diminution de la productivité primaire et / ou exportée ainsi qu'un effondrement de la pompe biologique.

Par ailleurs, le cycle biogéochimique du carbone se trouve au cœur de ces perturbations environnementales durant les événements d'extinction de masse majeure du Phanérozoïque, tant en raison de son rôle dans l'effet de serre (teneurs en CO_2 et CH_4) ainsi que son rôle central dans les cycles biogéochimiques et donc l'activité biologique. L'élucidation des mécanismes moteurs des perturbations majeures du cycle du carbone joue donc un rôle clé dans le décryptage de la relation entre les perturbations environnementales et les crises biologiques majeures.

Afin de comprendre les perturbations du cycle du carbone, la première partie de ce chapitre introductif est dédiée à la présentation des principales composantes de ce cycle ainsi que les principaux mécanismes de contrôle de la $p\text{CO}_2$. La deuxième partie de ce chapitre sera dédiée à la présentation du cadre environnemental de notre cas d'étude (la crise de la limite K-Pg) connue jusqu'à aujourd'hui.

I.2. Cycle biogéochimique du carbone à grande échelle de temps

Cette section est dédiée à la description du cycle du carbone qui représente un acteur majeur des perturbations environnementales, notamment car il régule les teneurs atmosphériques en CO_2 , l'un des principaux moteurs de changement climatique à la surface de la Terre (ex. Anagnostou et al., 2016; Foster et al., 2017; Royer et al., 2004). Nous allons en premier lieu présenter les principaux réservoirs et flux qui constituent le cycle global du carbone. Dans un deuxième temps, nous allons nous focaliser sur la spéciation du carbone dans l'océan ainsi que les processus contrôlant les échanges du CO_2 entre l'océan et l'atmosphère à différentes échelles de temps.

Une version simplifiée du cycle du carbone de surface est représentée dans la Figure 2. Il est important de noter que les échelles de temps des processus montrés est très variables, allant de plusieurs jours pour la photosynthèse (prélèvement du carbone atmosphérique par la biomasse continentale par exemple), à plusieurs dizaines de milliers d'années voire plus dans le cas de l'altération continentale ou le volcanisme par exemple.

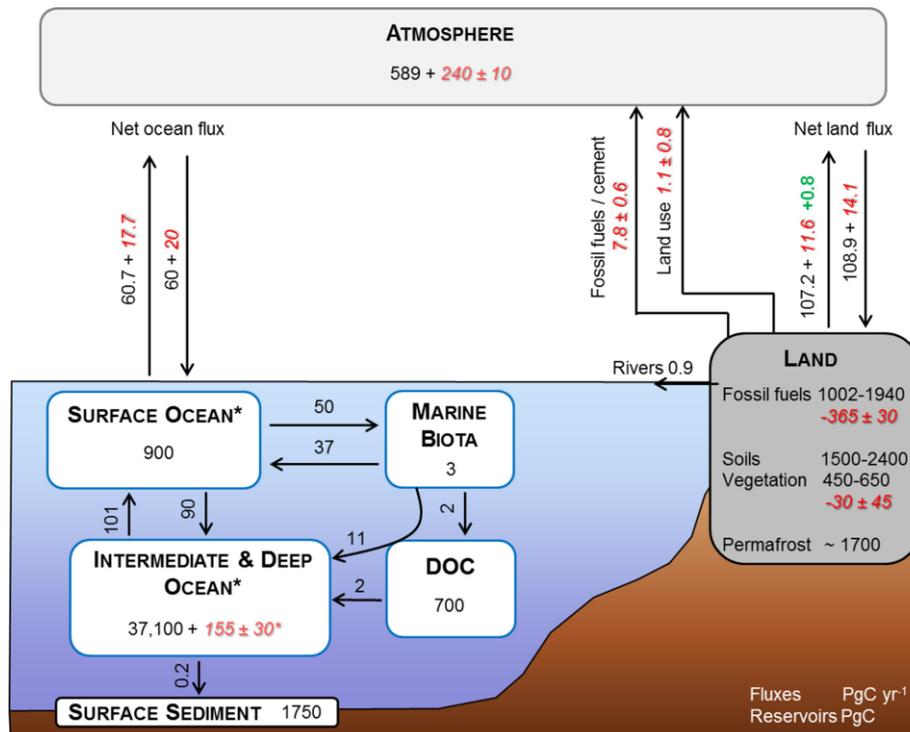


Figure 2 : Illustration simplifiée du cycle du carbone global avec les principaux flux et réservoirs (adapté de Heinze et al., 2015).

L'océan représente le plus grand réservoir de carbone rapidement échangeable avec l'atmosphère et représente l'un des principaux acteurs dans la régulation du cycle global du carbone. Dans l'océan, le carbone existe sous diverses formes : carbone inorganique dissous (DIC), carbone organique dissous (DOC) et carbone organique particulaire (POC) avec des ratios DIC:DOC:POC = 2000:38:1 (Falkowski et al., 2000; Sarmiento and Gruber, 2006; Hansell and Carlson, 1998; Eglinton and Repeta, 2004 résumé dans Denman et al., 2007). L'océan joue donc le rôle de réservoir de carbone par le stockage du carbone sous forme de DIC, de matière organique et sous forme de minéraux carbonatés dans les sédiments océaniques.

I.2.1. Le système océan-atmosphère

I.2.1.1. La $p\text{CO}_2$ a varié au cours du temps, pourquoi ?

Le CO_2 est le cinquième gaz le plus concentré dans l'atmosphère après l'azote, l'oxygène, l'argon et la vapeur d'eau. Le CO_2 représente le principal gaz à effet de serre sur Terre après la vapeur d'eau. Les reconstructions paléoenvironnementales suggèrent que les concentrations atmosphériques de CO_2 ont changé au cours de l'histoire de la Terre, notamment durant les dernières 600 millions d'années, entraînant des alternances entre périodes chaudes, dites «greenhouse», et froides, dites «icehouse» (ex. Royer et al., 2004, Figure 3).

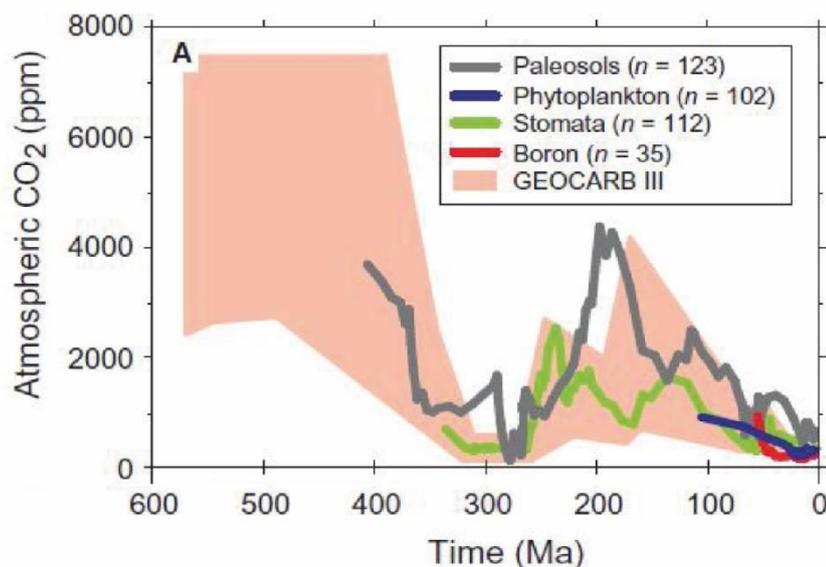


Figure 3 : L'évolution de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique au cours du Phanérozoïque. Une compilation de différents traceurs d'après Royer et al. (2004).

Le CO_2 est en échange constant entre l'océan et l'atmosphère, et aux échelles de temps qui nous intéressent ici, on parle souvent du système océan-atmosphère qui est considéré au premier ordre à l'équilibre. Or, la majorité du carbone inorganique dans ce système est présent dans l'océan.

Pourquoi la majorité du carbone est sous forme de DIC dans l'océan et non dans l'atmosphère et comment expliquer cette répartition du carbone ? Pourquoi la teneur en CO_2 du système océan atmosphère peut-elle varier dans le temps à différentes échelles de temps ? Dans la suite de cette partie introductive, je vais dans un premier temps expliquer brièvement comment la spéciation et les équilibres de différentes espèces de carbone inorganique dans l'océan réagissent au changement d'apport de CO_2 atmosphérique. Je vais également dans la même partie introduire la notion d'alcalinité océanique et la manière dont répond le système des carbonates aux changements de ce paramètre.

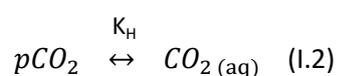
I.2.1.2. Le système des carbonates:

a- Chimie du carbone inorganique dissous dans l'eau de mer

Dans l'océan, l'ensemble des espèces de carbone inorganique dissous est regroupé sous l'appellation DIC, Dissolved Inorganic Carbon. Le DIC est la somme de la forme indissociée ($\text{CO}_2_{(\text{aq})}$), de l'acide carbonique (H_2CO_3), des ions bicarbonates (HCO_3^-) et des ions carbonates (CO_3^{2-}).

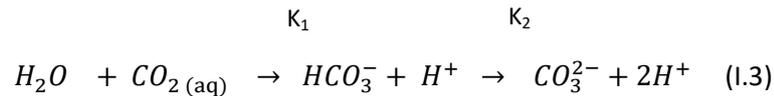
$$DIC = [\text{CO}_2_{(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1.1)$$

L'équilibre thermodynamique entre le CO_2 atmosphérique et l'océan de surface est défini par la loi de Henry (avec K_H la constante d'Henry ou coefficient de solubilité de CO_2 gazeux dans l'eau). L'équilibre entre la pression partielle de CO_2 atmosphérique ($p\text{CO}_2$) et la concentration en CO_2 dissous ($\text{CO}_2_{(\text{aq})}$) est défini par l'équation (1.2).



La constante de Henry dépend principalement de la température avec une solubilité de CO_2 gazeux plus importante dans les eaux froides.

Dans l'océan de surface, le CO_2 dissous réagit avec le H_2O et génère de l'acide carbonique, ce qui augmente la valeur du DIC. Pour les autres espèces du carbone, si l'on considère un système simplifié en négligeant le H_2CO_3 , la proportionnalité entre ces espèces dépend des différentes constantes de dissociation (K_1 , K_2 ; équation (1.3)) qui varient en fonction du pH (Figure 4).



Comme montré dans la Figure 4, les concentrations relatives des différentes espèces du carbone dissous sont dépendantes du pH. À des valeurs de pH inférieur à la première constante de dissociation ($\text{p}K_1 \sim 6.1$), l'espèce dominante est le CO_2 . Au pH d'eau de mer préindustrielle, de l'ordre de 8.1 (ORR, 2011), le HCO_3^- devient l'espèce dominante alors que le CO_3^{2-} devient l'espèce dominante pour un pH supérieur à la deuxième constante de dissolution ($\text{p}K_2 \sim 9.1$) (Dickson and Millero, 1987).

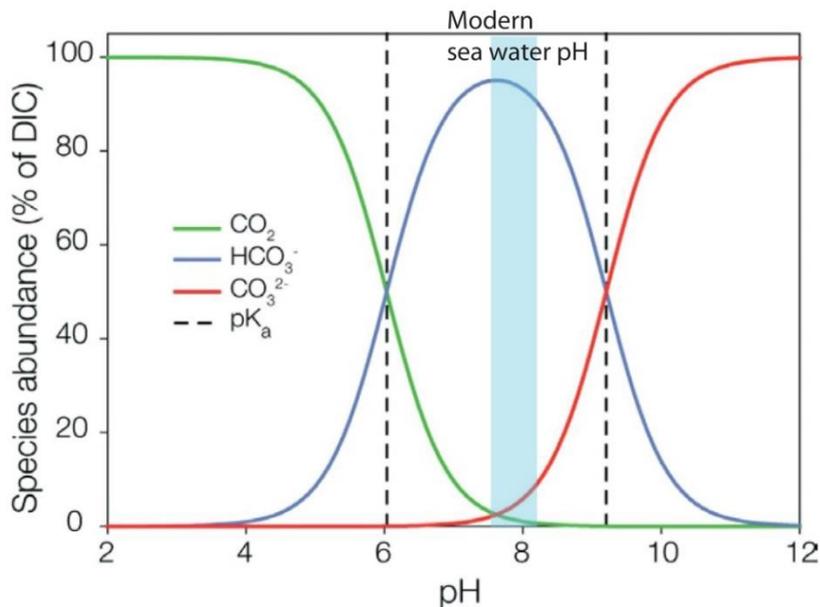
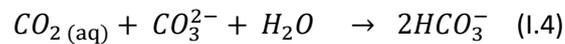


Figure 4 : Diagramme de Bjerrum montrant la spéciation du DIC en fonction du pH (température = 20°C, Pression = 1 dbar et salinité = 32 psu).

Une hausse de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique va par conséquent faire varier les concentrations relatives des différentes espèces de DIC en, d'une part, augmentant la teneur totale du DIC, et d'autre part en abaissant le pH océanique, ce qui engendre une baisse de $[\text{CO}_3^{2-}]$. En effet, selon l'équation (1.4), le CO_3^{2-} présent dans l'océan de surface va réagir avec le CO_2 en formant du HCO_3^- .



b- Alcalinité océanique

La capacité d'absorption de CO_2 tel qu'elle est décrite ci-dessus est également améliorée par l'alcalinité de l'océan qui va également contre-balancer les baisses de pH. L'alcalinité océanique a été définie de différentes manières dont les plus importantes sont : « conservative alkalinity », par exemple (Wolf-Gladrow et al., 2007; Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001), et « alcalinité totale » par exemple (Dickson, 1981).

b-1 Principe de l'électroneutralité

La Figure 5 montre que l'océan est caractérisé par un léger excès de cations conservatifs par rapport aux anions conservatifs. Selon le principe de l'électroneutralité, l'excès de charge positive doit alors être contre-balancé puisque la somme de charges de tous les ions de l'eau de mer est nulle. Cet excès de charge positive ($\sim 2 \text{ mmol/kg}_{\text{eau de mer}}$) est alors contre-balancé par les ions carbonate et bicarbonate ainsi que l'acide borique (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001). En se basant sur l'approche de l'électroneutralité, l'alcalinité conservatrice peut être définie comme la différence des charges entre les cations et les anions majeurs (TA_{con}) selon l'équation suivante:

$$\text{TA}_{\text{con}} = [\text{Na}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

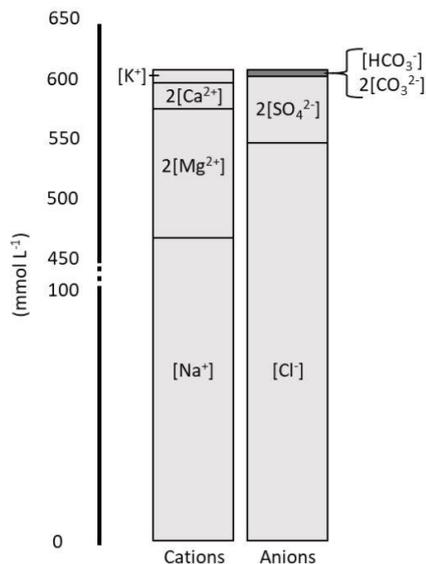


Figure 5 : Balance des charges des cations et des anions majeurs de l'eau de mer (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001).

b-2 L'alcalinité totale

Dickson (1981), définit l'alcalinité totale (TA) comme étant « le nombre de moles d'ions hydrogène équivalent à l'excès d'accepteurs de protons (bases formées à partir d'acides faibles avec une constante de dissociation $pK \leq 10^{-4.5}$ et une force ionique nulle) par rapport aux donneurs de protons (acides avec $pK > 10^{-4.5}$) dans un kilogramme d'échantillon » décrite par l'équation (1.4).

$$TA = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH_4^-)] + [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [H_3SiO_4^-] + [NH_3] + [HS^-] - [H^+] - [HSO_4^-] - [HF] - [H_3PO_4] \quad (1.4)$$

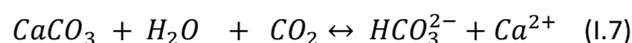
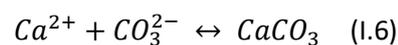
En d'autres termes, l'alcalinité totale est définie comme le déficit ou l'excès de H⁺ d'une solution par rapport à un "niveau zéro de protons" permettant ainsi de mesurer la capacité d'une solution à neutraliser l'apport d'acidité. Pour le système des carbonates, à un pH= 4,5, l'acide carbonique est l'espèce dominante et représente "le niveau zéro de proton". En considérant l'acide carbonique comme point de référence, un bilan de masse de protons pour le système de carbonate peut alors être établi. HCO₃⁻ doit accepter un seul proton et CO₃²⁻ qui accepter deux protons pour atteindre le niveau de référence des protons et s'équilibrer avec l'acide carbonique.

On peut noter que $[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH_4^-)]$ représente la majorité de TA de l'océan de surface et que TA est une grandeur conservative proportionnelle à la salinité.

La capacité tampon de l'océan est étroitement liée à l'alcalinité. Cette capacité détermine dans quelle mesure l'océan peut résister à l'ajout d'acidité (par exemple à la suite de l'ajout de CO_2 atmosphérique) et aux changements du pH qui en résulte. Dans l'océan, la TA varie principalement en fonction de la précipitation et la dissolution de carbonates et en second lieu par l'activité biologique (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001). Durant les périodes caractérisées par une pCO_2 élevée, une augmentation du rapport DIC/TA est probable et la capacité tampon, océanique (par occurrence la capacité océanique à absorber le CO_2 atmosphérique) diminue par conséquent. En effet, les concentrations des différentes espèces du DIC changent et la concentration en DIC augmente en fonction de l'ajout du CO_2 dans l'océan de surface. Cette relation entre DIC et le CO_2 est décrite par le facteur de Revelle : $\left(RF = \frac{d[CO_2]}{[CO_2]} / \frac{d[DIC]}{[DIC]}\right)$ qui définit les variations du DIC résultant d'un changement de pCO_2 donnée et dont la valeur augmente avec l'ajout progressif de la pCO_2 dans l'océan de surface (Revelle and Suess, 1957).

c- Formation des carbonates de calcium:

La calcification et la dissolution des carbonates utilisent des ions CO_3^{2-} et HCO_3^- et se font principalement selon les réactions chimiques (1.6) et (1.7) suivantes :



La formation des carbonates marins est principalement favorisée par les organismes vivants (Morse et al., 2007) et deuxièmement les carbonates peuvent être d'origine authigène, formée suite à la diagenèse précoce. La composition, l'abondance et la présence des organismes calcifiant ont fortement varié au cours du Phanérozoïque (Blättler et al., 2012; Ridgwell and Zeebe, 2005) et ont également varié en fonction des environnements. Les différentes espèces sont notamment les foraminifères et les coccolites dans l'océan ouvert et les coraux ou les mollusques dans les environnements océaniques moins profonds.

Les carbonates de calcium biogéniques sont présents quasi exclusivement sous la forme de deux polymorphes : la calcite (magnésienne ($Mg/Ca > 0.04$) ou non magnésienne ($Mg/Ca < 0.04$) et

l'aragonite. La différence de la structure cristalline, les propriétés physico- chimiques et les rapports Mg/Ca entre les différents polymorphes de la calcite rendent la calcite magnésienne plus soluble que l'aragonite qui à son tour est plus soluble que la calcite non magnésienne (ex. Morse et al., 2007, 2006). Dans d'autres termes, plus le contenu de Mg des carbonates de calcium est élevé plus le produit de solubilité associé " $K'_{sp(CaCO_3)}$ " est élevé (Équation 1.8 ; Morse and Mackenzie, 1990) avec l'aragonite environ 50% plus soluble que la calcite (Mucci, 1987) Pour une température, salinité et pression donnée, le $K'_{sp(CaCO_3)}$ est défini pour chaque polymorphe de $CaCO_3$ selon l'équation (1.8) (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001).

$$K'_{sp(CaCO_3)} = [Ca^{2+}] * [CO_3^{2-}] \quad (1.8)$$

Dans ce contexte, l'état de saturation de l'eau de mer (Ω_x) vis-à-vis d'un minéral donné compare le $K'_{sp(CaCO_3)}$ relatif à ce minéral avec la concentration ionique de la solution afin de pouvoir contraindre la capacité d'un minéral à se former ou se dissoudre.. Dans le cas des carbonates de calcium (aragonite et calcite), l'état de saturation de l'eau de mer vis-à-vis de la calcite ($\Omega_{calcite}$) ou l'aragonite ($\Omega_{aragonite}$) est défini en fonction de la concentration des ions du calcium et de l'ion carbonate selon l'équation suivante (équation 1.9 ; Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001).

$$\Omega = \frac{[Ca^{2+}] * [CO_3^{2-}]}{K'_{sp(CaCO_3)}} \quad (1.9)$$

Quand le $\Omega > 1$, le minéral (en occurrence le $CaCO_3$) le système est supersaturé vis-à-vis du minéral, sa précipitation est donc thermodynamiquement possible. Dans le cas contraire, une sous-saturation de la solution vis-à-vis d'un minéral donné se traduit par $\Omega < 1$. Dans ce cas de figure, une dissolution du minéral en question peut avoir lieu. Finalement, dans le cas où $\Omega = 0$, le solide et la solution sont à l'équilibre et ni la précipitation ni la dissolution du minéral ne peuvent avoir lieu. Par conséquent, les changements de Ω influencent particulièrement le taux de calcification des organismes marins (ex. Moy et al., 2009).

L'état de saturation de l'eau de mer par rapport aux carbonates en général et à la calcite en particulier varie fortement de point de vue spatial (ex. basse vs haute latitudes; Caldeira, (2005); océan Pacifique vs. Atlantique), ainsi qu'en profondeur le long de la colonne d'eau (Broecker and Peng, 1987), en fonction de la température, de la pression et la teneur en ion carbonate puisque la concentration en calcium de l'océan est homogène (Fantle and Tipper, 2014).

Ainsi, les eaux de fond sont généralement plus agressives vis-à-vis de la calcite que les eaux de surface en raison de l'augmentation de la pression et la baisse de la température en fonction de la profondeur (Broecker and Peng, 1987). La saturation va baisser jusqu'à atteindre la profondeur où $\Omega = 1$. Au-delà de cette profondeur, le processus de dissolution des carbonates va s'accroître. La profondeur à laquelle on observe cet accroissement de la dissolution est la lysocline (Figure 6). La lysocline est généralement identifiée par l'état de préservation des assemblages des microfossiles carbonatés et elle est définie comme étant la limite physique au-dessus de laquelle la préservation des carbonates est bonne.

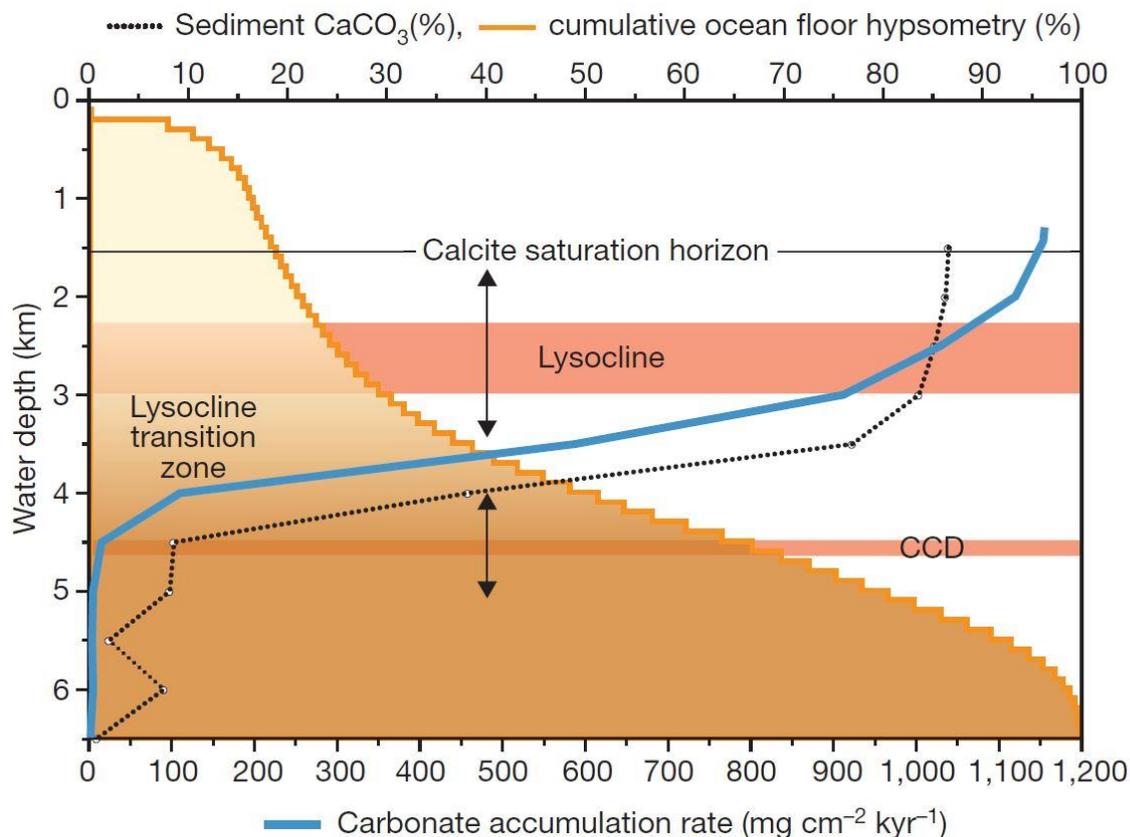


Figure 6 : Illustration de la position de la CCD et la lysocline et la variation du contenu en carbonate en relation avec la profondeur respective à chacun de ces paramètres (Pälike et al., 2012).

La lysocline est néanmoins difficile à reconstruire dans les archives sédimentaires. Une deuxième profondeur est définie, la profondeur de compensation des carbonates (CCD ; Figure 6). Celle-ci représente la profondeur sous laquelle la dissolution des carbonates est complète. De ce fait, la CCD peut facilement être reconnue dans les archives sédimentaires où elle se traduit par un changement de couleur qui reflète une transition plus ou moins nette entre un

sédiment contenant des carbonates vers un sédiment caractérisé par l'absence des carbonates (par exemple, Zacchos et al., 2005).

Les fluctuations de la position de la CCD dépendent de la précipitation des carbonates et de l'apport d'alcalinité par les rivières (Boudreau et al., 2019, 2018; Luo et al., 2016). Durant une période d'acidification ou de baisse d'apport d'alcalinité, la baisse de la production des carbonates (ou la hausse de leur dissolution) vont vraisemblablement engendrer une baisse d'export des carbonates vers l'océan profond. Une telle baisse se traduira alors par une diminution de la profondeur de la CDD.

I.2.2. Variation de la $p\text{CO}_2$ à différentes échelles de temps

I.2.2.1. Variations de la $p\text{CO}_2$ à de courtes échelles de temps (1 à 100 Kyr)

Pour ces échelles de temps relativement courtes, la séquestration de CO_2 atmosphérique par l'océan se fait par le biais de trois processus principaux (Volk and Hoffert, 2013) qui agissent sur des échelles de temps allant de 1 kyr à 100 kyr . Ces processus sont représentés dans Figure 7 : **(a)** la pompe de solubilité **(b)** la pompe biologique (i.e. les variations de l'activité biologique à moyen terme transférant verticalement le carbone en C_{org}) **(c)** la contre pompe des carbonates.

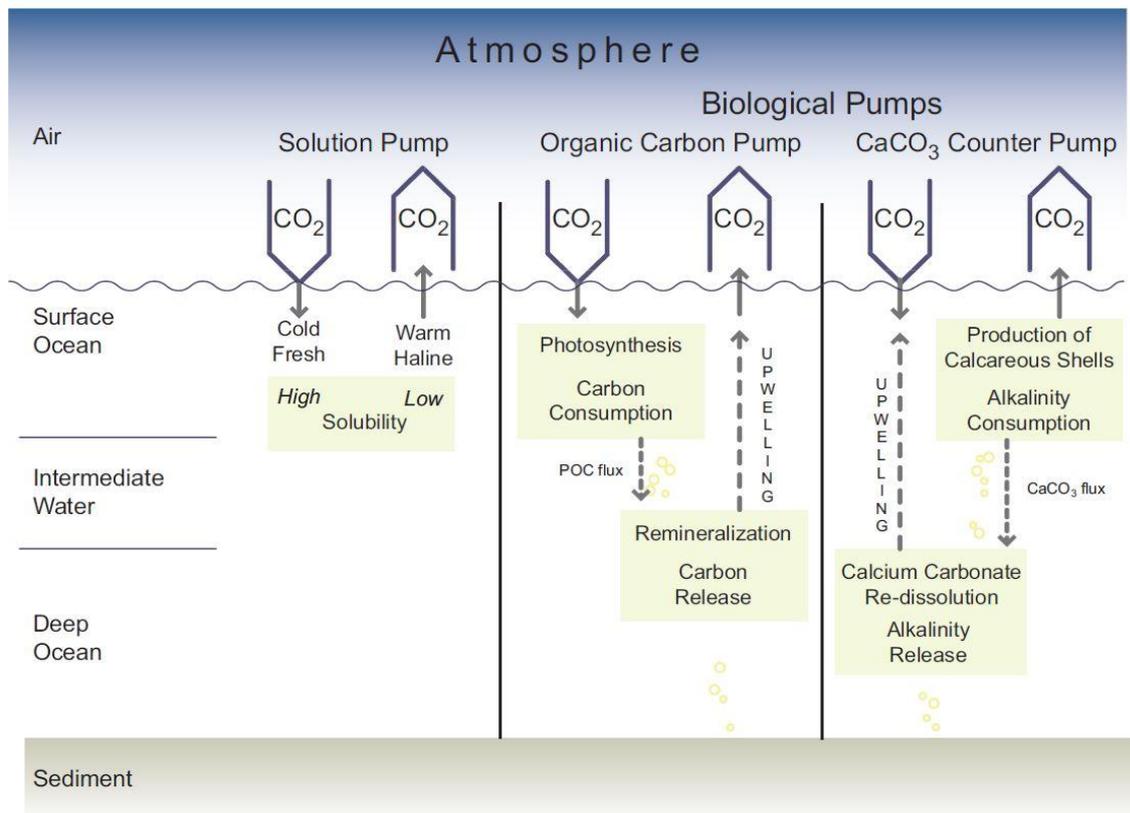
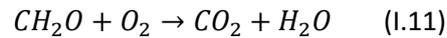


Figure 7 : Schématisation des trois principales pompes de carbone permettant de réguler le CO₂ atmosphérique (Denman et al., 2007).

- La pompe de solubilité ou la pompe physique :** les processus de la pompe physique sont liés à la dissolution du CO₂ à la suite des variations de la température des eaux de surface et à la circulation océanique (Figure 7). En effet Le CO₂ atmosphérique s'équilibre rapidement avec l'eau de mer, s'hydrolyse en H₂CO₃ qui se dissocie pour former HCO₃⁻ et CO₃²⁻. Cette dissolution est plutôt favorisée dans les eaux froides, selon la loi de Henry. Par l'intermédiaire des courants marins, les eaux froides et denses, chargées en DIC plongent vers l'océan profond au niveau des hautes latitudes (Denman et al., 2007).
- La pompe biologique :** cette pompe est régie premièrement par les processus de photosynthèse (équation bilan I.10) et la différence entre photosynthèse et respiration (équation bilan I.11) dans la colonne d'eau (Figure 7) :



Le CO_2 capté par les organismes photosynthétiques est converti en matière organique dans la couche euphotique. Le transfert subséquent de ce carbone organique particulaire (POC) vers les fonds marins représente également un processus clé de la pompe biologique. Il est aussi important de noter que seule une petite partie du POC produit dans la zone euphotique est transférée vers les fonds marins et les sédiments. En effet, lors du transfert du POC à travers la colonne d'eau, une grande partie du POC est reminéralisé par respiration aérobie et recyclé en CO_2 dans les premières centaines de mètres de la colonne d'eau (ex. Martin et al., 1987). Seulement 5 à 25 % (Buesseler, 1998; Martin et al., 1987) de la production primaire nette de la zone euphotique sont exportés vers les fonds marins, et seuls 1 à 3 % environ atteignent les profondeurs et les sédiments. La sédimentation du POC se fait par l'intermédiaire des organismes carbonatés sur lesquelles s'adhère le POC, fabriquant des agglomérats, ou pellets, qui traversent plus facilement la colonne d'eau (ex. Armstrong et al., 2001). Ainsi, une baisse de l'abondance des organismes calcaire va vraisemblablement impacter le transport du POC vers les fonds marins (Klaas and Archer, 2002). Durant les épisodes de perturbation de la préservation des organismes carbonatés, le taux d'enfouissement de POC au niveau des sédiments marin peut alors être modifié (Ridgwell, 2003). Une fois enfouie dans les sédiments, la matière organique peut être reminéralisée et reconvertie de nouveau en DIC avec une diminution concomitante de l'oxygène (Denman et al., 2007). La photosynthèse consomme préférentiellement du ^{12}C (Hayes et al., 1999). La matière organique est donc enrichie en ^{12}C et les eaux de surface se retrouvent enrichies en ^{13}C . À l'inverse, la reminéralisation de la matière organique enrichit le DIC en ^{12}C . Ce cycle maintient alors un gradient vertical du DIC et de sa composition isotopique (Figure 8), avec un $\delta^{13}C$ plus faible en profondeur et plus élevé à la surface (Hofmann and Schellhuber, 2009). Les changements de l'efficacité de la pompe biologique sont donc susceptibles de perturber la distribution verticale du DIC et TA.

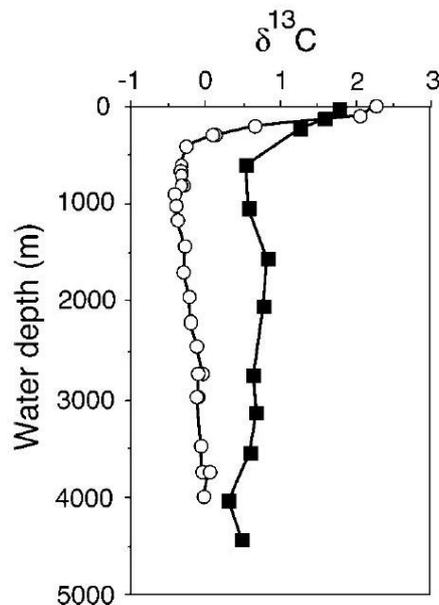


Figure 8 : L'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ en fonction de la profondeur dans le Pacifique nord (cercles blancs) et l'Atlantique (cercles noirs). Données issues de Kroopnick et al. (1970) et Kroopnick (1980) d'après D'Hondt, (2005).

- La contre pompe des carbonates:** cette pompe est régie par les interactions rapides avec le système des carbonates à l'issue des échanges du CO_2 gazeux à l'interface océan - atmosphère, et le transfert du carbone vers les fonds océanique (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001). En effet, la contre pompe des carbonates est due à la précipitation des carbonates biogénique par les organismes marins calcifiant en consommant du DIC et en libérant du CO_2 (Figure 7). Contrairement à la pompe biologique, la contre pompe des carbonates représente la libération de CO_2 au moment de la précipitation du minéral. La contre pompe des carbonates augmente donc la concentration du CO_2 des eaux de surface et limitant ainsi la capacité de l'océan à séquestrer du CO_2 atmosphérique. Un deuxième point de différence entre ces deux pompes est que la dissolution des carbonates dans la colonne sédimentaire est moindre par rapport à la reminéralisation de la matière organique. Par conséquent, une quantité plus élevée des carbonates (par opposition à la matière organique) arrive à éteindre les sédiments marins. Finalement, la dissolution des carbonates (dans la colonne d'eau ou au niveau des sédiments marins) permet donc un relargage de CO_2 vers les eaux de fond océaniques qui seront par la suite ramenées vers la surface par les processus de remontée d'eau (i.e. upwelling) (Denman et al., 2007). La synthèse et la dissolution des

carbonates représentent donc deux mécanismes dont les effets sur la concentration de CO_2 s'opposent (Figure 7) de l'océan de surface.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons voir comment l'occurrence d'un mécanisme ou de l'autre peut être enregistrée dans les sédiments marins, et comment cela permettra de retracer les épisodes de perturbation de la chimie océanique et par extension l'occurrence ou non d'une période d'acidification océanique.

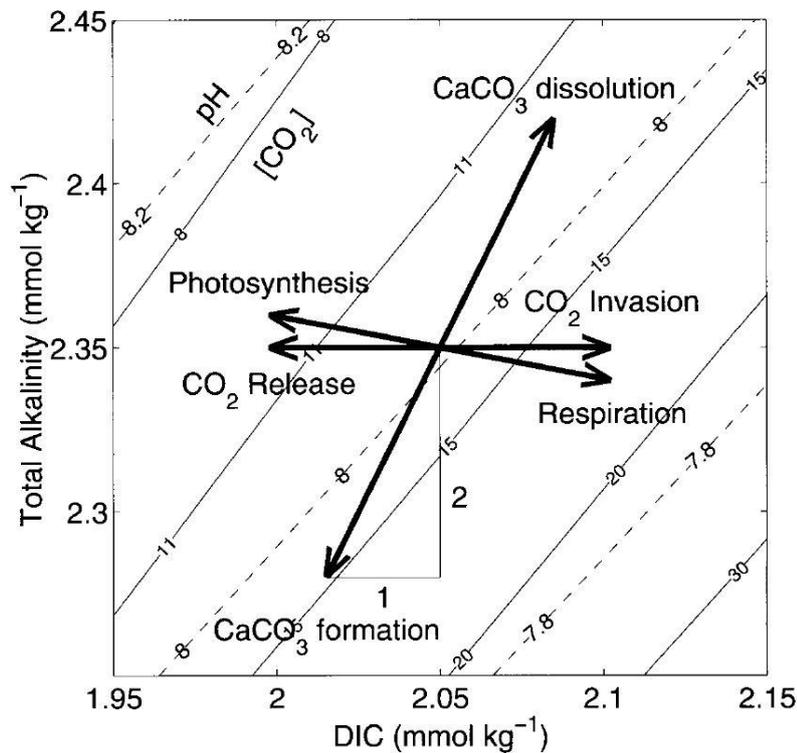


Figure 9 : Effets de différents processus sur la chimie de l'océan (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001). Les lignes pleines représentent les isoconcentrations en ion carbonate ($\mu\text{mol/kg}$) et les lignes en pointillés représentent les lignes d'iso-pH.

En plus de leur impact sur la séquestration du CO_2 atmosphérique, la synthèse des carbonates et de la matière organique exerce le processus majeur des changements de la TA et le DIC est la précipitation/dissolution de carbonates (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001). Comme présenté dans la Figure 9, la précipitation des carbonates baisse le DIC et la TA avec un rapport 1:2 et donc acidifie l'océan. La précipitation des carbonates crée diminue l'alcalinité de l'océan de surface, diminuant ainsi la capacité de l'océan à absorber le CO_2 atmosphérique. À l'inverse, la

dissolution des carbonates en profondeur ou dans la colonne d'eau et/ou la diminution de la précipitation des carbonates dans l'océan de surface augmente l'alcalinité. Dans ce cas de figure, la TA et le DIC vont plutôt augmenter, par conséquent le pH des eaux océaniques ainsi que leur capacité à absorber le CO₂ atmosphérique augment.

Le devenir du CO₂ sur ces échelles de temps implique des réactions avec le système des carbonates et la pompe biologique qui vont permettre de contrebalancer l'excès du carbone dans le système océan - atmosphère. Durant la dernière période glaciaire par exemple, il a été suggéré que l'augmentation de l'efficacité de la pompe biologique a entraîné une baisse de la pCO₂ atmosphérique ainsi qu'une augmentation du pH océanique (Sanyal et al., 1995). Ces processus sont donc indispensables pour la compréhension des changements de la chimie de l'océan de surface et la variation de la pCO₂ sur les échelles de variations glaciaire - interglaciaire. Par contre, aux échelles de temps géologiques, la précipitation des carbonates est considérée comme un puit majeur de CO₂ hors de l'atmosphère, car elle est considérée en tandem avec un processus majeur d'apport d'alcalinité à l'océan qui est l'altération continentale.

I.2.2.2. Variations de la pCO₂ à grandes (>1 Ma) et à moyennes échelles de temps

D'une manière simplifiée, comme illustré dans Figure 10, sur les échelles de temps longues, le cycle du carbone implique **(a)** les sources du carbone vers le système de surface (par l'injection directe à partir du manteau; le recyclage et le dégazage tectoniques des sédiments carbonés et le volcanisme) et **(b)** les sorties du carbone de l'océan par l'enfouissement du carbone organique et la précipitation des carbonates marins (ex. Derry and France-Lanord, 1996; Gaillardet et al., 1999; Dessert et al., 2003; Huh, 2003; Jones et al., 2016; Gaillardet and Galy, 2008).

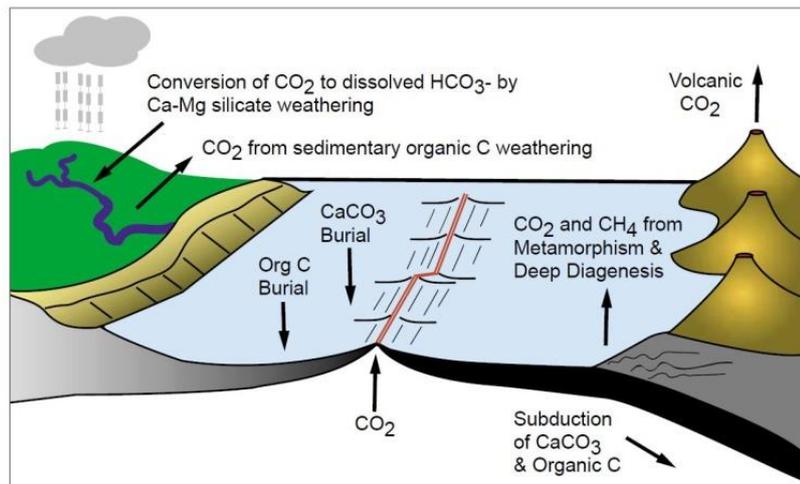
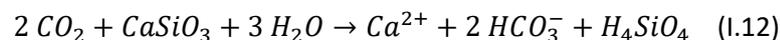


Figure 10 : Illustration simplifiée du cycle du carbone de surface sur le long terme (> 1Ma) (Berner, 1999).

L'altération continentale est la mise en solution des roches de surface sous l'action de l'acide carbonique formé par dissolution du CO_2 dans les eaux de surfaces. Elle permet l'apport d'alcalinité, de calcium et de DIC à l'océan (principalement des ions Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et HCO_3^-).

L'altération des minéraux silicatés ou carbonatés n'a pas le même effet sur la séquestration du CO_2 atmosphérique. En effet, l'altération des minéraux silicatés consomme deux molécules de CO_2 atmosphérique (par exemple, équation I.12) contre le relâchement d'une seule molécule de CO_2 lors de la précipitation des carbonates de calcium dans l'océan (I.13). Ainsi, une molécule de CO_2 se retrouve stockée sous forme de PIC dans l'océan, puis dans les sédiments. Par contre, le bilan net de stockage du carbone dans les sédiments marins suite à l'altération des minéraux carbonatés est en revanche nul sur ces mêmes échelles de temps.



Le cycle du carbone sur le long terme impacte également les concentrations en O_2 atmosphérique via l'enfouissement de la matière organique, océanique ou continentale dans les sédiments marins. Ce processus représente aussi une source d' O_2 puisqu'il implique que la production de matière organique par photosynthèse est supérieure à son oxydation par la respiration (par exemple, Derry and France-Lanord ; 1996).

I.2.3. Pompe biologique et changement des conditions redox

I.2.3.1. L'évolution des conditions d'oxygénation du Phanérozoïque

Au cours du Phanérozoïque, les océans sont principalement marqués par des conditions oxygènes (Figure 11). Cependant, le Phanérozoïque a été ponctué par de nombreuses périodes de perturbation considérable des conditions d'oxygénation des océans. Des épisodes de désoxygénation océanique globale ont été enregistrés au Cambrien en relation avec l'évènement d'extinction de masse de la fin du Botomien (~517 Ma) ou encore l'évènement d'anoxie globale de la fin du Cambrien "Spice Event" (~501 Ma), à la fin du Dévonien (~ 372 Ma) et la fin du Permien en lien avec les évènements d'extinction de masse respective (à la limite entre le Frasnien et le Famennien et à la fin du Guadalupien). Et finalement, il y eut les différents évènements d'anoxie globale (OAE) du Mésozoïque.

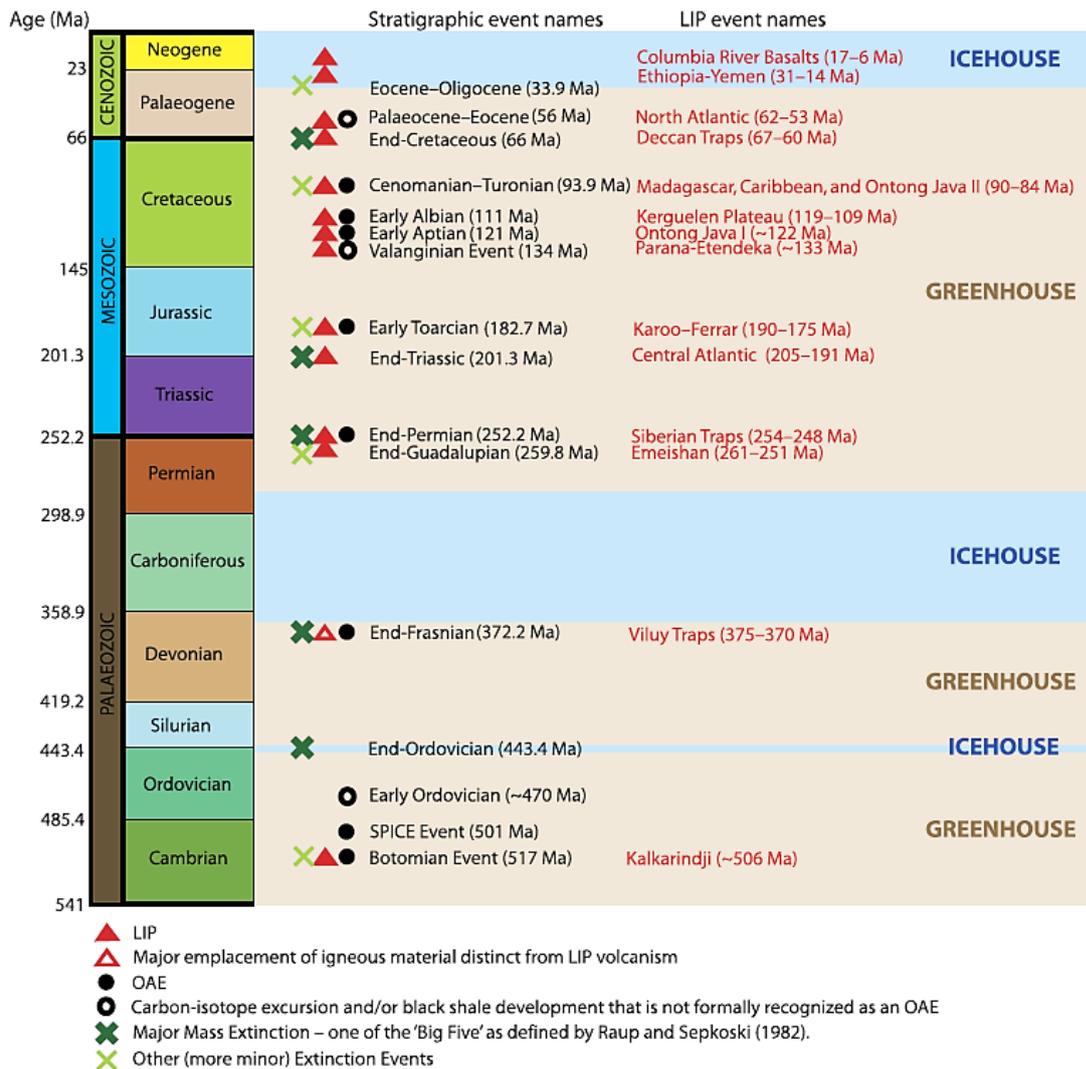


Figure 11 : Résumé de principales périodes d'anoxie océanique au cours du Phanérozoïque ainsi que leur corrélation temporelle avec les LIPs et/ou les événements d'extinction (Percival et al., 2015).

Les épisodes d'anoxie sont souvent associés à des périodes chaudes. Ainsi, le développement et le maintien de condition de faible oxygénation des océans ou encore des conditions anoxique ont souvent été associés à des périodes caractérisées par de fortes perturbations du cycle du carbone dans la plupart des cas en lien avec la mise en place des LIPs et leurs fortes émissions de gaz à effet de serre dans le système océan - atmosphère. Ces périodes de développement des conditions de faible oxygénation des océans sont également associées à des perturbations climatiques majeures. En effet, les fortes émissions de gaz à effet de serre, notamment le CO₂, engendrent des épisodes de réchauffements de manière générale, ces fortes températures engendrent une baisse de la solubilité de l'O₂ des masses d'eaux océaniques et peuvent ralentir

la circulation océanique, entraînant donc une baisse de la teneur en oxygène de l'océan, particulièrement de l'océan profond (Figure 12).

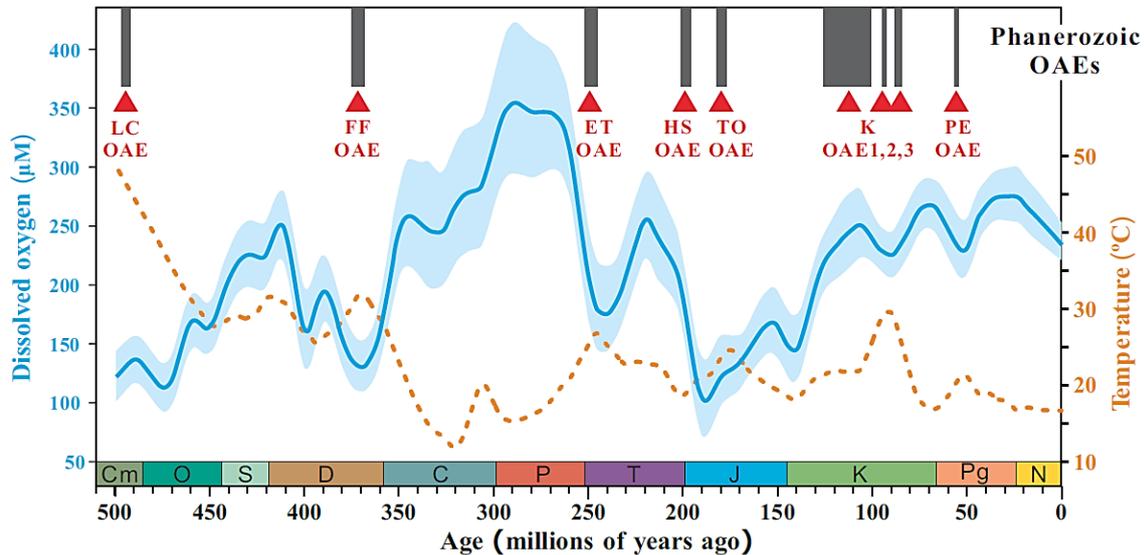


Figure 12 : L'évolution de la quantité en oxygène dissous, température des eaux de surface océanique ainsi que les différents événements d'anoxie océanique au cours des derniers 500 millions d'années de l'histoire de la Terre. Les teneurs en oxygène dissous sont calculées à partir de la température, de l'oxygène atmosphérique et de la salinité. La zone ombrée indique l'intervalle de confiance à 90 %. (Song et al., 2019). Les abréviations des événements anoxiques sont les suivantes: LC : Cambrien supérieur ; FF : Frasnien-Famennien ; ET : Trias inférieur ; HS : Hettangien-Sinemurien ; TO : Toarcien ; K : Crétacé ; PE : Paléocène-Éocène.

À l'inverse, le développement de conditions anoxiques peut aussi s'observer durant des périodes de refroidissement. Par exemple, le développement de conditions anoxiques durant la transition Smithian-Spathian (SSB ~ 250 Ma) a été expliqué par une période de refroidissement qui a probablement stimulé la circulation océanique et la remontée d'eau de fond océanique sur les marges continentales. Cela a entraîné une augmentation locale et transitoire de la productivité marine et l'expansion des zones à minimum d'oxygène océanique (OMZ).

À l'inverse, certaines périodes sont décrites comme riches en oxygène, comme le Carbonifère (exemple, Berner, 2006), montrant que, comme le cycle du carbone, le cycle de l'oxygène a varié fortement au cours du Phanérozoïque et que les deux sont reliés.

I.2.4. Lien entre les changements du cycle du carbone et les conditions redox : couplage entre cycle du soufre et cycle du carbone

Le lien entre l'état d'oxygénation des océans et le cycle du carbone se fait principalement par la pompe biologique. L'océan de surface, par échange avec l'atmosphère, est riche en oxygène dissous. Quand les masses d'eau de surface passent de la couche de mélange vers la zone de la thermocline, elles se trouvent alors en contact avec la matière organique en suspension. La dégradation de la matière organique dans la colonne d'eau par les microorganismes entraîne progressivement une baisse de la concentration en oxygène.

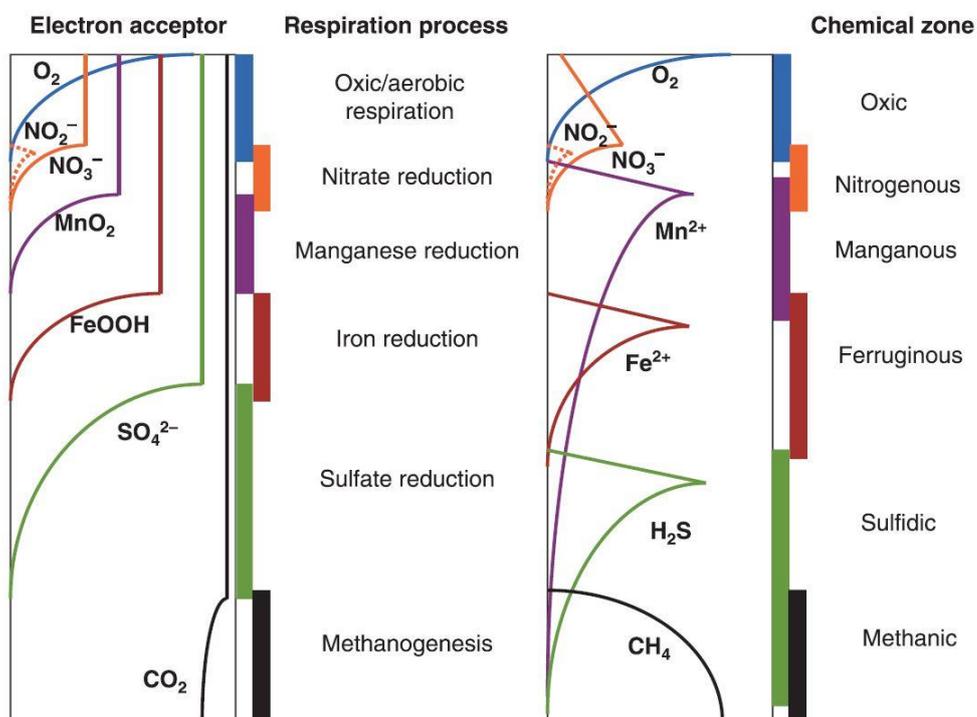
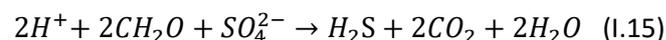


Figure 13 : Illustration de la série de succession des processus redox de la dégradation de la matière organique. À gauche est représentée la distribution en fonction de la profondeur des différents accepteurs d'électrons et les différentes réactions de respirations associées. Sur la droite sont représentées les zones chimiques qui accompagnent typiquement les différents processus de respiration (Canfield and Thamdrup, 2009).

Comme illustré dans la Figure 13, la colonne sédimentaire est classiquement représentée comme une succession d'interfaces redox. Dans l'océan moderne, la couche sédimentaire à la limite de l'interface eau-sédiment marque la transition géochimique entre la colonne d'eau, généralement oxic, et la colonne de sédiments, plutôt réduite (Rudnicki et al., 2001; Sayles, 1979). Plusieurs études suggèrent que cette couche limite est la partie la plus active du

sédiment en ce qui concerne les changements de conditions géochimiques (Sayles, 1981, 1979). La pénétration de l'oxygène dissous à travers l'interface eau-sédiment est particulièrement importante au niveau de cette couche limite.

Une fois la totalité de l'oxygène présent dans la colonne sédimentaire est consommée par la respiration aérobie, le sédiment devient anoxique, et les micro-organismes utilisent d'autres accepteurs d'électrons pour l'oxydation de la matière organique. Dans un ordre de profondeur croissant, les nitrates (NO_3^- , via réduction des nitrates) sont les premiers accepteurs d'électron utilisés, suivis par les oxydes de manganèse, les oxydes de fer, les sulfates et finalement le méthane. Parmi cette liste, les sulfates représentent l'accepteur d'électron le plus important de l'oxydation anaérobie de la matière organique dans les sédiments marins en raison de sa concentration importante dans l'eau de mer (28 Mm dans l'océan modern) par comparaison avec les autres accepteurs d'électrons (Egger et al., 2018; Jørgensen et al., 2019). L'oxydation de la matière organique par les sulfates se réalise via la réduction microbienne des sulfates (RMS, équation I.15).



Dans ce contexte, la disponibilité et la nature de C_{org} sont alors des paramètres clés qui contrôlent la présence et le taux de la RMS (Jørgensen, 1982; Berner and Raiswell, 1983; Jørgensen, 1987; Thamdrup et al., 1994; Jørgensen and Nelson, 2004, Sim et al., 2011, Rennie 2018). Dans le cas d'un apport accru de matière organique, la demande en oxygène va augmenter et une anoxie généralisée peut se développer engendrant la mise en place et l'intensification de la RMS (Goldhaber and Kaplan, 1975; Berner, 1982; Jørgensen, 1982). Par ailleurs, la quantité de matière organique enfouie d'enfouissement semble être positivement corrélée à la quantité de la pyrite enfouie par la RMS dans les sédiments marins modernes (Berner, 1982; Raiswell et Berner, 1985).

Ainsi, les processus se déroulant dans la colonne sédimentaire reminéralisent une partie du carbone organique et sont essentiels dans les couplages entre les cycles du carbone, de l'oxygène, du soufre, mais aussi d'autres éléments comme le fer et l'azote, mais encore le cycle du calcium. En effet, les réactions de respirations génèrent ou consomment de l'alcalinité et peuvent interagir avec la phase carbonatée des sédiments. L'ensemble de ces réactions contribuent par ailleurs à la diagenèse des sédiments, ce que nous détaillerons dans les chapitres suivants.

I.2.5. Couplages entre les cycles du carbone, du soufre et du calcium

Les principaux flux du cycle du carbone présentent de nombreuses connexions avec d'autres cycles biogéochimiques notamment ceux du soufre et du calcium.

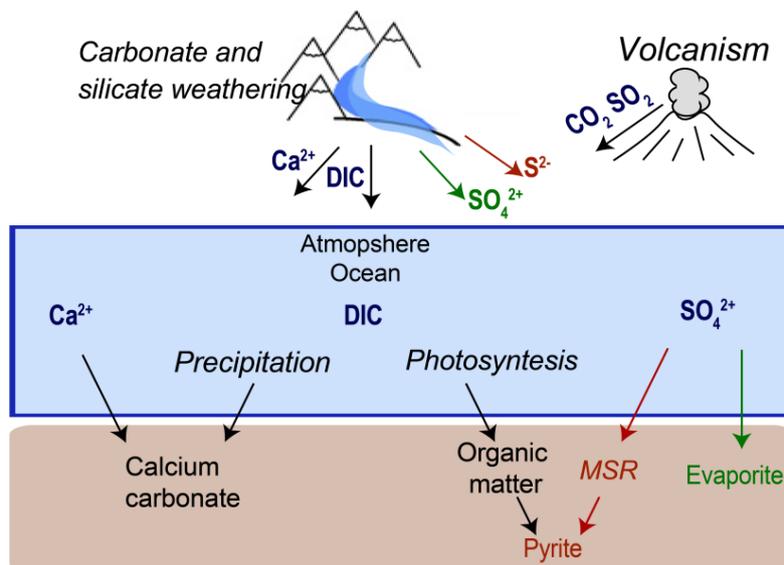


Figure 14 : Illustration simplifiée du couplage entre le cycle du carbone marin avec les cycles du calcium et du soufre.

Comme illustrée par la Figure 14, le cycle du carbone est lié au cycle du calcium par l'enfouissement du $CaCO_3$ et l'altération chimique des minéraux carbonatés et silicatés, et au cycle du soufre par l'enfouissement du carbone organique et la production des sulfures dans des conditions réductrices. Les isotopes du calcium et du soufre dans les archives sédimentaires peuvent être combinés aux données des isotopes du carbone pour mieux contraindre les perturbations de ces processus.

Afin d'étudier les perturbations de la pompe biologique et la précipitation des carbonates pendant des périodes de perturbation environnementale majeure, lors de ce projet de thèse, l'étude du cycle du carbone est donc réalisée indirectement à travers l'étude des perturbations du cycle du soufre et du calcium. Les particularités respectives à chaque cycle et leurs liens avec le cycle du carbone sont détaillés davantage dans les chapitres III et IV de ce manuscrit.

I.3. La limite Crétacé-Paléogène (K-Pg) : une crise environnementale majeure et emblématique

I.3.1. Définitions: la limite K-Pg et l'extinction de masse à la K-Pg

La limite K-Pg (~66 Ma) est un niveau stratigraphique défini par une fine couche d'argile noire caractérisée par une abondance anormalement élevée d'iridium et d'autres éléments du groupe du platine (PGE), interprétée comme résultant d'un impact météoritique (Alvarez et al., 1980).

L'événement d'extinction de masse à la fin du Crétacé est l'une des cinq plus grandes extinctions de masse du Phanérozoïque (Figure 15). Environ 40% des genres et 70% des espèces ont disparu autour de la limite K-Pg (Sepkoski, 1996). Pour certains groupes, l'extinction était irréversible, comme les dinosaures non-aviens (Fastovsky, 2005). Cela concerne également les ammonites ainsi que les mosasaures géants et les sauroptérygiens (plésiosaures et pliosaures), qui ont totalement disparu (Robertson et al., 2013).

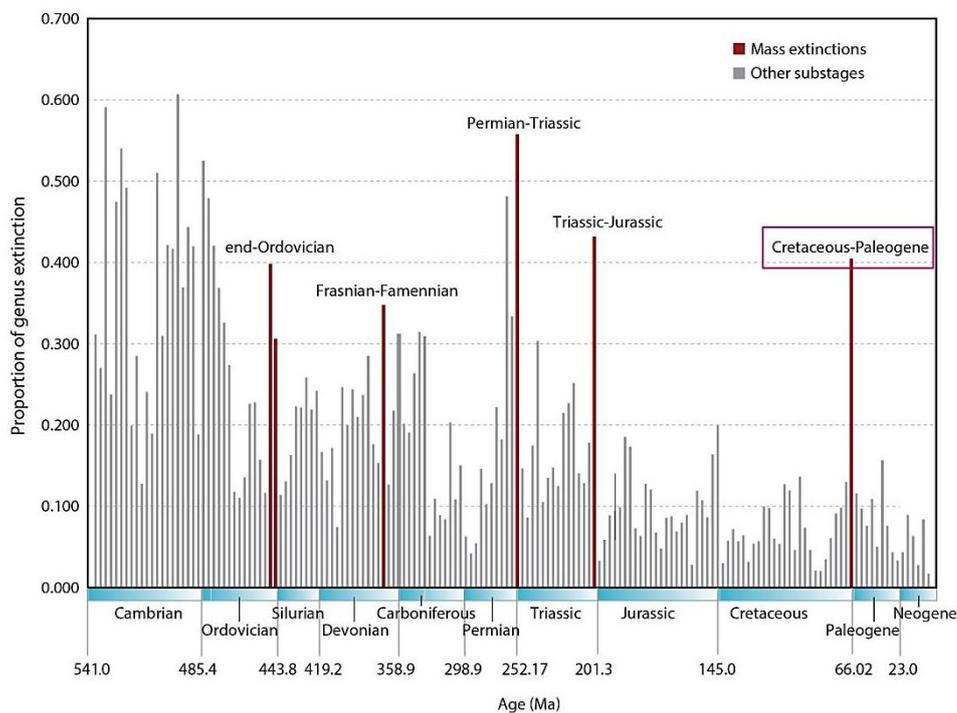


Figure 15: Proportion d'extinction des différents genres pour les "Big Five" selon Bambach, (2006).

La plupart des études montrent que les communautés marines ont subi une extinction étendue (environ 50% des genres dans les archives de fossiles ; D'Hondt, 2005). Cependant, l'extinction était sélective avec certains groupes d'organismes beaucoup moins résistants que d'autres. Les taux d'extinctions des organismes sécrétant une coquille calcaire étaient plus élevés que ceux des organismes avec des coquilles organiques ou siliceuses. En particulier, les foraminifères planctoniques et les coccolithophores étaient plus touchés par l'extinction que les foraminifères benthiques (D'Hondt, 2005).

Plus de 90% des espèces de foraminifères planctoniques ont disparu à la limite K-Pg, ou directement après la limite. Par exemple, D'Hondt, (1998) et Keller et al, (2012) ont estimé qu'uniquement 7 à 8 espèces de foraminifère planctonique ont survécu après l'extinction de masse. Le modèle d'extinction était différent pour les foraminifères benthiques qui ont été plus résistants (ex. Alegret and Thomas, 2004). Les foraminifères benthiques n'ont pas subi une extinction massive et montrent plutôt des changements temporaires de la composition de la faune probablement dus à une perturbation de la productivité primaire océanique (ex. Culver, 2003).

I.3.2. L'impact de Chicxulub

La limite K-Pg étant définie par l'occurrence d'un impact météoritique majeur, les perturbations environnementales engendrées par celui-ci sont souvent décrites comme les causes de la crise de la limite K-Pg (Alvarez et al., 1980). Néanmoins, le cratère d'impact n'a été identifié qu'après l'émission de cette hypothèse (Hildebrand et al., 1991). L'astroblème créé par l'impact, localisé au Mexique, a un diamètre d'environ 200 km. Il a été généré par un impacteur d'un diamètre estimé entre 10 et 80 km (Durand-Manterola and Cordero-Tercero, 2014).

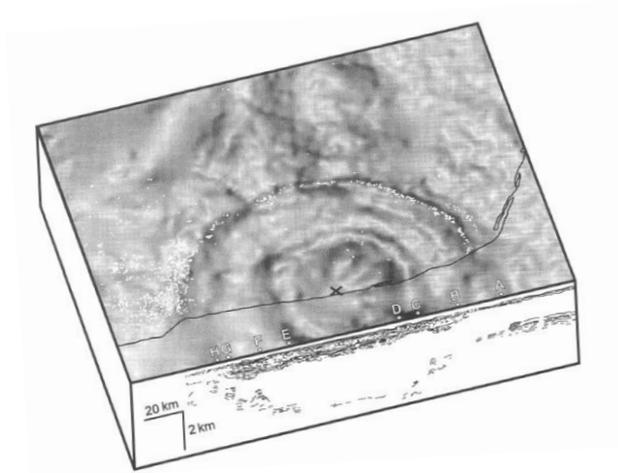


Figure 16 : Données de réflexion sismique et gradient horizontal d'anomalie de gravité traçant l'extension du cratère d'impact de Chicxulub (Hildebrand et al., 1998).

L'impact a eu lieu dans des couches de sédiment marin riche en gypse et en carbonates de calcium. Ainsi, sous l'effet du choc, les roches encaissantes furent vaporisées. Au-delà du nuage de poussière, bloquant la photosynthèse, des tsunamis et des incendies qui se déclenchèrent alors, environ 500 Gt de CO_2 et 200-600 Gt de SO_2 ont été émis vers l'atmosphère, instantanément (Artemieva et al., 2017; Pope et al., 1997). Il est souvent présenté comme le déclencheur de la crise, seul, ou en association avec le volcanisme du Deccan (Renne et al., 2015).

I.3.3. Le volcanisme du Deccan

I.3.3.1. Timing et mode d'éruption des traps du Deccan

Le volcanisme du Deccan, l'une des plus grandes éruptions volcaniques de l'histoire de la Terre, a généré une large province volcanique, les Traps du Deccan dans le centre ouest de l'Inde actuelle, couvrant autrefois 1,5 million de km^2 de superficie (Negi et al., 1992). Les traps du Deccan couvrent actuellement une superficie d'environ 512 000 km^2 et a pu représenter des flux d'éruptions volcaniques cumulées en séquences horizontales atteignant jusqu'à 3500 m (ex. Keller, 2011).

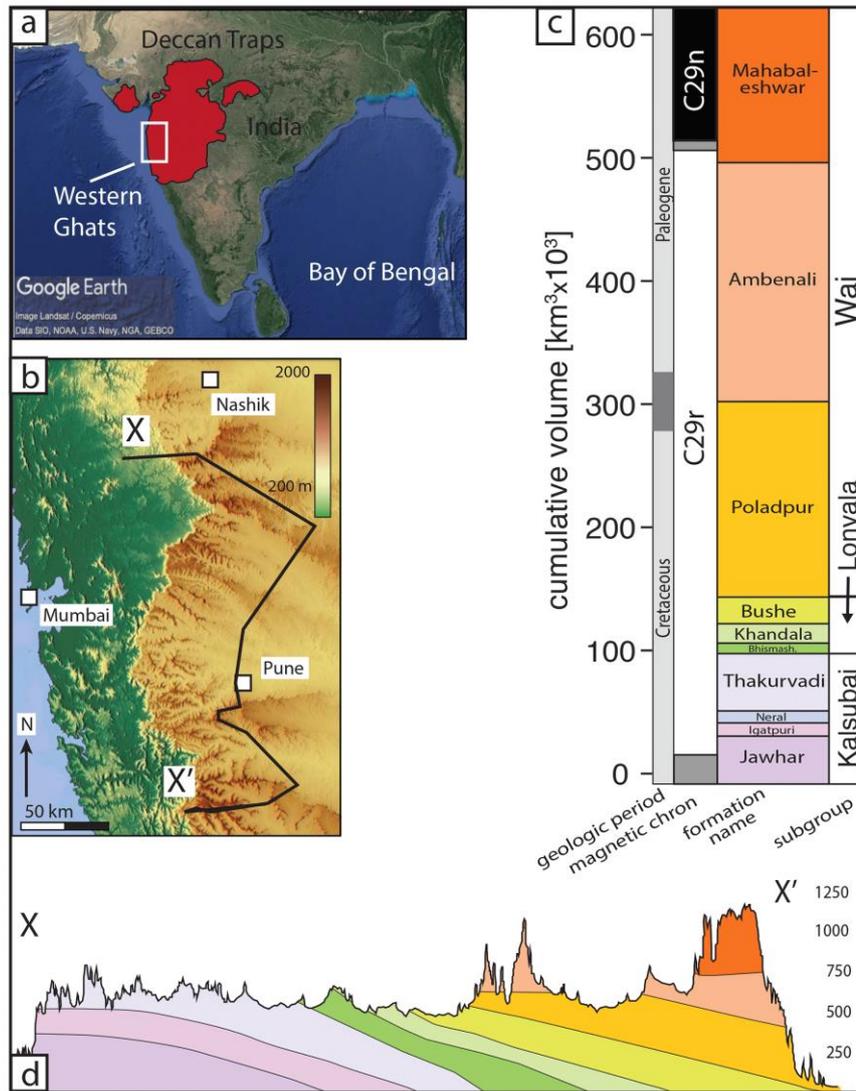


Figure 17 : Emplacement et description des différentes formations des traps du Deccan. Figure de (Schoene et al., 2021).

L'idée que le volcanisme du Deccan était la cause potentielle de l'extinction de masse de la limite K-Pg (ex. Courtillot et al., 1986; McLean, 1985) était au début jugé peu probable pour cause (i) d'absence de lien direct entre le volcanisme et l'extinction de masse, mais aussi de (ii) l'idée que le volcanisme s'est produit sur plusieurs millions d'années laissant ainsi suffisamment de temps entre les éruptions pour le rétablissement des écosystèmes vu que les premières datations ont suggéré que les éruptions du Deccan s'étaient produites sur plusieurs millions d'années entre 67 et 62.5 Ma (Venkatesan et al., 1993). Ces dernières années, l'amélioration des techniques de datation paléo-magnétique et radiométrique ont joué un rôle critique dans la compréhension de l'importance du rôle du volcanisme.

Une étude récente basée sur des datations et U-Pb publiée par (Schoene et al., 2019) a suggéré que les éruptions du Deccan se sont produites une durée inférieure à 1 Ma et que les éruptions se sont plutôt produites en quatre méga-pulses d'une durée relativement courte (≤ 100 kyr) (Figure 18) dont la première phase est entre 66,3 à 66,15 Ma. Selon leur modèle d'âge, les deux phases d'éruption les plus importantes se sont produites avant et après la limite K-Pg (dont l'estimation d'âge la plus récente par la même étude est de $66,043 \pm 0,086$ Ma). La deuxième phase qui représente la phase d'éruption la plus importante avec un taux d'éruption d'environ $10 \text{ km}^3/\text{an}$ est datée de 66,1 à 66,0 Ma et s'est produite à quelque dizaine de milliers d'années avant la limite K-Pg. La troisième phase s'étend entre 65,9 et 65,8 Ma, avec un taux d'éruption de l'ordre de $8 \text{ km}^3/\text{an}$. Finalement, il y a eu la quatrième phase entre 65,6 à 65,5 Ma.

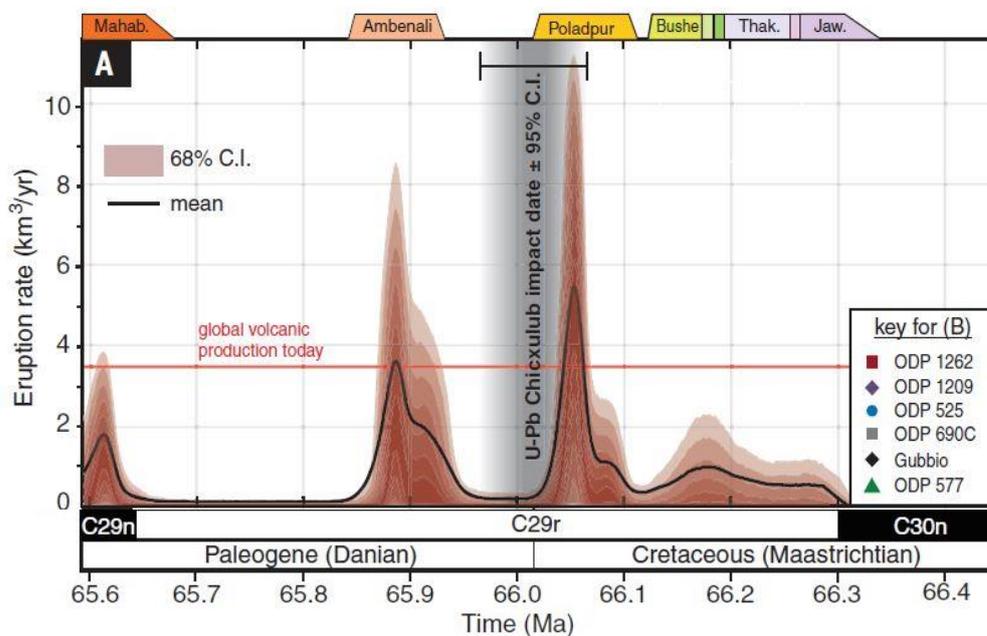


Figure 18 : Géochronologie du Deccan (datation U-Pb). Les résultats de l'algorithme MCMC (Markov chain Monte Carlo modèle) sont utilisés pour générer le modèle d'âge convertis en un taux d'éruption volumétrique pour les Traps du Deccan. Les volumes éruptifs sont indiqués par les différents contours avec des intervalles de confiance de 68 %. Figure de Schoene et al. (2019).

Un autre scénario de l'éruption du Deccan basé sur des datations ^{40}Ar - ^{39}Ar a également été proposé par Sprain et al, (2019). Selon cette étude, >90% du volume du Traps du Deccan s'est mis en place sur une période inférieure à 1 Ma, comme dans l'étude précédente. Cependant, selon (Sprain et al., 2019), environ ~75% de la mise en place des traps des Deccan a eu lieu après la limite K-Pg.

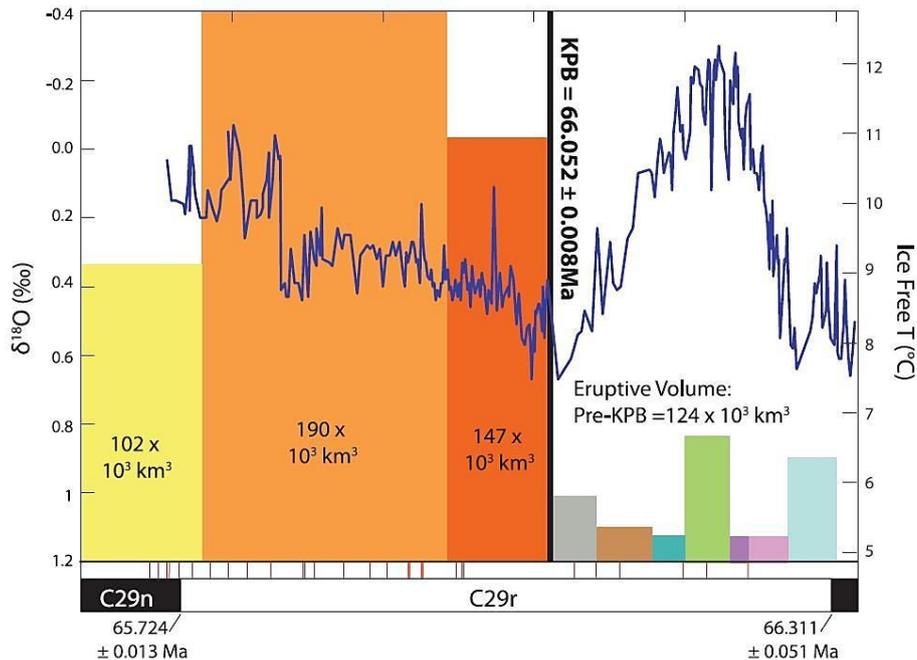


Figure 19 : Corrélation entre les flux éruptifs du Deccan et les données $\delta^{18}\text{O}$ benthiques du site IODP Atlantique (ligne bleue (Barnet et al., 2018)). Les blocs colorés représentent les flux éruptifs des différentes formations des Traps du Deccan tel que ils sont calculés par Richards et al, (2015). Les magnetochron proviennent de (Chenet et al., 2009; Jay et al., 2009) et l'âge de la limite K-Pg sont des âges basés sur des datations $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, d'après (Sprain et al., 2019).

Ces deux études, publiées simultanément, montrent que le Deccan a pu jouer un rôle dans la crise de la limite K-Pg, même si les relations temporelles entre les deux évènements ne sont pas unanimement acceptées (Schoene et al., 2021).

1.3.3.2. Exemple de l'impact des différents scénarii des éruptions volcaniques sur le cycle du carbone

Durant ce projet de thèse, nous nous intéressons à la transition Cénozoïque-Mésozoïque et particulièrement à la crise K-Pg. Nous nous intéressons donc à des perturbations paléoenvironnementales sur des échelles de temps moyennes de l'ordre de quelques centaines de milliers d'années où les émissions des LIPs sont au cœur des perturbations environnementales.

Pour ces échelles de temps intermédiaire (entre 100 kyr et 1 Ma), le lien entre émission de CO_2 et les perturbations de la chimie océanique va dépendre des quantités de CO_2 émises, mais aussi

des vitesses d'émission (Paris et al., 2016). Par exemple, les Provinces magmatiques comme les CAMP (Central Atlantic Magmatic Province, ~201 Ma) ou le Deccan, ~66 Ma) libèrent des quantités importantes de CO₂ dans l'atmosphère sur des échelles de temps géologiques très courtes.

L'impact du dégazage volcanique sur le système des carbonates dépend principalement de la durée des pulses d'émissions du CO₂ (ex. Paris et al., 2016). D'une manière simplifiée, deux cas de figure peuvent se présenter. La Figure 20 illustre l'exemple de l'impact des différents scénarii proposés de la mise en place des CAMP (Central Atlantic Magmatic Province) sur la perturbation du cycle du carbone durant la limite Trias - Jurassique :

- 1- Les émissions de CO₂ sont en pulses et chaque pulse a une durée largement inférieure au temps de résidence du carbone dans le système océan-atmosphère, mais assez proche du temps de mélange du système océan-atmosphère (Figure 20, scénarii illustrés par les traits pleins). Dans ce cas de figure, pour chaque pulse d'émission, l'apport de l'alcalinité et du DIC à la suite de l'altération continentale n'est pas assez rapide pour contrebalancer l'acidification de l'océan de surface à la suite de l'ajout et à la dissolution du CO₂ dans l'océan de surface. La production des carbonates de calcium est réduite et chaque pulse d'émissions volcanique est donc accompagné par un épisode de baisse de la l'état de saturation de l'eau de mer vis-à-vis de la calcite (Paris et al., 2016).

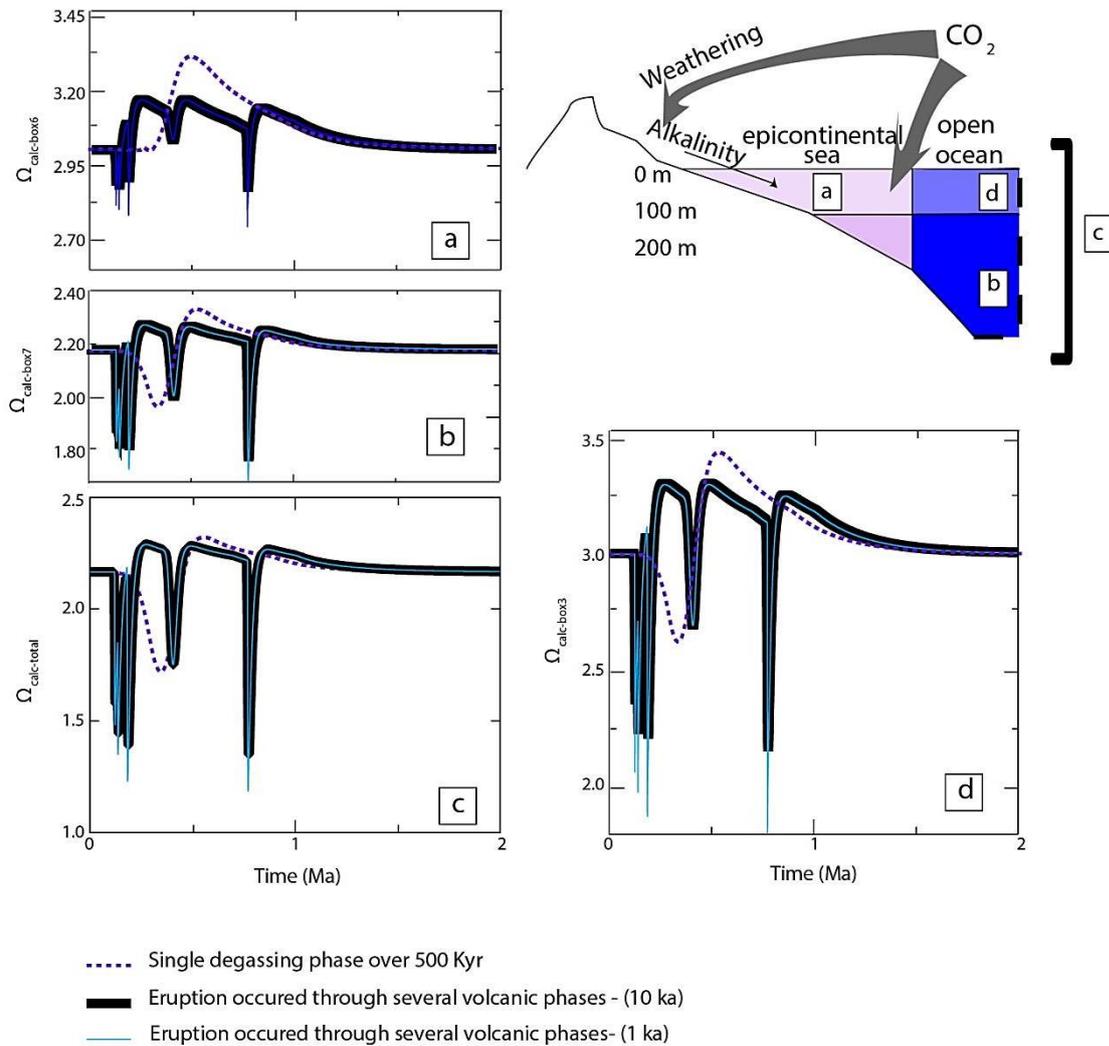


Figure 20 : Influence des différents scénarii d'éruption des CAMP sur l'évolution de l'état de saturation de l'eau de mer vis-à-vis de la calcite pour différentes zone océanique. (a) la zone euphotique des mers épicontinentales (b) l'océan profond (c) l'océan global (d) la zone euphotique de l'océan ouvert. Modifiée de (Paris et al., 2016).

- 2- Les émissions de CO_2 sont en continu sur une période supérieure au temps de résidence du carbone dans l'océan (Figure 20, scénarii illustrés par le trait en pointillé). Dans ce cas de figure, l'altération continentale représente le principal mécanisme pour contrebalancer l'ajout du CO_2 dans le système océan - atmosphère. Par la suite, l'apport d'alcalinité et de DIC par cette altération continentale, qui se produit à des taux proches des taux de dégazage (i.e. la mise en place d'un épisode d'alcalinisation océanique) permet donc d'augmenter la production carbonatée qui se traduit donc par une augmentation de l'état de saturation de l'eau de mer vis-à-vis de la calcite. Par conséquent, la précipitation des carbonates permet ainsi de contrebalancer rapidement

l'acidification océanique. Par ailleurs, dans ce cas de figure, l'altération continentale agit rapidement et rend difficile l'occurrence d'un épisode d'acidification (Paris et al., 2016). Finalement, dans ce cas de figure, l'impact négatif du volcanisme n'est pas mis en évidence.

Pour conclure, les deux déclencheurs potentiels de l'extinction de masse à la limite K-Pg semblent avoir fortement influencé l'environnement et la vie sur Terre durant la transition Crétacé-Paléogène bien que le timing des éruptions du Deccan reste encore discuté par comparaison au timing de l'impact de Chicxulub, qui est lui très clair, les éruptions du Traps du Deccan ont potentiellement joué un rôle non négligeable dans les perturbations du cycle du carbone de la fin du Maastrichtien au début du Paléogène.

I.3.4. Les perturbations environnementales du Maastrichtien supérieur au début du Paléogène.

I.3.4.1. Le Maastrichtien

a- Changements climatiques et environnementaux du Maastrichtien terminal

Les reconstructions du climat du Crétacé ont donné une image générale d'un climat relativement plus froid durant le Maastrichtien qu'au Crétacé moyen et supérieur. De nombreuses perturbations biotiques et climatiques ainsi qu'une activité volcanique intense (le volcanisme de Deccan) ont eu lieu durant le Maastrichtien (ex. Abramovich et al., 1998; Keller et al., 2012).

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes entre autres intéressés aux deux derniers millions d'année du Maastrichtien afin de mieux comprendre les perturbations paléoenvironnementales à court et à long terme au tour de la transition K-Pg. En effet cette période se caractérise par de fortes fluctuations climatiques enregistrées par le $\delta^{18}\text{O}$ benthiques et planctoniques, qui reflètent les changements de température de l'eau de mer (Barnet et al., 2018; Batenburg et al., 2018; Dameron et al., 2017a; Li and Keller, 1999; Thibault et al., 2016). Ces fluctuations indiquent une alternance entre des périodes de réchauffement et de refroidissement dont la plus documentée est l'évènement du réchauffement du Maastrichtien

supérieur ou le «Late Maastrichtian Warming Event : LMWE» (Friedrich et al., 2012; Huber and Norris, 2002 Figure 22 B). Une perturbation climatique qui s'accompagne également par des perturbations du cycle du carbone (Voigt et al., 2012) (Figure 21.A).

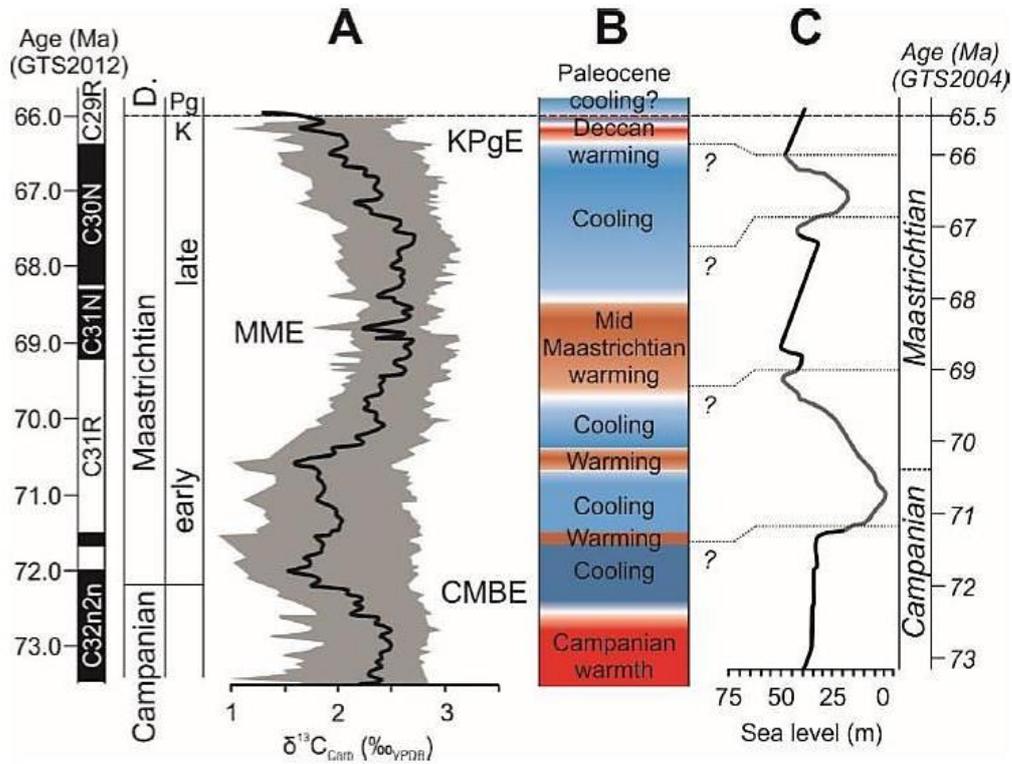


Figure 21 : Synthèse : (A) des changements du cycle du carbone issue de la compilation de cinq enregistrements du $\delta^{13}C_{bulk}$ provenant de différents bassins océaniques par Wendler, (2013) (B) des changements climatiques au cours de la transition Campanien -Maastrichtien, basés sur les données de Barrera et Savin (1999), Wilf et al. (2003), Bowman et al. (2013) et Thibault (2016) (C) les variations globales du niveau de la mer telles qu'elles sont estimées par Miller et al. (2005) et Komintz et al. (2008) au cours de la transition Campanien -Maastrichtien. Figure de (Witts, 2016).

En général, les deux derniers millions d'années du Maastrichtien se caractérisent par une baisse graduelle et vraisemblablement globale du $\delta^{13}C$ sur le long terme. À cela s'ajoute également certaines perturbations ponctuelles, relativement rapides, et de petite amplitude du cycle du carbone (Husson et al., 2014; Li and Keller, 1998a, 1999) avant d'atteindre finalement un shift important de 2 ‰ à la limite K-Pg (Figure 22, compilation des données par Hull et al., 2020).

➤ **Les perturbations du cycle du carbone à la K-Pg**

Comme d'autres événements d'extinction de masse au cours de l'histoire de la Terre, l'extinction de masse de la K-Pg a conduit à des changements dans le cycle mondial du carbone. Simultanément avec l'effondrement en abondance et en diversité des microorganismes pélagiques calcaires (i.e une diminution de la concentration du carbonate du calcium, ex. Bown, 2005; MacLeod et al., 2007), le $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ de l'océan de surface mesuré dans des carbonates biogéniques et dans des carbonates en roche totale (voir Hull et al., 2020 et les références dedans) montre une excursion négative globale (CIE) de l'ordre 1–3 ‰ sur environ 10 à 100 Kyr (ex. Birch et al., 2016; Zachos et al., 1989). Contrairement à l'océan de surface, l'océan profond, où l'extinction était beaucoup moins prononcée (ex. Alegret et al., 2012; Culver, 2003; Keller et al., 2012), le $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ des foraminifères benthiques montre une tendance inverse, une CIE plutôt positive et graduelle (ex. Coxall et al., 2006; D'Hondt, 1998). Ces observations indiquent que le gradient $\delta^{13}\text{C}$ entre l'océan de surface et l'océan profond a été supprimé, voire même inversé (Figure 22) dans certaines régions au début du Paléogène (ex. Alegret et al., 2012; Hull et al., 2020).

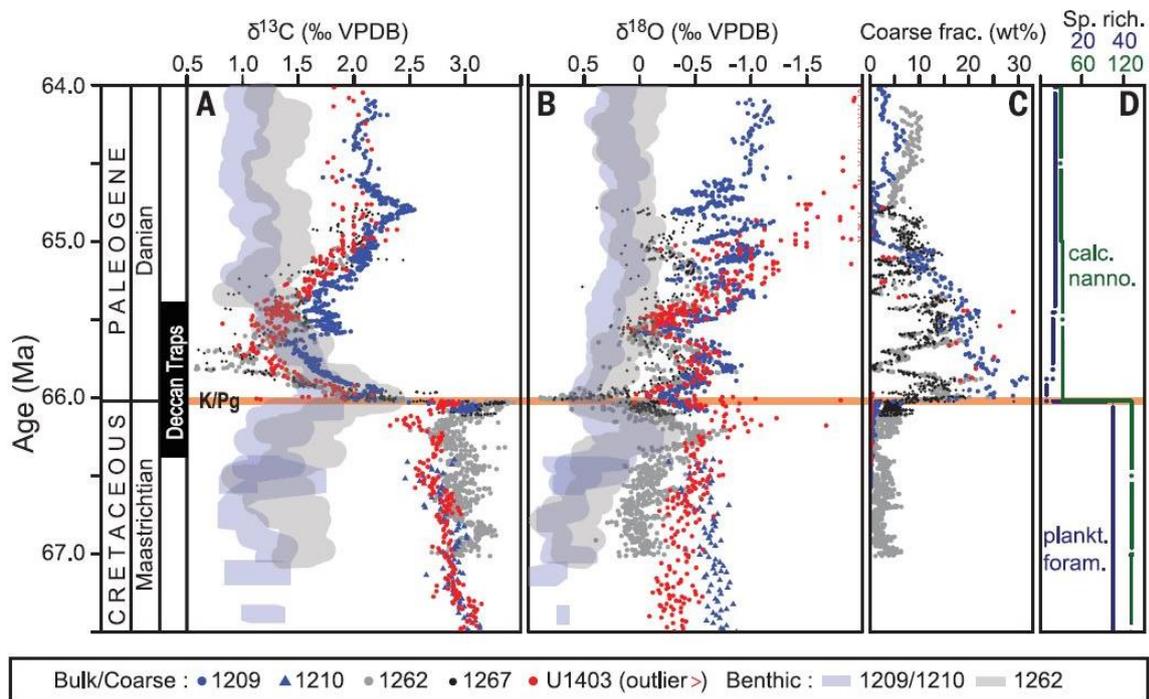


Figure 22 : (A) une compilation des différentes données existantes de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, (B) l'enregistrement du $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ à haute résolution dans les foraminifères benthiques (zones ombrées transparentes) et les carbonates en roche totale (en pointillé), (C) le % en poids de fraction grossière à différents bassins océaniques et (D) les registres mondiaux de la richesse spécifique des nannofossiles (vert) et des foraminifères (bleu). D'après (Hull et al., 2020).

De nombreux modèles ont été invoqués pour expliquer l'effondrement du gradient $\delta^{13}\text{C}$ à la limite K-Pg. En effet, la baisse du $\delta^{13}\text{C}$ de l'océan de surface a été initialement interprétée comme une perturbation globale de l'export de la matière organique vers le fond marin à la suite d'une perte quasi totale de la productivité primaire après la limite K-Pg «le modèle *Strangelove ocean*» (ex. Hsu et al., 1982). Selon un modèle plus récent «*Living Ocean*», la réduction du gradient $\delta^{13}\text{C}$ proviendrait plutôt d'une réduction globale du flux d'export de la matière organique vers le fond marin pendant des millions d'années (ex. Adams et al., 2004; D'Hondt, 2005, 1998). Et finalement, d'autres études ont émis l'hypothèse de «*Heterogenous ocean*» et ont suggéré que la réponse et le rétablissement de l'écosystème à la limite K-Pg étaient spatialement et temporellement hétérogènes (ex. Hull and Norris, 2011; Sibert et al., 2014).

Les changements de la pompe biologique expliqués ci-dessus ont probablement joué un rôle important dans l'évolution des cycles géochimique à travers la transition Crétacé-Paléogène.

Les perturbations du cycle du carbone (qui se font à la suite des changements de l'efficacité de la pompe biologique et/ou l'efficacité de la reminéralisation de la matière organique en profondeur) sont étroitement liées aux changements des conditions redox. En effet, l'efficacité de la pompe biologique en surface se traduit par l'efficacité de la fixation du carbone organique en surface. Par conséquent, elle est étroitement liée à la quantité de carbone organique transféré en profondeur. Cette quantité représente un paramètre clé de la reminéralisation de la matière organique en profondeur pouvant influencer la profondeur à laquelle se déroule la reminéralisation ainsi que les taux de reminéralisation. La profondeur de la reminéralisation ainsi que l'export de la matière organique en profondeur font partie des paramètres clés qui impactent la distribution de l'oxygène dans l'océan profond et dans la colonne sédimentaire, impactant donc directement les conditions redox océaniques.

Les changements des conditions redox ont été supposés comme étant un facteur majeur pour expliquer les changements et l'effondrement des écosystèmes marins à travers de nombres crises d'extinctions de l'histoire de la Terre.

b- Un éventuel épisode de dissolution de carbonates et perturbations biotiques au Maastrichtien supérieur

Différentes études de différents bassins océaniques ont documenté une phase transitoire de dissolution des carbonates durant le Maastrichtien terminal en relation avec le LMWE, en réponse donc au volcanisme du Deccan (Figure 23). Ces études se sont basées sur différents critères, comme le «carbonate weight per cent (wt. %)» ou encore l'indice de fragmentation qui traduit l'état de préservation des tests calcaires des foraminifères.

Au niveau des hautes latitudes, une phase de dissolution prononcée a été documentée dans les enregistrements du «carbonate weight per cent (wt.%)» des sites 690 et 1403 (Henehan et al., 2016). Selon ces mêmes auteurs, ces sites océaniques profonds montrent un degré de dissolution plus important que les basses et les moyennes latitudes en raison de leur proximité des zones de formation des eaux profondes. À des latitudes plus faibles, notamment au niveau du Pacifique équatorial (site ODP 1209, Shatsky Rise), une phase de dissolution transitoire a été également décrite en se basant sur l'augmentation de la fragmentation des foraminifères planctoniques (Dameron et al., 2017; Henehan et al., 2016) suggérant une baisse de la lysocline durant cet évènement de réchauffement (Henehan et al., 2016). Cependant, cette phase de dissolution au niveau du Pacifique équatorial, peut également être expliquée par des changements locaux de la circulation océanique avec une augmentation du flux des masses d'eau vieilles et corrosives (South Pacific Deep Water - SPDW) au niveau Shatsky Rise (Dameron et al., 2017). Dans leur ensemble, les données existantes semblent suggérer l'hypothèse d'une phase d'acidification océanique transitoire causée par le volcanisme du Deccan (Robinson et al., 2009).

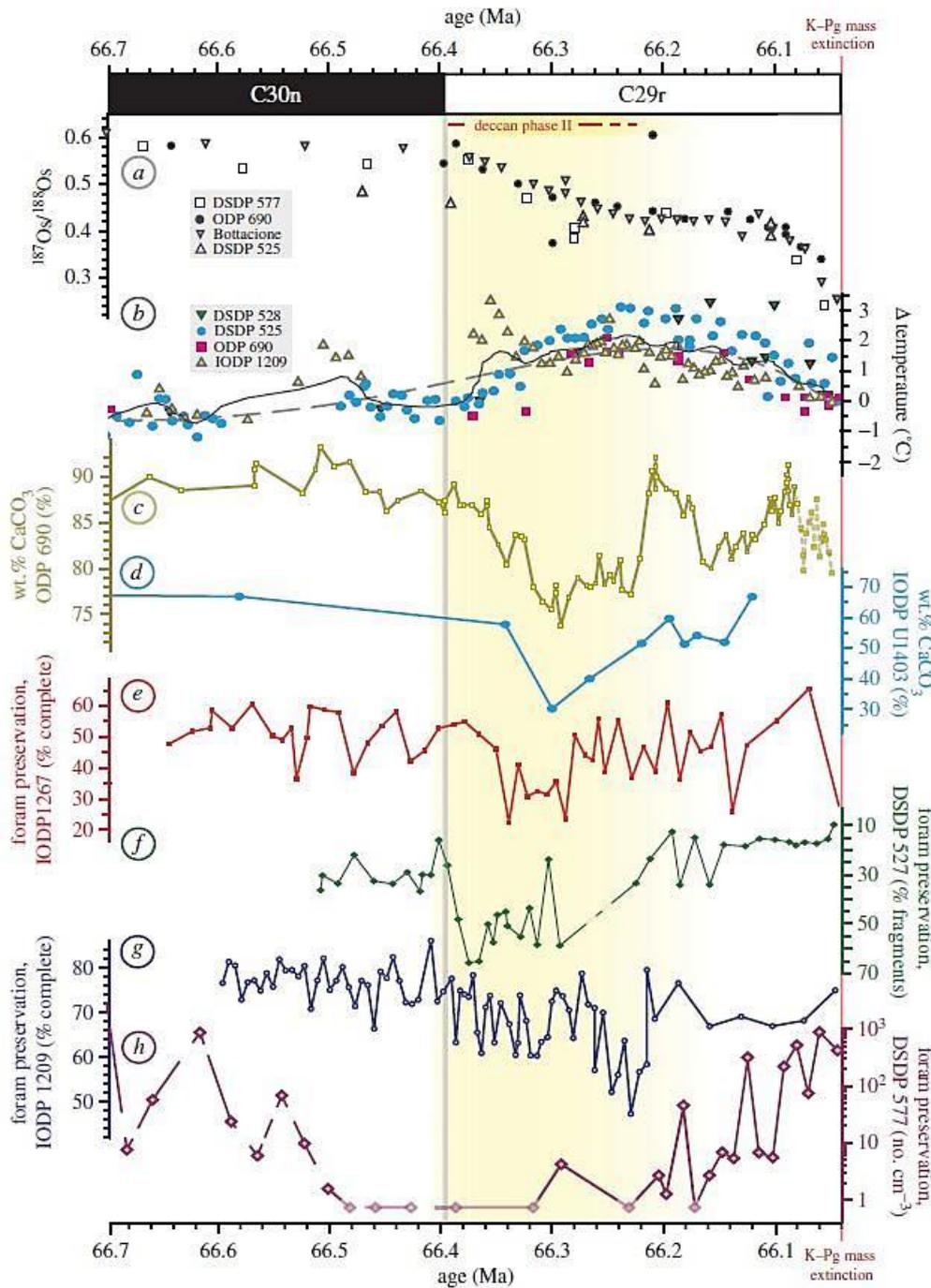


Figure 23 : Synthèse des changements environnementaux coïncidant avec le volcanisme du Deccan à la fin du Maastrichtien. **(a)** Début de la phase principale du volcanisme du Deccan tel que c'est suggéré par le déclin des isotopes d'Os ($^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$). **(b)** Les enregistrements des températures des océans à toutes les latitudes (i.e. le LMWE). **(c, d, e, f, g, h)** Le % en poids de CaCO_3 et l'indice de préservation des foraminifères planctoniques des différents sites ODP/DSDP. Figure de Henahan et al, (2016).

I.3.4.2. La limite K-Pg

Le réchauffement du Maastrichtien terminal a été suivi par des changements environnementaux rapides provoqués par l'impact du Chicxulub. Les reconstructions à haute résolution des températures à travers la limite K-Pg (Vellekoop et al., 2016, 2014) ainsi que différents travaux de modélisation suggèrent une baisse sévère et de courte durée (de quelques mois à quelques centaines d'années) des températures terrestres et des eaux de surface directement après la limite K-Pg, appelée «the impact winter» (Vellekoop et al., 2014, 2016). Cette phase a été engendrée par le blocage du rayonnement solaire par les aérosols de sulfates éjectés dans la stratosphère (Kring, 2007). Ce refroidissement a été suivi par une phase de réchauffement rapide durant les premiers milliers d'années du Paléocène, causé par les rejets de CO₂ induits par l'impact du Chicxulub (ex. Vellekoop et al., 2016). Dans certaines marges océaniques, cet épisode de réchauffement climatique aurait pu être à l'origine du développement des conditions hypoxiques transitoires suite à une augmentation de la productivité et un ralentissement de la ventilation des eaux profondes (Vellekoop et al., 2017).

Un épisode d'acidification océanique transitoire, à la suite de la formation d'un panache riche en aérosols d'acide sulfurique (D'Hondt et al., 1994), a été également proposé comme un mécanisme potentiel pour expliquer l'extinction de masse océanique (Alegret et al., 2012; Henehan et al., 2019). Néanmoins, peu de modèles géochimiques confirment le développement d'une période d'acidification océanique à la suite de l'impact de Chicxulub (ex. Tyrrell et al., 2015). De plus, selon Henehan et al., 2016, les perturbations du cycle du carbone à la limite K-Pg ont engendré un approfondissement de la CCD ainsi qu'une augmentation de l'alcalinité (>500 kyr) ce qui augmente à son tour la capacité des océans à tamponner les effets de l'acidification océanique.

Notre compréhension des perturbations du cycle du carbone à travers la transition K-Pg reste encore insuffisante. Des contraintes supplémentaires sont donc nécessaires pour mieux comprendre la séquence des événements associés à cette crise paléo-environnementale emblématique.

I.4. Objectifs : contraindre les perturbations du cycle du calcium et du soufre lors de la crise de la limite K-Pg

En résumé, le déclencheur exact et la séquence des événements qui ont conduit à la crise du K-Pg restent fortement contestés (par exemple, Hull et al., 2020 ; Schoene et al., 2019). Deux événements géologiques majeurs ont probablement contribué à l'extinction de masse : un pic paroxystique d'activité du Deccan (par exemple, Abramovich and Keller, 2003; Keller et al., 2020; Schoene et al., 2019) et l'impact de Chicxulub (Alvarez et al., 1980; Arenillas et al., 2016). Ces deux événements ont libéré de grandes quantités de CO₂ et de SO₂ dans le système océan-atmosphère (Beerling et al., 2002), mais à des échelles de temps très différentes. L'impact météoritique a créé un nuage de poussière qui a bloqué la photosynthèse et a instantanément vaporisé les sédiments environnants et libéré de grandes quantités de CO₂ et de SO₂ (Pope et al., 1997). En revanche, le volcanisme du Deccan a émis du CO₂ et du SO₂ sur plusieurs dizaines milliers d'années, dans des quantités qui dépassent de plusieurs ordres de grandeur les émissions induites par l'impact. En conséquence, les émissions volcaniques ont probablement eu une plus grande influence sur la chimie océanique (par exemple, Hernandez Nava et al., 2021) bien que cela dépende du moment précis des impulsions et de leur intensité (Keller et al., 2020 ; Paris et al., 2016 ; Schoene et al., 2019).

De nombreuses études se sont penchées sur la compréhension des perturbations du cycle du carbone durant la transition Crétacé-Paléogène. Cependant à ce jour, peu d'études ont tenté de mieux comprendre les perturbations du cycle du carbone en utilisant les cycles couplés du calcium et du soufre. Mieux contraindre et quantifier ces cycles est nécessaire pour mieux comprendre la séquence des événements associés à cette crise paléo-environnementale ainsi que leurs contributions potentielles à l'évènement d'extinction de masse à la limite K-Pg.

Pour ce projet de thèse, une approche multi-proxy combinant le cycle du soufre et du calcium est appliquée à la transition Crétacé-Paléogène afin d'essayer de mieux comprendre et contraindre l'évolution de certains mécanismes clés ainsi que leurs relations avec les différents mécanismes de forçage durant cet intervalle du temps. Durant ce projet, nous allons en particulier nous intéresser :

a- Aux perturbations du cycle du calcium via l'étude des perturbations du cycle du Ca océanique. En effet, du fait que la sédimentation du carbonate (CaCO_3) au fond des océans est le principal puits du calcium et du carbone, ces deux cycles sont reliés et exercent une grande influence sur la chimie océanique en ce qui concerne l'alcalinité et le carbone inorganique dissous (DIC) et donc in fine les teneurs en CO_2 atmosphérique. (Chapitre III)

b- Aux perturbations du cycle du soufre. Un lien est établi entre soufre et carbone par l'intermédiaire des processus tels que la réduction microbienne des sulfates, tandis que l'oxydation de la pyrite contribue à contrôler le niveau d'oxydation de l'atmosphère. S'intéresser au cycle du soufre lors de la crise de la limite K-Pg apparaît donc nécessaire (Chapitre IV).

Notre compréhension actuelle des perturbations de ces deux cycles biogéochimiques à la limite K-Pg est plutôt très limitée, avec des événements souvent reconnus en se basant sur quelques études à long terme, et indiquant souvent que cet intervalle de temps semble être peu intéressant vu la faible voire l'absence de perturbation isotopique pour ces deux systèmes (Blättler et al., 2012; Paytan et al., 2004, 1998). En effet, notre compréhension des perturbations biogéochimiques à travers la transition Crétacé-Paléogène est entravée en grande partie par le manque de données à haute résolution temporelle autour de cette période.

Pour cela, durant ce projet de thèse nous allons produire des enregistrements des isotopes du calcium et du soufre avec la plus haute résolution possible autour de la limite K-Pg (entre 68 et 62 Ma). Pour la première fois, ces enregistrements seront basés sur des assemblages monospécifiques de foraminifères, permettant de travailler sur des échantillons reflétant l'océan ouvert, ici le Pacifique central (site de forage ODP 1209C et 1209A). Parce que les eaux de surface et les eaux profondes peuvent être impactées par des processus différents, les analyses ont été réalisées à la fois sur des échantillons monospécifiques de foraminifères planctoniques et benthiques, un couplage encore jamais réalisé sur de telles analyses.

Dans leur ensemble, les données produites durant ce projet donnent une nouvelle vision de l'évolution des perturbations environnementales autour de la limite K-Pg.

Références bibliographiques

- Abramovich, S., Almogi-Labin, A., Benjamini, C., 1998. Geology: Decline of the Maastrichtian pelagic ecosystem based on planktic Foraminifera assemblage change; implication for the terminal Cretaceous faunal crisis. 6.
- Abramovich, S., Keller, G., 2003. Planktonic foraminiferal response to the latest Maastrichtian abrupt warm event: a case study from South Atlantic DSDP Site 525A. *Marine Micropaleontology* 48, 225–249. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(03\)00021-5](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(03)00021-5)
- Adams, D.D., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., 2010. Volcanic triggering of a biogeochemical cascade during Oceanic Anoxic Event 2. *Nature Geosci* 3, 201–204. <https://doi.org/10.1038/ngeo743>
- Adams, J.B., Mann, M.E., D'Hondt, S., 2004. The Cretaceous-Tertiary extinction: Modeling carbon flux and ecological response: K-T CARBON FLUX AND ECOLOGICAL RESPONSE. *Paleoceanography* 19, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2002PA000849>
- Ahm, A.-S.C., Bjerrum, C.J., Blättler, C.L., Swart, P.K., Higgins, J.A., 2018. Quantifying early marine diagenesis in shallow-water carbonate sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 236, 140–159. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.02.042>
- Albalat, E., Telouk, P., Balter, V., Fujii, T., Bondanese, V.P., Plissonnier, M.-L., Vlaeminck-Guillem, V., Baccheta, J., Thiam, N., Miossec, P., Zoulim, F., Puisieux, A., Albarède, F., 2016. Sulfur isotope analysis by MC-ICP-MS and application to small medical samples. *J. Anal. At. Spectrom.* 31, 1002–1011. <https://doi.org/10.1039/C5JA00489F>
- Albarède, F., Albalat, E., Télouk, P., 2015. Instrumental isotope fractionation in multiple-collector icp-ms. *J. Anal. At. Spectrom.* 30, 1736–1742. <https://doi.org/10.1039/C5JA00188A>
- Albarède, F., Telouk, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agranier, A., Nelson, B., 2004. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2725–2744. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.024>
- Alegret, L., Arreguín-Rodríguez, G.J., Trasviña-Moreno, C.A., Thomas, E., 2021. Turnover and stability in the deep sea: Benthic foraminifera as tracers of Paleogene global change. *Global and Planetary Change* 196, 103372. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103372>
- Alegret, L., Thomas, E., 2009. Food supply to the seafloor in the Pacific Ocean after the Cretaceous/Paleogene boundary event. *Marine Micropaleontology* 73, 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2009.07.005>
- Alegret, L., Thomas, E., 2007. Deep-Sea environments across the Cretaceous/Paleogene boundary in the eastern South Atlantic Ocean (ODP Leg 208, Walvis Ridge). *Marine Micropaleontology* 64, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2006.12.003>
- Alegret, L., Thomas, E., 2005. Cretaceous/Paleogene boundary bathyal paleo-environments in the central North Pacific (DSDP Site 465), the Northwestern Atlantic (ODP Site 1049), the Gulf of Mexico and the Tethys: The benthic foraminiferal record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 224, 53–82. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.03.031>
- Alegret, L., Thomas, E., 2004. Benthic foraminifera and environmental turnover across the Cretaceous/Paleogene boundary at Blake Nose (ODP Hole 1049C, Northwestern Atlantic). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 208, 59–83. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2004.02.028>
- Alegret, L., Thomas, E., Lohmann, K.C., 2012. End-Cretaceous marine mass extinction not caused by productivity collapse. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 728–732. <https://doi.org/10.1073/pnas.1110601109>
- Algeo, T.J., Luo, G.M., Song, H.Y., Lyons, T.W., Canfield, D.E., 2015. Reconstruction of secular variation in seawater sulfate concentrations. *Biogeosciences* 12, 2131–2151. <https://doi.org/10.5194/bg-12-2131-2015>

- AlKhatib, M., Eisenhauer, A., 2017a. Calcium and strontium isotope fractionation in aqueous solutions as a function of temperature and reaction rate; I. Calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 209, 296–319. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.035>
- AlKhatib, M., Eisenhauer, A., 2017b. Calcium and strontium isotope fractionation during precipitation from aqueous solutions as a function of temperature and reaction rate; II. Aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 209, 320–342. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.012>
- Alvarez, L.W., Alvarez, W., Asaro, F., Michel, H.V., 1980. Extraterrestrial Cause for the Cretaceous-Tertiary Extinction. *Science* 208, 1095–1108. <https://doi.org/10.1126/science.208.4448.1095>
- Amini, M., Eisenhauer, A., Böhm, F., Fietzke, J., Bach, W., Garbe-Schönberg, D., Rosner, M., Bock, B., Lackschewitz, K.S., Hauff, F., 2008. Calcium isotope ($\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$) fractionation along hydrothermal pathways, Logatchev field (Mid-Atlantic Ridge, 14°45'N). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4107–4122. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.055>
- Anagnostou, E., John, E.H., Edgar, K.M., Foster, G.L., Ridgwell, A., Inglis, G.N., Pancost, R.D., Lunt, D.J., Pearson, P.N., 2016. Changing atmospheric CO₂ concentration was the primary driver of early Cenozoic climate. *Nature* 533, 380–384. <https://doi.org/10.1038/nature17423>
- Arenillas, I., Arz, J., Molina, E., 2004. A new high-resolution planktic foraminiferal zonation and subzonation for the lower Danian. *Lethaia* 37, 79–95. <https://doi.org/10.1080/00241160310005097>
- Arenillas, I., Arz, J.A., Gilabert, V., 2017. Revalidation of the genus *Chiloguembelitra* Hofker: Implications for the evolution of early Danian planktonic foraminifera. *Journal of African Earth Sciences* 134, 435–456. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2017.07.011>
- Arenillas, I., Arz, J.A., Grajales-Nishimura, J.M., Meléndez, A., Rojas-Consuegra, R., 2016. The Chicxulub impact is synchronous with the planktonic foraminifera mass extinction at the Cretaceous/Paleogene boundary: new evidence from the Moncada section, Cuba. *Geologica Acta* 17.
- Armstrong, R.A., Lee, C., Hedges, J.I., Honjo, S., Wakeham, S.G., 2001. A new, mechanistic model for organic carbon fluxes in the ocean based on the quantitative association of POC with ballast minerals. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 49, 219–236. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(01\)00101-1](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00101-1)
- Artemieva, N., Morgan, J., Expedition 364 party, 2017. Quantifying the Release of Climate-Active Gases by Large Meteorite Impacts With a Case Study of Chicxulub. *Geophysical Research Letters* 44, 10,180–10,188. <https://doi.org/10.1002/2017GL074879>
- Ault, W.U., Kulp, J.L., 1959. Isotopic geochemistry of sulphur. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 16, 201–235. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(59\)90112-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(59)90112-7)
- Baker, P.A., Gieskes, J.M., Elderfield, H., 1982. Diagenesis of Carbonates in Deep-Sea Sediments--Evidence From SR/CA Ratios and Interstitial Dissolved SR²⁺ Data 12.
- Balan, E., Aufort, J., Pouillé, S., Dabos, M., Blanchard, M., Lazzeri, M., Rollion-Bard, C., Blamart, D., 2017. Infrared spectroscopic study of sulfate-bearing calcite from deep-sea bamboo coral. *ejm* 29, 397–408. <https://doi.org/10.1127/ejm/2017/0029-2611>
- Balan, E., Blanchard, M., Pinilla, C., Lazzeri, M., 2014. First-principles modeling of sulfate incorporation and ³⁴S/³²S isotopic fractionation in different calcium carbonates. *Chemical Geology* 374–375, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.03.004>
- Banner, J.L., Hanson, G.N., 1990. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 3123–3137. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90128-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90128-8)
- Barkan, Y., Paris, G., Webb, S.M., Adkins, J.F., Halevy, I., 2020. Sulfur isotope fractionation between aqueous and carbonate-associated sulfate in abiotic calcite and aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 280, 317–339. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.03.022>

- Barnet, J.S.K., Littler, K., Kroon, D., Leng, M.J., Westerhold, T., Röhl, U., Zachos, J.C., 2018. A new high-resolution chronology for the late Maastrichtian warming event: Establishing robust temporal links with the onset of Deccan volcanism. *Geology* 46, 147–150. <https://doi.org/10.1130/G39771.1>
- Barrera, E., Keller, G., 1994. Productivity across the Cretaceous/Tertiary boundary in high latitudes. *Geological Society of America Bulletin* 106, 1254–1266. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1994\)106<1254:PATCTB>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1994)106<1254:PATCTB>2.3.CO;2)
- Baruzzini, M.L., 2017. Improved sample utilization in thermal ionization mass spectrometry isotope ratio measurements: refined development of porous ion emitters for nuclear forensic applications (No. LA-UR--17-23757, 1356166). <https://doi.org/10.2172/1356166>
- Batenburg, S.J., Friedrich, O., Moriya, K., Voigt, S., Cournède, C., Blum, P., Bornemann, A., Fiebig, J., Hasegawa, T., Hull, P.M., Norris, R.D., Röhl, U., Sexton, P.F., Westerhold, T., Wilson, P.A., 2018. Late Maastrichtian carbon isotope stratigraphy and cyclostratigraphy of the Newfoundland Margin (Site U1403, IODP Leg 342). *nos* 51, 245–260. <https://doi.org/10.1127/nos/2017/0398>
- Beaudoin, G., Taylor, B.E., Iii, D.R., 1994. Variations in the sulfur isotope composition of troilite from the Cation Diablo iron meteorite.
- Beerling, D.J., Lomax, B.H., Royer, D.L., Upchurch, G.R., Kump, L.R., 2002. An atmospheric pCO₂ reconstruction across the Cretaceous-Tertiary boundary from leaf megafossils. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99, 7836–7840. <https://doi.org/10.1073/pnas.122573099>
- Bentov, S., Erez, J., 2005. Novel observations on biomineralization processes in foraminifera and implications for Mg/Ca ratio in the shells. *Geol* 33, 841. <https://doi.org/10.1130/G21800.1>
- Berner, R.A., 2009. Phanerozoic atmospheric oxygen: New results using the GEOCARBSULF model. *American Journal of Science* 309, 603–606. <https://doi.org/10.2475/07.2009.03>
- Berner, R.A., 2004. A model for calcium, magnesium and sulfate in seawater over Phanerozoic time. *American Journal of Science* 304, 438–453. <https://doi.org/10.2475/ajs.304.5.438>
- Berner, R.A., 1999. A New Look at the Long-term Carbon Cycle. *GSA TODAY*.
- Berner, R.A., 1982. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean; its geochemical and environmental significance. *American Journal of Science* 282, 451–473. <https://doi.org/10.2475/ajs.282.4.451>
- Berner, R.A., Raiswell, R., 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory.
- Birch, H., Schmidt, D.N., Coxall, H.K., Kroon, D., Ridgwell, A., 2021. Ecosystem function after the K/Pg extinction: decoupling of marine carbon pump and diversity. *Proc. R. Soc. B.* 288, 20210863. <https://doi.org/10.1098/rspb.2021.0863>
- Birch, H.S., Coxall, H.K., Pearson, P.N., Kroon, D., Schmidt, D.N., 2016. Partial collapse of the marine carbon pump after the Cretaceous-Paleogene boundary. *Geology* 44, 287–290. <https://doi.org/10.1130/G37581.1>
- Blättler, C.L., Henderson, G.M., Jenkyns, H.C., 2012. Explaining the Phanerozoic Ca isotope history of seawater. *Geology* 40, 843–846. <https://doi.org/10.1130/G33191.1>
- Blättler, C.L., Jenkyns, H.C., Reynard, L.M., Henderson, G.M., 2011. Significant increases in global weathering during Oceanic Anoxic Events 1a and 2 indicated by calcium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 309, 77–88. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.06.029>
- Blättler, C.L., Miller, N.R., Higgins, J.A., 2015. Mg and Ca isotope signatures of authigenic dolomite in siliceous deep-sea sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 419, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.03.006>
- Boersma, A., Silva, I.P., 1989. Atlantic paleogene biserial heterohelical foraminifera and oxygen minima. *Paleoceanography* 4, 271–286. <https://doi.org/10.1029/PA004i003p00271>

- Böhm, F., Gussone, N., Eisenhauer, A., Dullo, W.-C., Reynaud, S., Paytan, A., 2006. Calcium isotope fractionation in modern scleractinian corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4452–4462. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1546>
- Bond, D.P.G., Grasby, S.E., 2017. On the causes of mass extinctions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 478, 3–29. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.11.005>
- Böttcher, M.E., Khim, B.K., Suzuki, A. (Eds.), 2004. MICROBIAL SULFATE REDUCTION IN INTERSTITIAL WATERS FROM SEDIMENTS OF THE SOUTHWEST PACIFIC (SITES 1119–1124): EVIDENCE FROM STABLE SULFUR. *Proceedings of the Ocean Drilling Program* 181. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.181.2004>
- Bottrell, S.H., Newton, R.J., 2006. Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes. *Earth-Science Reviews* 75, 59–83. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.10.004>
- Boudreau, B.P., Middelburg, J.J., Luo, Y., 2018. The role of calcification in carbonate compensation. *Nature Geosci* 11, 894–900. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0259-5>
- Boudreau, B.P., Middelburg, J.J., Sluijs, A., van der Ploeg, R., 2019. Secular variations in the carbonate chemistry of the oceans over the Cenozoic. *Earth and Planetary Science Letters* 512, 194–206. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.02.004>
- Bown, P., 2005. Selective calcareous nannoplankton survivorship at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geology* 33, 653–656. <https://doi.org/10.1130/G21566AR.1>
- Bown, P.R., Lees, J.A., Young, J.R., 2004. Calcareous nannoplankton evolution and diversity through time, in: Thierstein, H.R., Young, J.R. (Eds.), *Coccolithophores*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 481–508. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06278-4_18
- Boyle, E.A., 1981. Cadmium, zinc, copper, and barium in foraminifera tests. *Earth and Planetary Science Letters* 53, 11–35. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(81\)90022-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(81)90022-4)
- Brabec, M.Y., Lyons, T.W., Mandernack, K.W., 2012. Oxygen and sulfur isotope fractionation during sulfide oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83, 234–251. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.12.008>
- Bradbury, H.J., Turchyn, A.V., 2018. Calcium isotope fractionation in sedimentary pore fluids from ODP Leg 175: Resolving carbonate recrystallization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 236, 121–139. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.040>
- Bralower, D.T.J., Scientist, C.-C., 2002. 198 SCIENTIFIC PROSPECTUS 87.
- Bralower, T.J., Cosmidis, J., Heaney, P.J., Kump, L.R., Morgan, J.V., Harper, D.T., Lyons, S.L., Freeman, K.H., Grice, K., Wendler, J.E., Zachos, J.C., Artemieva, N., Chen, S.A., Gulick, S.P.S., House, C.H., Jones, H.L., Lowery, C.M., Nims, C., Schaefer, B., Thomas, E., Vajda, V., 2020. Origin of a global carbonate layer deposited in the aftermath of the Cretaceous-Paleogene boundary impact. *Earth and Planetary Science Letters* 548, 116476. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116476>
- Bralower, T.J., Premoli Silva, I., Malone, M.J. (Eds.), 2006a. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, 198 Scientific Results, Proceedings of the Ocean Drilling Program*. Ocean Drilling Program. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.198.2006>
- Bralower, T.J., Premoli Silva, I., Malone, M.J. (Eds.), 2006b. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, 198 Scientific Results, Proceedings of the Ocean Drilling Program*. Ocean Drilling Program. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.198.2006>
- Bralower, T.J., Premoli Silva, I., Malone, M.J., 2002. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, 198 Scientific Results* 198. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.198.2006>
- Brand, U., Veizer, J., 1980. Chemical Diagenesis of a Multicomponent Carbonate System--1: Trace Elements. *SEPM JSR Vol. 50*. <https://doi.org/10.1306/212F7BB7-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Brennan, S.T., Lowenstein, T.K., Horita, J., 2004. Seawater chemistry and the advent of biocalcification. *Geol* 32, 473. <https://doi.org/10.1130/G20251.1>

- Broecker, W.S., Peng, T.H., 1987. THE ROLE OF CaCO₃ COMPENSATION IN THE GLACIAL TO INTERGLACIAL ATMOSPHERIC CO₂ CHANGE.
- Broecker, W.S., Peng, T.H., 1982. Tracers in the Sea 705.
- Brunner, B., Bernasconi, S.M., 2005. A revised isotope fractionation model for dissimilatory sulfate reduction in sulfate reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4759–4771. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.04.015>
- Buesseler, K.O., 1998. The decoupling of production and particulate export in the surface ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 12, 297–310. <https://doi.org/10.1029/97GB03366>
- Burke, A., Present, T.M., Paris, G., Rae, E.C.M., Sandilands, B.H., Gaillardet, J., Peucker-Ehrenbrink, B., Fischer, W.W., McClelland, J.W., Spencer, R.G.M., Voss, B.M., Adkins, J.F., 2018. Sulfur isotopes in rivers: Insights into global weathering budgets, pyrite oxidation, and the modern sulfur cycle. *Earth and Planetary Science Letters* 496, 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.05.022>
- Busenberg, E., Plummer, L.N., 1985a. Kinetic and thermodynamic factors controlling the distribution of SO₄²⁻ and Na⁺ in calcites and selected aragonites.
- Busenberg, E., Plummer, L.N., 1985b. Kinetic and thermodynamic factors controlling the distribution of SO₃²⁻ and Na⁺ in calcites and selected aragonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 713–725. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90166-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90166-8)
- Caldeira, K., 2005. Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean. *J. Geophys. Res.* 110, C09S04. <https://doi.org/10.1029/2004JC002671>
- Canfield, D.E., 2005. THE EARLY HISTORY OF ATMOSPHERIC OXYGEN: Homage to Robert M. Garrels. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 33, 1–36. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.33.092203.122711>
- Canfield, D.E., 2004. The evolution of the Earth surface sulfur reservoir. *American Journal of Science* 304, 839–861. <https://doi.org/10.2475/ajs.304.10.839>
- Canfield, D.E., 2001. Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1117–1124. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00584-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00584-6)
- Canfield, D.E., Thamdrup, B., 2009. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term ‘suboxic’ would go away. *Geobiology* 7, 385–392. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2009.00214.x>
- Canfield, D.E., Thamdrup, B., 1994. The Production of ³⁴S-Depleted Sulfide During Bacterial Disproportionation of Elemental Sulfur. *Science* 266, 1973–1975. <https://doi.org/10.1126/science.11540246>
- Carmody, R.W., Plummer, L.N., Busenberg, E., Coplen, T.B., 1998. Methods for collection of dissolved sulfate and sulfide and analysis of their sulfur isotopic composition (Open-File Report), Open-File Report.
- Charles C. Smith, Emile A. Pessagno, 1973. PLANKTONIC FORAMINIFERA AND STRATIGRAPHY OF THE CORSICANA FORMATION (MAESTRICHTIAN) NORTH-CENTRAL TEXAS. CUSHMAN FOUNDATION FOR FORAMINIFERAL RESEARCH SPECIAL PUBLICATION.
- Chenet, A., Quidelleur, X., Fluteau, F., Courtillot, V., Bajpai, S., 2007. 40K–40Ar dating of the Main Deccan large igneous province: Further evidence of KTB age and short duration. *Earth and Planetary Science Letters* 263, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.07.011>
- Chenet, A.-L., Courtillot, V., Fluteau, F., Gérard, M., Quidelleur, X., Khadri, S.F.R., Subbarao, K.V., Thordarson, T., 2009. Determination of rapid Deccan eruptions across the Cretaceous-Tertiary boundary using paleomagnetic secular variation: 2. Constraints from analysis of eight new sections and synthesis for a 3500-m-thick composite section. *J. Geophys. Res.* 114, B06103. <https://doi.org/10.1029/2008JB005644>

- Clarkson, M.O., Kasemann, S.A., Wood, R.A., Lenton, T.M., Daines, S.J., Richoz, S., Ohnemüller, F., Meixner, A., Poulton, S.W., Tipper, E.T., 2015. Ocean acidification and the Permo-Triassic mass extinction. *Science* 348, 229–232. <https://doi.org/10.1126/science.aaa0193>
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., Zak, I., 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology* 28, 199–260. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90047-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90047-9)
- Coccioni, R., Silva, I.P., 2015. Revised Upper Albian – Maastrichtian planktonic foraminiferal biostratigraphy and magneto-stratigraphy of the classical Tethyan Gubbio section (Italy). nos 48, 47–90. <https://doi.org/10.1127/nos/2015/0055>
- Coplen, T.B., Krouse, H.R., 1998. Sulphur isotope data consistency improved. *Nature* 392, 32–32. <https://doi.org/10.1038/32080>
- Courtillot, V., Besse, J., Vandamme, D., Montigny, R., Jaeger, J.-J., Cappetta, H., 1986. Deccan flood basalts at the Cretaceous/Tertiary boundary? *Earth and Planetary Science Letters* 80, 361–374. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(86\)90118-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90118-4)
- Coxall, H.K., D'Hondt, S., Zachos, J.C., 2006. Pelagic evolution and environmental recovery after the Cretaceous-Paleogene mass extinction. *Geol* 34, 297. <https://doi.org/10.1130/G21702.1>
- Cramer, B.S., Toggweiler, J.R., Wright, J.D., Katz, M.E., Miller, K.G., 2009. Ocean overturning since the Late Cretaceous: Inferences from a new benthic foraminiferal isotope compilation: BENTHIC ISOTOPE COMPILATION. *Paleoceanography* 24. <https://doi.org/10.1029/2008PA001683>
- Cuif, J.-P., Dauphin, Y., Doucet, J., Salome, M., Susini, J., 2003. XANES mapping of organic sulfate in three scleractinian coral skeletons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 75–83. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01041-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01041-4)
- Culver, S.J., 2003. Benthic foraminifera across the Cretaceous–Tertiary (K–T) boundary: a review. *Marine Micropaleontology* 47, 177–226. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(02\)00117-2](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(02)00117-2)
- Dameron, S.N., Leckie, R.M., Clark, K., MacLeod, K.G., Thomas, D.J., Lees, J.A., 2017a. Extinction, dissolution, and possible ocean acidification prior to the Cretaceous/Paleogene (K/Pg) boundary in the tropical Pacific. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 485, 433–454. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.06.032>
- Dameron, S.N., Leckie, R.M., Clark, K., MacLeod, K.G., Thomas, D.J., Lees, J.A., 2017b. Extinction, dissolution, and possible ocean acidification prior to the Cretaceous/Paleogene (K/Pg) boundary in the tropical Pacific. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 485, 433–454. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.06.032>
- Davenport, J., Caro, G., France-Lanord, C., 2022. Decoupling of physical and chemical erosion in the Himalayas revealed by radiogenic Ca isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 338, 199–219. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.10.031>
- De La Rocha, C.L., DePaolo, D.J., 2000. Isotopic Evidence for Variations in the Marine Calcium Cycle Over the Cenozoic. *Science* 289, 1176–1178. <https://doi.org/10.1126/science.289.5482.1176>
- de Laeter, J.R., Böhlke, J.K., De Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H.S., Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P., 2003. Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 75, 683–800. <https://doi.org/10.1351/pac200375060683>
- Dehairs, F., Fagel, N., Antia, A.N., Peinert, R., Elskens, M., Goeyens, L., 2000. Export production in the Bay of Biscay as estimated from barium – barite in settling material: a comparison with new production. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 47, 583–601. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(99\)00072-2](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(99)00072-2)
- Denman, K.L., Brasseur, G., Chidthaisong, A., Ciais, P., Cox, P.M., Dickinson, R.E., Hauglustaine, D., Heinze, C., Holland, E., Jacob, D., Lohmann, U., Ramachandran, S., Archer, D., Arora, V., Austin, J., Baker, D., Berry, J.A., Betts, R., Bonan, G., Bousquet, P., Canadell, J., Christian, J., Clark, D.A., Dameris, M., Dentener, F., Easterling, D., Eyring, V., Feichter, J., Friedlingstein, P., Fung, I.,

- Fuzzi, S., Gong, S., Gruber, N., Guenther, A., Gurney, K., Henderson-Sellers, A., House, J., Jones, A., Jones, C., Kärcher, B., Kawamiya, M., Lassey, K., Leck, C., Lee-Taylor, J., Malhi, Y., Masarie, K., McFiggans, G., Menon, S., Miller, J.B., Peylin, P., Pitman, A., Quaas, J., Raupach, M., Rayner, P., Rehder, G., Riebesell, U., Rödenbeck, C., Rotstayn, L., Roulet, N., Sabine, C., Schultz, M.G., Schulz, M., Schwartz, S.E., Steffen, W., Stevenson, D., Tian, Y., Trenberth, K.E., Noije, T.V., Wild, O., Zhang, T., Zhou, L., Boonpragob, K., Heimann, M., Molina, M., 2007. Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry.
- DePaolo, D.J., 2011. Surface kinetic model for isotopic and trace element fractionation during precipitation of calcite from aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 1039–1056. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.020>
- Derry, L.A., France-Lanord, C., 1996. Neogene Himalayan weathering history and river $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: impact on the marine Sr record. *Earth and Planetary Science Letters* 142, 59–74. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00091-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00091-X)
- Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L.M., Allègre, C.J., 2003. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology* 202, 257–273. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.10.001>
- Detian, Y., Liqin, Z., Zhen, Q., 2013. Carbon and sulfur isotopic fluctuations associated with the end-Guadalupian mass extinction in South China. *Gondwana Research* 24, 1276–1282. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2013.02.008>
- D’Hondt, S., 2005. CONSEQUENCES OF THE CRETACEOUS/PALEOGENE MASS EXTINCTION FOR MARINE ECOSYSTEMS 25.
- D’Hondt, S., 1998. Organic Carbon Fluxes and Ecological Recovery from the Cretaceous-Tertiary Mass Extinction. *Science* 282, 276–279. <https://doi.org/10.1126/science.282.5387.276>
- D’Hondt, S., Keller, G., 1991. Some patterns of planktic foraminiferal assemblage turnover at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Marine Micropaleontology* 17, 77–118. [https://doi.org/10.1016/0377-8398\(91\)90024-Z](https://doi.org/10.1016/0377-8398(91)90024-Z)
- Dickson, A.G., 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 28, 609–623. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(81\)90121-7](https://doi.org/10.1016/0198-0149(81)90121-7)
- Dickson, A.G., Millero, F.J., 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media.
- Ding, T., Valkiers, S., Kipphardt, H., De Bièvre, P., Taylor, P.D.P., Gonfiantini, R., Krouse, R., 2001. Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 2433–2437. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00611-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00611-1)
- Dodson, M.H., 1970. Simplified equations for double-spiked isotopic analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 1241–1244. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(70\)90060-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90060-8)
- Druhan, J.L., Steefel, C.I., Williams, K.H., DePaolo, D.J., 2013. Calcium isotope fractionation in groundwater: Molecular scale processes influencing field scale behavior. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 119, 93–116. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.05.022>
- Du Vivier, A.D.C., Jacobson, A.D., Lehn, G.O., Selby, D., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., 2015. Ca isotope stratigraphy across the Cenomanian–Turonian OAE 2: Links between volcanism, seawater geochemistry, and the carbonate fractionation factor. *Earth and Planetary Science Letters* 416, 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.001>
- Durand-Manterola, H.J., Cordero-Tercero, G., 2014. Assessments of the energy, mass and size of the Chicxulub Impactor.
- Dutton, A., Lohmann, K.C., Leckie, R.M., 2005. Insights from the Paleogene tropical Pacific: Foraminiferal stable isotope and elemental results from Site 1209, Shatsky Rise: SITE 1209-STABLE ISOTOPES AND Mg/Ca. *Paleoceanography* 20, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2004PA001098>

- Eberhardt, A., Delwiche, R., Geiss, J., 1964. Isotopic Effects in Single Filament Thermal Ion Sources. *Zeitschrift für Naturforschung A* 19, 736–740. <https://doi.org/10.1515/zna-1964-0611>
- Edgar, K.M., Anagnostou, E., Pearson, P.N., Foster, G.L., 2015. Assessing the impact of diagenesis on $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Sr/Ca and B/Ca values in fossil planktic foraminiferal calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 166, 189–209. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.06.018>
- Edwards, C.T., Fike, D.A., Saltzman, M.R., 2019. Testing carbonate-associated sulfate (CAS) extraction methods for sulfur isotope stratigraphy: A case study of a Lower–Middle Ordovician carbonate succession, Shingle Pass, Nevada, USA. *Chemical Geology* 529, 119297. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119297>
- Egger, M., Riedinger, N., Mogollón, J.M., Jørgensen, B.B., 2018. Global diffusive fluxes of methane in marine sediments. *Nature Geosci* 11, 421–425. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0122-8>
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2007. Ca isotopes in carbonate sediment and pore fluid from ODP Site 807A: The $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ –calcite equilibrium fractionation factor and calcite recrystallization rates in Pleistocene sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2524–2546. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.03.006>
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2005. Variations in the marine Ca cycle over the past 20 million years. *Earth and Planetary Science Letters* 237, 102–117. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.06.024>
- Fantle, M.S., Higgins, J., 2014. The effects of diagenesis and dolomitization on Ca and Mg isotopes in marine platform carbonates: Implications for the geochemical cycles of Ca and Mg. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 142, 458–481. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.07.025>
- Fantle, M.S., Maher, K.M., DePaolo, D.J., 2010. Isotopic approaches for quantifying the rates of marine burial diagenesis. *Reviews of Geophysics* 48. <https://doi.org/10.1029/2009RG000306>
- Fantle, M.S., Ridgwell, A., 2020. Towards an understanding of the Ca isotopic signal related to ocean acidification and alkalinity overshoots in the rock record. *Chemical Geology* 547, 119672. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119672>
- Fantle, M.S., Tipper, E.T., 2014. Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: Implications for development of a Ca isotope proxy. *Earth-Science Reviews* 129, 148–177. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.10.004>
- Farkaš, J., Böhm, F., Wallmann, K., Blenkinsop, J., Eisenhauer, A., van Geldern, R., Munnecke, A., Voigt, S., Veizer, J., 2007a. Calcium isotope record of Phanerozoic oceans: Implications for chemical evolution of seawater and its causative mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 5117–5134. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.004>
- Farkaš, J., Buhl, D., Blenkinsop, J., Veizer, J., 2007b. Evolution of the oceanic calcium cycle during the late Mesozoic: Evidence from $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$ of marine skeletal carbonates. *Earth and Planetary Science Letters* 253, 96–111. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.10.015>
- Fastovsky, D.E., 2005. The Extinction of the Dinosaurs in North America. *GSA TODAY* 7.
- Fernández-Díaz, L., Fernández-González, Á., Prieto, M., 2010. The role of sulfate groups in controlling CaCO_3 polymorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 6064–6076. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.08.010>
- Fichtner, V., Strauss, H., Immenhauser, A., Buhl, D., Neuser, R.D., Niedermayr, A., 2017. Diagenesis of carbonate associated sulfate. *Chemical Geology* 463, 61–75. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.05.008>
- Fichtner, V., Strauss, H., Mavromatis, V., Dietzel, M., Huthwelker, T., Borca, C.N., Guagliardo, P., Kilburn, M.R., Göttlicher, J., Pederson, C.L., Griesshaber, E., Schmahl, W.W., Immenhauser, A., 2018. Incorporation and subsequent diagenetic alteration of sulfur in *Arctica islandica*. *Chemical Geology* 482, 72–90. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.035>
- Fike, D.A., Bradley, A.S., Rose, C.V., 2015. Rethinking the Ancient Sulfur Cycle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 43, 593–622. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060313-054802>

- Fike, D.A., Grotzinger, J.P., 2010. A $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ approach to reconstructing biogenic pyrite burial in carbonate-evaporite basins: An example from the Ara Group, Sultanate of Oman. *Geology* 38, 371–374. <https://doi.org/10.1130/G30230.1>
- Fike, D.A., Grotzinger, J.P., Pratt, L.M., Summons, R.E., 2006. Oxidation of the Ediacaran Ocean. *Nature* 444, 744–747. <https://doi.org/10.1038/nature05345>
- Foster, G.L., Royer, D.L., Lunt, D.J., 2017. Future climate forcing potentially without precedent in the last 420 million years. *Nat Commun* 8, 14845. <https://doi.org/10.1038/ncomms14845>
- Friedrich, O., Norris, R.D., Erbacher, J., 2012. Evolution of middle to Late Cretaceous oceans—A 55 m.y. record of Earth's temperature and carbon cycle. *Geology* 40, 107–110. <https://doi.org/10.1130/G32701.1>
- Fry, B., Jannasch, H.W., Molyneaux, S.J., Wirsén, C.O., Muramoto, J.A., King, S., 1991. Stable isotope studies of the carbon, nitrogen and sulfur cycles in the Black Sea and the Cariaco Trench. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 38, S1003–S1019. [https://doi.org/10.1016/S0198-0149\(10\)80021-4](https://doi.org/10.1016/S0198-0149(10)80021-4)
- Fry, B., Ruf, W., Gest, H., Hayes, J.M., 1988. Sulfur isotope effects associated with oxidation of sulfide by O_2 in aqueous solution. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section* 73, 205–210. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(88\)90001-2](https://doi.org/10.1016/0168-9622(88)90001-2)
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., 1999. Geochemistry of large river suspended sediments: silicate weathering or recycling tracer? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 4037–4051. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00307-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00307-5)
- Gaillardet, J., Galy, A., 2008. Himalaya—Carbon Sink or Source? *Science* 320, 1727–1728. <https://doi.org/10.1126/science.1159279>
- Gale, A.S., Mutterlose, J., Batenburg, S., Gradstein, F.M., Agterberg, F.P., Ogg, J.G., Petrizzo, M.R., 2020. The Cretaceous Period, in: *Geologic Time Scale 2020*. Elsevier, pp. 1023–1086. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00027-9>
- Gallala, N., Zaghbib-Turki, D., Arenillas, I., Arz, J.A., Molina, E., 2009. Catastrophic mass extinction and assemblage evolution in planktic foraminifera across the Cretaceous/Paleogene (K/Pg) boundary at Bidart (SW France). *Marine Micropaleontology* 72, 196–209. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2009.05.001>
- Garrels, R.M., Lerman, A., 1981. Phanerozoic cycles of sedimentary carbon and sulfur. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 78, 4652–4656. <https://doi.org/10.1073/pnas.78.8.4652>
- Gellatly, A.M., Lyons, T.W., 2005. Trace sulfate in mid-Proterozoic carbonates and the sulfur isotope record of biospheric evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 3813–3829. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.019>
- Gilabert, V., Arenillas, I., Arz, J.A., Batenburg, S.J., Robinson, S.A., 2021a. Multiproxy analysis of paleoenvironmental, paleoclimatic and paleoceanographic changes during the early Danian in the Caravaca section (Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 576, 110513. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110513>
- Gilabert, V., Arz, J.A., Arenillas, I., Robinson, S.A., Ferrer, D., 2021b. Influence of the Latest Maastrichtian Warming Event on planktic foraminiferal assemblages and ocean carbonate saturation at Caravaca, Spain. *Cretaceous Research* 125, 104844. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2021.104844>
- Gill, B.C., Lyons, T.W., Frank, T.D., 2008. Behavior of carbonate-associated sulfate during meteoric diagenesis and implications for the sulfur isotope paleoproxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4699–4711. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.001>
- Gill, B.C., Lyons, T.W., Jenkyns, H.C., 2011. A global perturbation to the sulfur cycle during the Toarcian Oceanic Anoxic Event. *Earth and Planetary Science Letters* 312, 484–496. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.10.030>

- Gill, B.C., Lyons, T.W., Saltzman, M.R., 2007. Parallel, high-resolution carbon and sulfur isotope records of the evolving Paleozoic marine sulfur reservoir. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 256, 156–173. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.02.030>
- Goldhaber, M.B., Kaplan, I.R., 1980. Mechanisms of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in sediments of the gulf of California. *Marine Chemistry* 9, 95–143. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90063-8](https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90063-8)
- Gomes, M.L., Hurtgen, M.T., 2015. Sulfur isotope fractionation in modern euxinic systems: Implications for paleoenvironmental reconstructions of paired sulfate–sulfide isotope records. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 157, 39–55. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.031>
- Gomes, M.L., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., 2016. Biogeochemical sulfur cycling during Cretaceous oceanic anoxic events: A comparison of OAE1a and OAE2: CRETACEOUS OCEAN ANOXIA AND SULFUR. *Paleoceanography* 31, 233–251. <https://doi.org/10.1002/2015PA002869>
- Gonzalez-Muñoz, M.T., Martinez-Ruiz, F., Morcillo, F., Martin-Ramos, J.D., Paytan, A., 2012. Precipitation of barite by marine bacteria: A possible mechanism for marine barite formation. *Geology* 40, 675–678. <https://doi.org/10.1130/G33006.1>
- Griffith, E.M., Paytan, A., Caldeira, K., Bullen, T.D., Thomas, E., 2008. A Dynamic Marine Calcium Cycle During the Past 28 Million Years. *Science* 322, 1671–1674. <https://doi.org/10.1126/science.1163614>
- Gussone, N., Böhm, F., Eisenhauer, A., Dietzel, M., Heuser, A., Teichert, B.M.A., Reitner, J., Wörheide, G., Dullo, W.-C., 2005. Calcium isotope fractionation in calcite and aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4485–4494. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.06.003>
- Gussone, N., Eisenhauer, A., Heuser, A., Dietzel, M., Bock, B., Böhm, F., Spero, H.J., Lea, D.W., Bijma, J., Nägler, T.F., 2003. Model for kinetic effects on calcium isotope fractionation ($\delta^{44}\text{Ca}$) in inorganic aragonite and cultured planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1375–1382. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01296-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01296-6)
- Gussone, N., Langer, G., Geisen, M., Steel, B.A., Riebesell, U., 2007. Calcium isotope fractionation in coccoliths of cultured *Calcidiscus leptoporus*, *Helicosphaera carteri*, *Syracosphaera pulchra* and *Umbilicosphaera foliosa*. *Earth and Planetary Science Letters* 260, 505–515. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.06.001>
- Habicht, K.S., Gade, M., Thamdrup, B., Berg, P., Canfield, D.E., 2002. Calibration of Sulfate Levels in the Archean Ocean. *Science* 298, 2372–2374. <https://doi.org/10.1126/science.1078265>
- Halevy, I., Peters, S.E., Fischer, W.W., 2012. Sulfate Burial Constraints on the Phanerozoic Sulfur Cycle. *Science* 337, 331–334. <https://doi.org/10.1126/science.1220224>
- Halverson, G.P., Dudás, F.Ö., Maloof, A.C., Bowring, S.A., 2007. Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of Neoproterozoic seawater. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 256, 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.02.028>
- Hanousek, O., Brunner, M., Pröfrock, D., Irrgeher, J., Prohaska, T., 2016. The performance of single and multi-collector ICP-MS instruments for fast and reliable $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ isotope ratio measurements. *Anal. Methods* 8, 7661–7672. <https://doi.org/10.1039/C6AY02177H>
- Hardie, L.A., 1996. Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y. *Geol* 24, 279. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1996\)024<0279:SVISCA>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024<0279:SVISCA>2.3.CO;2)
- Hayes, J.M., Waldbauer, J.R., 2006. The carbon cycle and associated redox processes through time. *Phil. Trans. R. Soc. B* 361, 931–950. <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1840>
- Heinze, C., Meyer, S., Goris, N., Anderson, L., Steinfeldt, R., Chang, N., Le Quéré, C., Bakker, D.C.E., 2015. The ocean carbon sink – impacts, vulnerabilities and challenges. *Earth Syst. Dynam.* 6, 327–358. <https://doi.org/10.5194/esd-6-327-2015>
- Henehan, M.J., Hull, P.M., Penman, D.E., Rae, J.W.B., Schmidt, D.N., 2016. Biogeochemical significance of pelagic ecosystem function: an end-Cretaceous case study. *Phil. Trans. R. Soc. B* 371, 20150510. <https://doi.org/10.1098/rstb.2015.0510>

- Henehan, M.J., Ridgwell, A., Thomas, E., Zhang, S., Alegret, L., Schmidt, D.N., Rae, J.W.B., Witts, J.D., Landman, N.H., Greene, S.E., Huber, B.T., Super, J.R., Planavsky, N.J., Hull, P.M., 2019. Rapid ocean acidification and protracted Earth system recovery followed the end-Cretaceous Chicxulub impact. *Proc Natl Acad Sci USA* 116, 22500–22504. <https://doi.org/10.1073/pnas.1905989116>
- Henrichs, S.M., Reeburgh, W.S., 1987. Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter: Rates and the role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy. *Geomicrobiology Journal* 5, 191–237. <https://doi.org/10.1080/01490458709385971>
- Hernandez Nava, A., Black, B.A., Gibson, S.A., Bodnar, R.J., Renne, P.R., Vanderkluysen, L., 2021. Reconciling early Deccan Traps CO₂ outgassing and pre-KPB global climate. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 118, e2007797118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2007797118>
- Heuser, A., Eisenhauer, A., Böhm, F., Wallmann, K., Gussone, N., Pearson, P.N., Nägler, T.F., Dullo, W.-C., 2005. Calcium isotope ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) variations of Neogene planktonic foraminifera: NEOGENE CALCIUM ISOTOPE VARIATIONS. *Paleoceanography* 20, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2004PA001048>
- Heuser, A., Eisenhauer, A., Gussone, N., Bock, B., Hansen, B.T., Nägler, T.F., 2002. Measurement of calcium isotopes ($\delta^{44}\text{Ca}$) using a multicollector TIMS technique. *International Journal of Mass Spectrometry* 13.
- Higgins, J.A., Blättler, C.L., Lundstrom, E.A., Santiago-Ramos, D.P., Akhtar, A.A., Crüger Ahm, A.-S., Bialik, O., Holmden, C., Bradbury, H., Murray, S.T., Swart, P.K., 2018. Mineralogy, early marine diagenesis, and the chemistry of shallow-water carbonate sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 220, 512–534. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.09.046>
- Hildebrand, A.R., Penfield, G.T., Kring, D.A., Pilkington, M., Camargo Z., A., Jacobsen, S.B., Boynton, W.V., 1991. Chicxulub Crater: A possible Cretaceous/Tertiary boundary impact crater on the Yucatán Peninsula, Mexico. *Geol* 19, 867. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1991\)019<0867:CCAPCT>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1991)019<0867:CCAPCT>2.3.CO;2)
- Hildebrand, A.R., Pilkington, M., Ortiz-Aleman, C., Chavez, R.E., Urrutia-Fucugauchi, J., Connors, M., Graniel-Castro, E., Camara-Zi, A., Halpenny, J.F., Niehaus, D., 1998. Mapping Chicxulub crater structure with gravity and seismic reflection data. *SP* 140, 155–176. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1998.140.01.12>
- Hinojosa, J.L., Brown, S.T., Chen, J., DePaolo, D.J., Paytan, A., Shen, S., Payne, J.L., 2012. Evidence for end-Permian ocean acidification from calcium isotopes in biogenic apatite. *Geology* 40, 743–746. <https://doi.org/10.1130/G33048.1>
- Hippler, D., Eisenhauer, A., Nägler, T.F., 2006a. Tropical Atlantic SST history inferred from Ca isotope thermometry over the last 140ka. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.07.022>
- Hippler, D., Eisenhauer, A., Nägler, T.F., 2006b. Tropical Atlantic SST history inferred from Ca isotope thermometry over the last 140ka. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.07.022>
- Hippler, D., Kozdon, R., Darling, K.F., Eisenhauer, A., Nagler, T.F., 2009. Calcium isotopic composition of high-latitude proxy carrier *Neogloboquadrina pachyderma* (sin.) 14.
- Hippler, D., Schmitt, A.-D., Gussone, N., Heuser, A., Stille, P., Eisenhauer, A., Nägler, T.F., 2003. Calcium Isotopic Composition of Various Reference Materials and Seawater. *Geostandards and Geoanalytical Research* 27, 13–19. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2003.tb00709.x>
- Hofmann, M., Schellnhuber, H.-J., 2009. Oceanic acidification affects marine carbon pump and triggers extended marine oxygen holes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 106, 3017–3022. <https://doi.org/10.1073/pnas.0813384106>
- Holmden, C., 2005. Measurement of $\delta^{44}\text{Ca}$ Using a ^{43}Ca - ^{42}Ca Double-spike TIMS Technique 1, 7.

- Holmden, C., Papanastassiou, D.A., Blanchon, P., Evans, S., 2012. $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$ variability in shallow water carbonates and the impact of submarine groundwater discharge on Ca-cycling in marine environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83, 179–194. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.12.031>
- Holser W. T., 1977. Catastrophic chemical events in history of ocean. *Nature* 267, 403–408.
- Holser, W.T., Kaplan, I.R., 1966. Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. *Chemical Geology* 1, 93–135. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(66\)90011-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(66)90011-8)
- Horita, J., Zimmermann, H., Holland, H.D., 2002. Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites 24.
- Hsu, K.J., He, Q., McKenzie, J.A., Weissert, H., Perch-Nielsen, K., Oberhansli, H., Kelts, K., LaBrecque, J., Tauxe, L., Krahenbuhl, U., Percival, S.F., Wright, R., Karpoff, A.M., Petersen, N., Tucker, P., Poore, R.Z., Gombos, A.M., Pisciotto, K., Carman, M.F., Schreiber, E., 1982. and Evolutionary Consequences 216, 8.
- Huber, B.T., Norris, R.D., 2002. Deep-sea paleotemperature record of extreme warmth during the Cretaceous 4.
- Huh, Y., 2003. Chemical weathering and climate — a global experiment: A review. *Geosci J* 7, 277–288. <https://doi.org/10.1007/BF02910294>
- Hull, P.M., Bornemann, A., Penman, D.E., Henahan, M.J., Norris, R.D., Wilson, P.A., Blum, P., Alegret, L., Batenburg, S.J., Bown, P.R., Bralower, T.J., Cournede, C., Deutsch, A., Donner, B., Friedrich, O., Jehle, S., Kim, H., Kroon, D., Lippert, P.C., Lorocho, D., Moebius, I., Moriya, K., Peppe, D.J., Ravizza, G.E., Röhl, U., Schueth, J.D., Sepúlveda, J., Sexton, P.F., Sibert, E.C., Śliwińska, K.K., Summons, R.E., Thomas, E., Westerhold, T., Whiteside, J.H., Yamaguchi, T., Zachos, J.C., 2020. On impact and volcanism across the Cretaceous-Paleogene boundary. *Science* 367, 266–272. <https://doi.org/10.1126/science.aay5055>
- Hull, P.M., Norris, R.D., 2011. Diverse patterns of ocean export productivity change across the Cretaceous-Paleogene boundary: New insights from biogenic barium: CRETACEOUS-PALEOGENE EXPORT PRODUCTIVITY. *Paleoceanography* 26, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2010PA002082>
- Husson, D., Galbrun, B., Gardin, S., Thibault, N., 2014. Tempo and duration of short-term environmental perturbations across the Cretaceous-Paleogene boundary 19.
- Jacobson, A.D., Holmden, C., 2008. $\delta^{44}\text{Ca}$ evolution in a carbonate aquifer and its bearing on the equilibrium isotope fractionation factor for calcite. *Earth and Planetary Science Letters* 270, 349–353. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.03.039>
- Jay, A.E., Niocail, C.M., Widdowson, M., Self, S., Turner, W., 2009. New palaeomagnetic data from the Mahabaleshwar Plateau, Deccan Flood Basalt Province, India: implications for the volcanostratigraphic architecture of continental flood basalt provinces. *JGS* 166, 13–24. <https://doi.org/10.1144/0016-76492007-150>
- John, S.G., 2012. Optimizing sample and spike concentrations for isotopic analysis by double-spike ICPMS. *J. Anal. At. Spectrom.* 27, 2123. <https://doi.org/10.1039/c2ja30215b>
- Johnson, D.L., Present, T.M., Li, M., Shen, Y., Adkins, J.F., 2021. Carbonate associated sulfate (CAS) $\delta^{34}\text{S}$ heterogeneity across the End-Permian Mass Extinction in South China. *Earth and Planetary Science Letters* 574, 117172. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.117172>
- Johnston, D.T., Farquhar, J., Canfield, D.E., 2007. Sulfur isotope insights into microbial sulfate reduction: When microbes meet models. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3929–3947. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.05.008>
- Jones, M.T., Jerram, D.A., Svensen, H.H., Grove, C., 2016. The effects of large igneous provinces on the global carbon and sulphur cycles. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 441, 4–21. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.06.042>
- Jørgensen, B.B., 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed- the role of sulphate reduction. *Nature* 643-645.

- Jorgensen, B.B., 1979. A theoretical model of the stable sulfur isotope distribution in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 363–374. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90201-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90201-1)
- Jørgensen, B.B., Findlay, A.J., Pellerin, A., 2019. The Biogeochemical Sulfur Cycle of Marine Sediments. *Front. Microbiol.* 10, 849. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00849>
- Jost, A.B., Bachan, A., van de Schootbrugge, B., Brown, S.T., DePaolo, D.J., Payne, J.L., 2017. Additive effects of acidification and mineralogy on calcium isotopes in Triassic/Jurassic boundary limestones: TRIASSIC/JURASSIC CALCIUM ISOTOPES. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 18, 113–124. <https://doi.org/10.1002/2016GC006724>
- Kah, L.C., Lyons, T.W., Frank, T.D., 2004. Low marine sulphate and protracted oxygenation of the Proterozoic biosphere. *Nature* 431, 834–838. <https://doi.org/10.1038/nature02974>
- Kaiho, K., Kajiwara, Y., Tazaki, K., Ueshima, M., Takeda, N., Kawahata, H., Arinobu, T., Ishiwatari, R., Hirai, A., Lamolda, M.A., 1999. Oceanic primary productivity and dissolved oxygen levels at the Cretaceous/Tertiary Boundary: Their decrease, subsequent warming, and recovery. *Paleoceanography* 14, 511–524. <https://doi.org/10.1029/1999PA900022>
- Kajiwara, Y., Kaiho, K., 1992. Oceanic anoxia at the cretaceous/tertiary boundary supported by the sulfur isotopic record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 99, 151–162. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(92\)90012-T](https://doi.org/10.1016/0031-0182(92)90012-T)
- Kampschulte, A., Bruckschen, P., Strauss, H., 2001. The sulphur isotopic composition of trace sulphates in Carboniferous brachiopods: implications for coeval seawater, correlation with other geochemical cycles and isotope stratigraphy. *Chemical Geology* 175, 149–173. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00367-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00367-3)
- Kampschulte, A., Strauss, H., 2004. The sulfur isotopic evolution of Phanerozoic seawater based on the analysis of structurally substituted sulfate in carbonates. *Chemical Geology* 204, 255–286. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.11.013>
- Kaplan, I.R., Emery, K.O., Rittenbebg, S.C., 1963. The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments off southern California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27, 297–331. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(63\)90074-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(63)90074-7)
- Kasemann, S.A., Schmidt, D.N., Pearson, P.N., Hawkesworth, C.J., 2008. Biological and ecological insights into Ca isotopes in planktic foraminifers as a palaeotemperature proxy. *Earth and Planetary Science Letters* 271, 292–302. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.04.007>
- Keller, G., 2011. Defining the cretaceous–tertiary boundary: a practical guide and return to first principles. *SEPM (Society for Sedimentary Geology)*, Tulsa 23–42.
- Keller, G., 2003. Guembelitra-dominant late Maastrichtian planktic foraminiferal assemblages mimic early Danian in central Egypt. *Marine Micropaleontology* 47, 71–99. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(02\)00116-0](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(02)00116-0)
- Keller, G., Adatte, T., Bhowmick, P.K., Upadhyay, H., Dave, A., Reddy, A.N., Jaiprakash, B.C., 2012. Nature and timing of extinctions in Cretaceous-Tertiary planktic foraminifera preserved in Deccan intertrappean sediments of the Krishna–Godavari Basin, India. *Earth and Planetary Science Letters* 341–344, 211–221. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.06.021>
- Keller, G., Li, L., MacLeod, N., 1996. The Cretaceous/Tertiary boundary stratotype section at El Kef, Tunisia: how catastrophic was the mass extinction? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 119, 221–254. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(95\)00009-7](https://doi.org/10.1016/0031-0182(95)00009-7)
- Keller, G., Mateo, P., Monkenbusch, J., Thibault, N., Punekar, J., Spangenberg, J.E., Abramovich, S., Ashckenazi-Polivoda, S., Schoene, B., Eddy, M.P., Samperton, K.M., Khadri, S.F.R., Adatte, T., 2020. Mercury linked to Deccan Traps volcanism, climate change and the end-Cretaceous mass extinction. *Global and Planetary Change* 194, 103312. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103312>

- Kitch, G.D., Jacobson, A.D., Harper, D.T., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., Zachos, J.C., 2021. Calcium isotope composition of *Morozovella* over the late Paleocene–early Eocene. *Geology* 49, 723–727. <https://doi.org/10.1130/G48619.1>
- Kisakürek, B., Eisenhauer, A., Böhm, F., Hathorne, E.C., Erez, J., 2011. Controls on calcium isotope fractionation in cultured planktic foraminifera, *Globigerinoides ruber* and *Globigerinella siphonifera*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 427–443. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.015>
- Klaas, C., Archer, D.E., 2002. Association of sinking organic matter with various types of mineral ballast in the deep sea: Implications for the rain ratio: OCEAN CARBON-MINERAL FLUX ASSOCIATION. *Global Biogeochem. Cycles* 16, 63–163–14. <https://doi.org/10.1029/2001GB001765>
- Komar, N., Zeebe, R.E., 2016. Calcium and calcium isotope changes during carbon cycle perturbations at the end-Permian: END-PERMIAN CALCIUM CYCLE. *Paleoceanography* 31, 115–130. <https://doi.org/10.1002/2015PA002834>
- Kozdon, R., Kelly, D.C., Kitajima, K., Strickland, A., Fournelle, J.H., Valley, J.W., 2013. In situ $\delta^{18}\text{O}$ and Mg/Ca analyses of diagenetic and planktic foraminiferal calcite preserved in a deep-sea record of the Paleocene-Eocene thermal maximum: DIAGENETIC CEMENTS. *Paleoceanography* 28, 517–528. <https://doi.org/10.1002/palo.20048>
- Krajko, J., 2016. Isotopic signatures for origin assessment of natural uranium samples. Delft University of Technology. <https://doi.org/10.4233/UUID:5577973B-85F3-4C2A-9C2B-353C1D6EF498>
- Kring, D.A., 2007. The Chicxulub impact event and its environmental consequences at the Cretaceous–Tertiary boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 255, 4–21. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.02.037>
- Kucera, M., 2007. Chapter Six Planktonic Foraminifera as Tracers of Past Oceanic Environments, in: *Developments in Marine Geology*. Elsevier, pp. 213–262. [https://doi.org/10.1016/S1572-5480\(07\)01011-1](https://doi.org/10.1016/S1572-5480(07)01011-1)
- Kurtz, A.C., Kump, L.R., Arthur, M.A., Zachos, J.C., Paytan, A., 2003. Early Cenozoic decoupling of the global carbon and sulfur cycles: PALEOGENE C AND S CYCLES. *Paleoceanography* 18, n/a–n/a. <https://doi.org/10.1029/2003PA000908>
- Lasaga, A.C., Berner, R.A., Garrels, R.M., 1985. An Improved Geochemical Model of Atmospheric CO_2 Fluctuations Over the Past 100 Million Years, in: Sundquist, E.T., Broecker, W.S. (Eds.), *Geophysical Monograph Series*. American Geophysical Union, Washington, D. C., pp. 397–411. <https://doi.org/10.1029/GM032p0397>
- Lau, K.V., Maher, K., Brown, S.T., Jost, A.B., Altner, D., DePaolo, D.J., Eisenhauer, A., Kelley, B.M., Lehrmann, D.J., Paytan, A., Yu, M., Silva-Tamayo, J.C., Payne, J.L., 2017. The influence of seawater carbonate chemistry, mineralogy, and diagenesis on calcium isotope variations in Lower-Middle Triassic carbonate rocks. *Chemical Geology* 471, 13–37. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.09.006>
- Lea, D.W., Boyle, E.A., 1991. Barium in planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3321–3331. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90491-M](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90491-M)
- Leavitt, W.D., Halevy, I., Bradley, A.S., Johnston, D.T., 2013. Influence of sulfate reduction rates on the Phanerozoic sulfur isotope record. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110, 11244–11249. <https://doi.org/10.1073/pnas.1218874110>
- Lehn, G.O., Jacobson, A.D., 2015. Optimization of a ^{48}Ca – ^{43}Ca double-spike MC-TIMS method for measuring Ca isotope ratios ($\delta^{44/40}\text{Ca}$ and $\delta^{44/42}\text{Ca}$): limitations from filament reservoir mixing. *J. Anal. At. Spectrom.* 30, 1571–1581. <https://doi.org/10.1039/C4JA00412D>
- Lehn, G.O., Jacobson, A.D., Holmden, C., 2013. Precise analysis of Ca isotope ratios ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) using an optimized ^{43}Ca – ^{42}Ca double-spike MC-TIMS method. *International Journal of Mass Spectrometry* 351, 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2013.06.013>

- Lemarchand, D., Wasserburg, G.J., Papanastassiou, D.A., 2004. Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 4665–4678. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.05.029>
- Li, L., Keller, G., 1999. Variability in Late Cretaceous climate and deep waters: evidence from stable isotopes. *Marine Geology* 161, 171–190. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(99\)00078-X](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(99)00078-X)
- Li, L., Keller, G., 1998a. Abrupt deep-sea warming at the end of the Cretaceous. *Geol* 26, 995. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1998\)026<0995:ADSWAT>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<0995:ADSWAT>2.3.CO;2)
- Li, L., Keller, G., 1998b. Abrupt deep-sea warming at the end of the Cretaceous 5.
- Linzmeier, B.J., Jacobson, A.D., Sageman, B.B., Hurtgen, M.T., Ankney, M.E., Petersen, S.V., Tobin, T.S., Kitch, G.D., Wang, J., 2020. Calcium isotope evidence for environmental variability before and across the Cretaceous-Paleogene mass extinction. *Geology* 48, 34–38. <https://doi.org/10.1130/G46431.1>
- Liotta, M., Rizzo, A., Paonita, A., Caracausi, A., Martelli, M., 2012. Sulfur isotopic compositions of fumarolic and plume gases at Mount Etna (Italy) and inferences on their magmatic source. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 13, Q05015. <https://doi.org/10.1029/2012GC004118>
- Liu, C., Olsson, R.K., 1992. Evolutionary radiation of microperforate planktonic Foraminifera following the K/T mass extinction event. *The Journal of Foraminiferal Research* 22, 328–346. <https://doi.org/10.2113/gsjfr.22.4.328>
- Lorens, R.B., 1981. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 553–561. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90188-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90188-5)
- Lowenstein, T.K., Timofeeff, M.N., Kovalevych, V.M., Horita, J., 2005. The major-ion composition of Permian seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 1701–1719. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.09.015>
- Lowery, C.M., Jones, H.L., Bralower, T.J., Cruz, L.P., Gebhardt, C., Whalen, M.T., Chenot, E., Smit, J., Phillips, M.P., Choumiline, K., Arenillas, I., Arz, J.A., Garcia, F., Ferrand, M., Gulick, S.P.S., Expedition 364 Science Party, 2021. Early Paleocene Paleoceanography and Export Productivity in the Chicxulub Crater. *Paleoceanogr Paleoclimatol* 36. <https://doi.org/10.1029/2021PA004241>
- Loyd, S.J., Berelson, W.M., Lyons, T.W., Hammond, D.E., Corsetti, F.A., 2012. Constraining pathways of microbial mediation for carbonate concretions of the Miocene Monterey Formation using carbonate-associated sulfate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 78, 77–98. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.028>
- Luo, Y., Boudreau, B.P., Dickens, G.R., Sluijs, A., Middelburg, J.J., 2016. An alternative model for CaCO₃ over-shooting during the PETM: Biological carbonate compensation. *Earth and Planetary Science Letters* 453, 223–233. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.08.012>
- Lyons, T.W., Walter, L.M., Gellatly, A.M., Martini, A.M., Blake, R.E., 2004. Sites of anomalous organic remineralization in the carbonate sediments of South Florida, USA: The sulfur cycle and carbonate-associated sulfate, in: *Sulfur Biogeochemistry - Past and Present*. Geological Society of America. <https://doi.org/10.1130/0-8137-2379-5.161>
- Mackenzie, F., Andersson, A., 2013. The Marine Carbon System and Ocean Acidification during Phanerozoic Time. *geochempersp* 1–227. <https://doi.org/10.7185/geochempersp.2.1>
- MacLeod, K.G., Whitney, D.L., Huber, B.T., Koeberl, C., 2007. Impact and extinction in remarkably complete Cretaceous-Tertiary boundary sections from Demerara Rise, tropical western North Atlantic. *Geological Society of America Bulletin* 119, 101–115. <https://doi.org/10.1130/B25955.1>
- MacLeod, N., 1993. The Maastrichtian-Danian radiation of triserial and biserial planktic foraminifera: Testing phylogenetic and adaptational hypotheses in the (micro)fossil record. *Marine Micropaleontology* 21, 47–100. [https://doi.org/10.1016/0377-8398\(93\)90011-L](https://doi.org/10.1016/0377-8398(93)90011-L)

- Maffre, P., Swanson-Hysell, N.L., Godd ris, Y., 2021. Limited Carbon Cycle Response to Increased Sulfide Weathering Due to Oxygen Feedback. *Geophysical Research Letters* 48, e2021GL094589. <https://doi.org/10.1029/2021GL094589>
- Marenco, P.J., Corsetti, F.A., Kaufman, A.J., Bottjer, D.J., 2008. Environmental and diagenetic variations in carbonate associated sulfate: An investigation of CAS in the Lower Triassic of the western USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1570–1582. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.033>
- Marenco, P.J., Marenco, K.N., Lubitz, R.L., Niu, D., 2013. Contrasting long-term global and short-term local redox proxies during the Great Ordovician Biodiversification Event: A case study from Fossil Mountain, Utah, USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 377, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.03.007>
- Marriott, C.S., Henderson, G.M., Belshaw, N.S., Tudhope, A.W., 2004. Temperature dependence of $\delta^7\text{Li}$, $\delta^{44}\text{Ca}$ and Li/Ca during growth of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters* 222, 615–624. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.031>
- Martin, J.H., Knauer, G.A., Karl, D.M., Broenkow, W.W., 1987. VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 34, 267–285. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(87\)90086-0](https://doi.org/10.1016/0198-0149(87)90086-0)
- Martin, R.E., 1995. Cyclic and secular variation in microfossil biomineralization: clues to the biogeochemical evolution of Phanerozoic oceans 23.
- Martinez-Ruiz, F., Ortega-Huertas, M., Palomo, I., 1999. Positive Eu anomaly development during diagenesis of the K/T boundary ejecta layer in the Agost section (SE Spain): implications for trace-element remobilization. *Terra Nova* 11, 290–296. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3121.1999.00261.x>
- Mazumdar, A., Goldberg, T., Strauss, H., 2008. Abiotic oxidation of pyrite by Fe(III) in acidic media and its implications for sulfur isotope measurements of lattice-bound sulfate in sediments. *Chemical Geology* 253, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.03.014>
- McLean, D.M., 1985. Deccan traps mantle degassing in the terminal Cretaceous marine extinctions. *Cretaceous Research* 6, 235–259. [https://doi.org/10.1016/0195-6671\(85\)90048-5](https://doi.org/10.1016/0195-6671(85)90048-5)
- Millero, F.J., Yao, W., 1993. The rate of sulfide oxidation by 6MnO , in seawater.
- Mills, J.V., DePaolo, D.J., Lammers, L.N., 2021. The influence of Ca:CO₃ stoichiometry on Ca isotope fractionation: Implications for process-based models of calcite growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 298, 87–111. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.01.016>
- Molina, E., 2013. Evidence and causes of the main extinction events in the Paleogene based on extinction and survival patterns of foraminifera. *Earth-Science Reviews* 140, 166–181. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.008>
- Morse, J.W., Andersson, A.J., Mackenzie, F.T., 2006. Initial responses of carbonate-rich shelf sediments to rising atmospheric pCO₂ and “ocean acidification”: Role of high Mg-calcites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 5814–5830. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.08.017>
- Morse, J.W., Arvidson, R.S., L ttge, A., 2007. Calcium Carbonate Formation and Dissolution. *Chem. Rev.* 107, 342–381. <https://doi.org/10.1021/cr050358j>
- Morse, J.W., Wang, Q., Tsio, M.Y., 1997. Influences of temperature and Mg:Ca ratio on CaCO₃ precipitates from seawater. *Geol* 25, 85. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1997\)025<0085:IOTAMC>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1997)025<0085:IOTAMC>2.3.CO;2)
- Moy, A.D., Howard, W.R., Bray, S.G., Trull, T.W., 2009. Reduced calcification in modern Southern Ocean planktonic foraminifera. *Nature Geosci* 2, 276–280. <https://doi.org/10.1038/ngeo460>
- Mucci, A., 1987. Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1977–1984. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90186-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90186-4)
- N gler, T.F., Eisenhauer, A., M ller, A., Hemleben, C., Kramers, J., 2000. The $\delta^{44}\text{Ca}$ -temperature calibration on fossil and cultured *Globigerinoides sacculifer* : New tool for reconstruction of past

- sea surface temperatures. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 1, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2000GC000091>
- Nakanishi, M., Sager, W.W., Klaus, A., 1999. Magnetic lineations within Shatsky Rise, northwest Pacific Ocean: Implications for hot spot-triple junction interaction and oceanic plateau formation. *J. Geophys. Res.* 104, 7539–7556. <https://doi.org/10.1029/1999JB900002>
- Negi, J.G., Agrawal, P.K., Singh, A.P., Pandey, O.P., 1992. Bombay gravity high and eruption of Deccan flood basalts (India) from a shallow secondary plume. *Tectonophysics* 206, 341–350. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(92\)90385-J](https://doi.org/10.1016/0040-1951(92)90385-J)
- Newton, R.J., Pevitt, E.L., Wignall, P.B., Bottrell, S.H., 2004. Large shifts in the isotopic composition of seawater sulphate across the Permo–Triassic boundary in northern Italy. *Earth and Planetary Science Letters* 218, 331–345. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00676-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00676-9)
- Nielsen, L.C., DePaolo, D., Yoreo, J.D., 2012. Self-consistent ion-by-ion growth model for kinetic isotopic fractionation during calcite precipitation. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2012.02.009>
- Ohno, S., Kadono, T., Kurosawa, K., Hamura, T., Sakaiya, T., Shigemori, K., Hironaka, Y., Sano, T., Watari, T., Otani, K., Matsui, T., Sugita, S., 2014. Production of sulphate-rich vapour during the Chicxulub impact and implications for ocean acidification. *Nature Geosci* 7, 279–282. <https://doi.org/10.1038/ngeo2095>
- Owens, J.D., Gill, B.C., Jenkyns, H.C., Bates, S.M., Severmann, S., Kuypers, M.M.M., Woodfine, R.G., Lyons, T.W., 2013. Sulfur isotopes track the global extent and dynamics of euxinia during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110, 18407–18412. <https://doi.org/10.1073/pnas.1305304110>
- Pardo, A., Adatte, T., Keller, G., Oberhänsli, H., 1999. Paleoenvironmental changes across the Cretaceous–Tertiary boundary at Koshak, Kazakhstan, based on planktic foraminifera and clay mineralogy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 154, 247–273. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(99\)00114-5](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(99)00114-5)
- Paris, G., Adkins, J.F., Sessions, A.L., Webb, S.M., Fischer, W.W., 2014a. Neoproterozoic carbonate-associated sulfate records positive $\Delta^{33}\text{S}$ anomalies. *Science* 346, 739–741. <https://doi.org/10.1126/science.1258211>
- Paris, G., Donnadiu, Y., Beaumont, V., Fluteau, F., Godd ris, Y., 2016. Geochemical consequences of intense pulse-like degassing during the onset of the Central Atlantic Magmatic Province. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 441, 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.04.011>
- Paris, G., Fehrenbacher, J.S., Sessions, A.L., Spero, H.J., Adkins, J.F., 2014b. Experimental determination of carbonate-associated sulfate $\delta^{34}\text{S}$ in planktonic foraminifera shells. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 15, 1452–1461. <https://doi.org/10.1002/2014GC005295>
- Paris, G., Sessions, A.L., Subhas, A.V., Adkins, J.F., 2013. MC-ICP-MS measurement of $\delta^{34}\text{S}$ and $\Delta^{33}\text{S}$ in small amounts of dissolved sulfate. *Chemical Geology* 345, 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.02.022>
- Payne, J.L., Turchyn, A.V., Paytan, A., DePaolo, D.J., Lehrmann, D.J., Yu, M., Wei, J., 2010. Calcium isotope constraints on the end-Permian mass extinction. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107, 8543–8548. <https://doi.org/10.1073/pnas.0914065107>
- Paytan, A., Griffith, E.M., 2007. Marine barite: Recorder of variations in ocean export productivity. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 54, 687–705. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.01.007>
- Paytan, A., Kastner, M., Campbell, D., Thiemens, M.H., 2004. Seawater Sulfur Isotope Fluctuations in the Cretaceous. *Science* 304, 1663–1665. <https://doi.org/10.1126/science.1095258>
- Paytan, A., Kastner, M., Campbell, D., Thiemens, M.H., 1998. Sulfur Isotopic Composition of Cenozoic Seawater Sulfate. *Science* 282, 1459–1462. <https://doi.org/10.1126/science.282.5393.1459>

- Paytan, A., Mearon, S., Cobb, K., Kastner, M., 2002. Origin of marine barite deposits: Sr and S isotope characterization. *Geol* 30, 747. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)030<0747:OOMBDS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<0747:OOMBDS>2.0.CO;2)
- Paytan, A., Yao, W., Faul, K.L., Gray, E.T., 2020a. Sulfur Isotope Stratigraphy, in: *Geologic Time Scale 2020*. Elsevier, pp. 259–278. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00009-7>
- Paytan, A., Yao, W., Faul, K.L., Gray, E.T., 2020b. Sulfur Isotope Stratigraphy, in: *Geologic Time Scale 2020*. Elsevier, pp. 259–278. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00009-7>
- Pellerin, A., Antler, G., Holm, S.A., Findlay, A.J., Crockford, P.W., Turchyn, A.V., Jørgensen, B.B., Finster, K., 2019. Large sulfur isotope fractionation by bacterial sulfide oxidation. *Sci. Adv.* 5, eaaw1480. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw1480>
- Penman, D.E., Zachos, J.C., 2018. New constraints on massive carbon release and recovery processes during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Environ. Res. Lett.* 13, 105008. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aae285>
- Percival, L.M.E., Witt, M.L.I., Mather, T.A., Hermoso, M., Jenkyns, H.C., Hesselbo, S.P., Al-Suwaidi, A.H., Storm, M.S., Xu, W., Ruhl, M., 2015. Globally enhanced mercury deposition during the end-Pliensbachian extinction and Toarcian OAE: A link to the Karoo–Ferrar Large Igneous Province. *Earth and Planetary Science Letters* 428, 267–280. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.06.064>
- Perrin, J., Rivard, C., Vielzeuf, D., Laporte, D., Fonquernie, C., Ricolleau, A., Cotte, M., Floquet, N., 2017. The coordination of sulfur in synthetic and biogenic Mg calcites: The red coral case. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 197, 226–244. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.10.017>
- Petrizzo, M.R., Premoli Silva, I., Ferrari, P. (Eds.), 2006. DATA REPORT: PALEOGENE PLANKTONIC FORAMINIFER BIOSTRATIGRAPHY, ODP LEG 198 HOLES 1209A, 1210A, AND 1211A (SHATSKY RISE, NORTHWEST PACIFIC OCEAN), Proceedings of the Ocean Drilling Program. Ocean Drilling Program. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.198.2006>
- Petsch, S.T., Berner, R.A., 1998. Coupling the geochemical cycles of C, P, Fe, and S; the effect on atmospheric O₂ and the isotopic records of carbon and sulfur. *American Journal of Science* 298, 246–262. <https://doi.org/10.2475/ajs.298.3.246>
- Playà, E., Cendón, D.I., Travé, A., Chivas, A.R., García, A., 2007. Non-marine evaporites with both inherited marine and continental signatures: The Gulf of Carpentaria, Australia, at ~70 ka. *Sedimentary Geology* 201, 267–285. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2007.05.010>
- Pope, K.O., Baines, K.H., Ocampo, A.C., Ivanov, B.A., 1997a. Energy, volatile production, and climatic effects of the Chicxulub Cretaceous/Tertiary impact. *Journal of Geophysical Research: Planets* (1991–2012) 102, 21645–21664. <https://doi.org/10.1029/97JE01743>
- Pope, K.O., Baines, K.H., Ocampo, A.C., Ivanov, B.A., 1997b. Energy, volatile production, and climatic effects of the Chicxulub Cretaceous/Tertiary impact. *J. Geophys. Res.* 102, 21645–21664. <https://doi.org/10.1029/97JE01743>
- Premoli Silva, I., Petrizzo, M.R., Melloni, D. (Eds.), 2005. DATA REPORT: PLANKTONIC FORAMINIFERAL BIOSTRATIGRAPHY ACROSS THE CRETACEOUS/PALEOCENE BOUNDARY AT SHATSKY RISE (ODP LEG 198, NORTHWEST PACIFIC), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Volume 198. Ocean Drilling Program.
- Present, T.M., Adkins, J.F., Fischer, W.W., 2020. Variability in Sulfur Isotope Records of Phanerozoic Seawater Sulfate. *Geophys. Res. Lett.* 47. <https://doi.org/10.1029/2020GL088766>
- Present, T.M., Gutierrez, M., Paris, G., Kerans, C., Grotzinger, J.P., Adkins, J.F., 2019. Diagenetic controls on the isotopic composition of carbonate-associated sulphate in the Permian Capitan Reef Complex, West Texas. *Sedimentology* 66, 2605–2626. <https://doi.org/10.1111/sed.12615>
- Present, T.M., Paris, G., Burke, A., Fischer, W.W., Adkins, J.F., 2015. Large Carbonate Associated Sulfate isotopic variability between brachiopods, micrite, and other sedimentary components in Late Ordovician strata. *Earth and Planetary Science Letters* 432, 187–198. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.10.005>

- Raab, M., Spiro, B., 1991. Sulfur isotopic variations during seawater evaporation with fractional crystallization. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section* 86, 323–333. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(91\)90014-N](https://doi.org/10.1016/0168-9622(91)90014-N)
- Raup, D.M., Sepkoski, J.J., 1982. Mass Extinctions in the Marine Fossil Record. *Science* 215, 1501–1503. <https://doi.org/10.1126/science.215.4539.1501>
- Rees, C.E., 1973. A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 1141–1162. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90052-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90052-5)
- Rees, C.E., Jenkins, W.J., Monster, J., 1978. The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 377–381. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90268-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90268-5)
- Regenberg, M., 2007. Early diagenetic overprint in Caribbean sediment cores and its effect on the geochemical composition of planktonic foraminifera 17.
- Renne, P.R., Deino, A.L., Hilgen, F.J., Kuiper, K.F., Mark, D.F., Mitchell, W.S., Morgan, L.E., Mundil, R., Smit, J., 2013. Time Scales of Critical Events Around the Cretaceous-Paleogene Boundary. *Science* 339, 684. <https://doi.org/10.1126/science.1230492>
- Renne, P.R., Sprain, C.J., Richards, M.A., Self, S., Vanderkluysen, L., Pande, K., 2015. State shift in Deccan volcanism at the Cretaceous-Paleogene boundary, possibly induced by impact. *Science* 350, 76–78. <https://doi.org/10.1126/science.aac7549>
- Rennie, V.C.F., Paris, G., Sessions, A.L., Abramovich, S., Turchyn, A.V., Adkins, J.F., 2018. Cenozoic record of $\delta^{34}\text{S}$ in foraminiferal calcite implies an early Eocene shift to deep-ocean sulfide burial. *Nature Geosci* 11, 761–765. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0200-y>
- Rennie, V.C.F., Turchyn, A.V., 2014. The preservation of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{33}\text{S}$ in carbonate-associated sulfate during marine diagenesis: A 25 Myr test case using marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 395, 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.025>
- Revelle, R., Suess, H.E., 1957. Carbon Dioxide Exchange Between Atmosphere and Ocean and the Question of an Increase of Atmospheric CO_2 during the Past Decades. *Tellus* 9, 18–27. <https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1957.tb01849.x>
- Richards, M.A., Alvarez, W., Self, S., Karlstrom, L., Renne, P.R., Manga, M., Sprain, C.J., Smit, J., Vanderkluysen, L., Gibson, S.A., 2015. Triggering of the largest Deccan eruptions by the Chicxulub impact. *Geological Society of America Bulletin* 127, 1507–1520. <https://doi.org/10.1130/B31167.1>
- Ridgwell, A., Zeebe, R., 2005. The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system. *Earth and Planetary Science Letters* 234, 299–315. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.03.006>
- Ridgwell, A.J., 2003. An end to the “rain ratio” reign?: AN END TO THE RAIN RATIO REIGN. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 4, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2003GC000512>
- Robertson, D.S., Lewis, W.M., Sheehan, P.M., Toon, O.B., 2013. K-Pg extinction patterns in marine and freshwater environments: The impact winter model. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 118, 1006–1014. <https://doi.org/10.1002/jgrg.20086>
- Rosenthal, Y., Holbourn, A.E., Kulhanek, D.K., Expedition 363 Scientists, 2018. Expedition 363 summary, Proceedings of the International Ocean Discovery Program. International Ocean Discovery Program. <https://doi.org/10.14379/iodp.proc.363.2018>
- Royer, D.L., 2006. CO_2 -forced climate thresholds during the Phanerozoic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 5665–5675. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.031>
- Royer, D.L., Berner, R.A., Montañez, I.P., Tabor, N.J., Beerling, D.J., 2004. CO_2 as a primary driver of Phanerozoic climate. *GSA Today* 14, 4. [https://doi.org/10.1130/1052-5173\(2004\)014<4:CAAPDO>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/1052-5173(2004)014<4:CAAPDO>2.0.CO;2)
- Royer, D.L., Berner, R.A., Park, J., 2007. Climate sensitivity constrained by CO_2 concentrations over the past 420 million years. *Nature* 446, 530–532. <https://doi.org/10.1038/nature05699>

- Rudge, J.F., Reynolds, B.C., Bourdon, B., 2009. The double spike toolbox. *Chemical Geology* 265, 420–431. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.05.010>
- Rudnicki, M.D., Elderfield, H., Spiro, B., 2001. Fractionation of sulfur isotopes during bacterial sulfate reduction in deep ocean sediments at elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 777–789. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00579-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00579-2)
- Ruiz, F.M., Huertas, M.O., Palomo, I., Barbieri, M., 1992. The geochemistry and mineralogy of the Cretaceous-Tertiary boundary at Agost (southeast Spain). *Chemical Geology* 95, 265–281. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90016-X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90016-X)
- Russell, W.A., Papanastassiou, D.A., Tombrello, T.A., 1978. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 1075–1090. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90105-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90105-9)
- Sanyal, A., Hemming, N.G., Hanson, G.N., Broecker, W.S., 1995. Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera. *Nature* 373, 234–236. <https://doi.org/10.1038/373234a0>
- Sayles, F.L., 1981. The composition and diagenesis of interstitial solutions—II. Fluxes and diagenesis at the water-sediment interface in the high latitude North and South Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 1061–1086. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90132-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90132-0)
- Sayles, F.L., 1979. The composition and diagenesis of interstitial solutions—I. Fluxes across the seawater-sediment interface in the Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 527–545. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90163-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90163-7)
- Schoene, B., Eddy, M.P., Keller, C.B., Samperton, K.M., 2021. An evaluation of Deccan Traps eruption rates using geochronologic data. *Geochronology* 3, 181–198. <https://doi.org/10.5194/gchron-3-181-2021>
- Schoene, B., Eddy, M.P., Samperton, K.M., Keller, C.B., Keller, G., Adatte, T., Khadri, S.F.R., 2019. U-Pb constraints on pulsed eruption of the Deccan Traps across the end-Cretaceous mass extinction. *Science* 363, 862–866. <https://doi.org/10.1126/science.aau2422>
- Self, S., Schmidt, A., Mather, T.A., 2014. Emplacement characteristics, time scales, and volcanic gas release rates of continental flood basalt eruptions on Earth, in: *Volcanism, Impacts, and Mass Extinctions: Causes and Effects*. Geological Society of America. [https://doi.org/10.1130/2014.2505\(16\)](https://doi.org/10.1130/2014.2505(16))
- Sepkoski, J.J., 1996. Patterns of Phanerozoic Extinction: a Perspective from Global Data Bases, in: Walliser, O.H. (Ed.), *Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic: Results of the International Interdisciplinary Cooperation in the IGCP-Project 216 “Global Biological Events in Earth History.”* Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 35–51. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79634-0_4
- Sexton, P.F., Wilson, P.A., Pearson, P.N., 2006. Microstructural and geochemical perspectives on planktic foraminiferal preservation: “Glassy” versus “Frosty”: PLANKTIC FORAMINIFERA. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 7, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2006GC001291>
- Shen, L., Wang, L., Liu, C., Zhao, Y., 2021. Sr, S, and O Isotope Compositions of Evaporites in the Lanping–Simao Basin, China. *Minerals* 11, 96. <https://doi.org/10.3390/min11020096>
- Shimizu, N., Hart, S.R., 1982. Isotope fractionation in secondary ion mass spectrometry. *Journal of Applied Physics* 53, 1303–1311. <https://doi.org/10.1063/1.330636>
- Sibert, E.C., Hull, P.M., Norris, R.D., 2014. Resilience of Pacific pelagic fish across the Cretaceous/Palaeogene mass extinction. *Nature Geosci* 7, 667–670. <https://doi.org/10.1038/ngeo2227>
- Sim, M.S., Bosak, T., Ono, S., 2011. Large Sulfur Isotope Fractionation Does Not Require Disproportionation. *Science* 333, 74–77. <https://doi.org/10.1126/science.1205103>

- Sim, M.S., Ono, S., Hurtgen, M.T., 2015. Sulfur isotope evidence for low and fluctuating sulfate levels in the Late Devonian ocean and the potential link with the mass extinction event. *Earth and Planetary Science Letters* 419, 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.03.009>
- Sime, N.G., De La Rocha, C.L., Galy, A., 2005. Negligible temperature dependence of calcium isotope fractionation in 12 species of planktonic foraminifera. *Earth and Planetary Science Letters* 232, 51–66. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.01.011>
- Sime, N.G., De La Rocha, C.L., Tipper, E.T., Tripathi, A., Galy, A., Bickle, M.J., 2007. Interpreting the Ca isotope record of marine biogenic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3979–3989. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.06.009>
- Skulan, J., DePaolo, D.J., Owens, T.L., 1997. Biological control of calcium isotopic abundances in the global calcium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2505–2510. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00047-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00047-1)
- Song, Haijun, Song, Huyue, Tong, J., Gordon, G.W., Wignall, P.B., Tian, L., Zheng, W., Algeo, T.J., Liang, L., Bai, R., Wu, K., Anbar, A.D., 2021. Conodont calcium isotopic evidence for multiple shelf acidification events during the Early Triassic. *Chemical Geology* 562, 120038. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.120038>
- Song, Haijun, Wignall, P.B., Chu, D., Tong, J., Sun, Y., Song, Huyue, He, W., Tian, L., 2014. Anoxia/high temperature double whammy during the Permian-Triassic marine crisis and its aftermath. *Sci Rep* 4, 4132. <https://doi.org/10.1038/srep04132>
- Song, Haijun, Wignall, P.B., Song, Huyue, Dai, X., Chu, D., 2019. Seawater Temperature and Dissolved Oxygen over the Past 500 Million Years. *J. Earth Sci.* 30, 236–243. <https://doi.org/10.1007/s12583-018-1002-2>
- Sprain, C.J., Renne, P.R., Vanderkluyzen, L., Pande, K., Self, S., Mittal, T., 2019. The eruptive tempo of Deccan volcanism in relation to the Cretaceous-Paleogene boundary. *Science* 363, 866–870. <https://doi.org/10.1126/science.aav1446>
- Stanley, S.M., Hardie, L.A., 1998. Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 144, 3–19. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(98\)00109-6](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(98)00109-6)
- Starr, C., 1993. Atmospheric CO₂ residence time and the carbon cycle. *Energy* 18, 1297–1310. [https://doi.org/10.1016/0360-5442\(93\)90017-8](https://doi.org/10.1016/0360-5442(93)90017-8)
- Staudt, W.J., Schoonen, M.A.A., 1995. Sulfate Incorporation into Sedimentary Carbonates. *ACS Symposium Series* 612. <https://doi.org/10.1021/bk-1995-0612>
- Stott, L.D., Kennett, J.P., et al., 1990. THE PALEOCEANOGRAPHIC AND PALEOCLIMATIC SIGNATURE OF THE CRETACEOUS/PALEOGENE BOUNDARY IN THE ANTARCTIC: STABLE ISOTOPIC RESULTS FROM ODP LEG 113 in Proceedings of the Ocean Drilling Program, 113 Scientific Reports, Proceedings of the Ocean Drilling Program. Ocean Drilling Program. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.113.1990>
- Strauss, H., 1999. Geological evolution from isotope proxy signals — sulfur. *Chemical Geology* 161, 89–101. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00082-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00082-0)
- Strauss, H., 1997. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 132, 97–118. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(97\)00067-9](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(97)00067-9)
- Sweeney, R.E., Kaplan, I.R., 1980. Stable isotope composition of dissolved sulfate and hydrogen sulfide in the Black Sea. *Marine Chemistry* 9, 145–152. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90064-X](https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90064-X)
- Tang, J., Dietzel, M., Böhm, F., Köhler, S.J., Eisenhauer, A., 2008. Sr²⁺/Ca²⁺ and ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca fractionation during inorganic calcite formation: II. Ca isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 3733–3745. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.033>

- Thamdrup, B., Fossing, H., Jørgensen, B.B., 1994. Manganese, iron and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus bay, Denmark. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5115–5129. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90298-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90298-4)
- Thibault, N., Harlou, R., Schovsbo, N.H., Stemmerik, L., Surlyk, F., 2016. Late Cretaceous (late Campanian–Maastrichtian) sea-surface temperature record of the Boreal Chalk Sea. *Clim. Past* 12, 429–438. <https://doi.org/10.5194/cp-12-429-2016>
- Thode, H.G., Macnamara, J., Collins, C.B., 1949. NATURAL VARIATIONS IN THE ISOTOPIC CONTENT OF SULPHUR AND THEIR SIGNIFICANCE. *Can. J. Res.* 27b, 361–373. <https://doi.org/10.1139/cjr49b-038>
- Thomazo, C., Brayard, A., Elmeknassi, S., Vennin, E., Olivier, N., Caravaca, G., Escarguel, G., Fara, E., Bylund, K.G., Jenks, J.F., Stephen, D.A., Killingsworth, B., Sansjofre, P., Cartigny, P., 2019. Multiple sulfur isotope signals associated with the late Smithian event and the Smithian/Spathian boundary. *Earth-Science Reviews* 195, 96–113. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.06.019>
- Tostevin, R., Turchyn, A.V., Farquhar, J., Johnston, D.T., Eldridge, D.L., Bishop, J.K.B., McIlvin, M., 2014. Multiple sulfur isotope constraints on the modern sulfur cycle. *Earth and Planetary Science Letters* 396, 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.057>
- Toyama, K., Paytan, A., Sawada, K., Hasegawa, T., 2020. Sulfur isotope ratios in co-occurring barite and carbonate from Eocene sediments: A comparison study. *Chemical Geology* 535, 119454. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119454>
- Turchyn, A.V., Schrag, D.P., 2004. Oxygen Isotope Constraints on the Sulfur Cycle over the Past 10 Million Years. *Science* 303, 2004–2007. <https://doi.org/10.1126/science.1092296>
- Vellekoop, J., Esmeray-Senlet, S., Miller, K.G., Browning, J.V., Sluijs, A., van de Schootbrugge, B., Sinninghe Damsté, J.S., Brinkhuis, H., 2016. Evidence for Cretaceous–Paleogene boundary bolide “impact winter” conditions from New Jersey, USA. *Geology* 44, 619–622. <https://doi.org/10.1130/G37961.1>
- Vellekoop, J., Holwerda, F., Prámparo, M.B., Willmott, V., Schouten, S., Cúneo, N.R., Scasso, R.A., Brinkhuis, H., 2017. Climate and sea-level changes across a shallow marine Cretaceous–Palaeogene boundary succession in Patagonia, Argentina. *Palaeontology* 60, 519–534. <https://doi.org/10.1111/pala.12297>
- Vellekoop, J., Sluijs, A., Smit, J., Schouten, S., Weijers, J.W.H., Damsté, J.S.S., Brinkhuis, H., 2014. Rapid short-term cooling following the Chicxulub impact at the Cretaceous–Paleogene boundary. *PNAS* 111, 7537–7541. <https://doi.org/10.1073/pnas.1319253111>
- Venkatesan, T.R., Pande, K., Gopalan, K., 1993. Did Deccan volcanism pre-date the Cretaceous/Tertiary transition? *Earth and Planetary Science Letters* 119, 181–189. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(93\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90015-2)
- Vigier, N., Rollion-Bard, C., Spezzaferri, S., Brunet, F., 2007. In situ measurements of Li isotopes in foraminifera: IN SITU MEASUREMENTS OF LI ISOTOPES. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 8, n/a–n/a. <https://doi.org/10.1029/2006GC001432>
- Voigt, S., Gale, A.S., Jung, C., Jenkyns, H.C., 2012. Global correlation of Upper Campanian - Maastrichtian successions using carbon-isotope stratigraphy: development of a new Maastrichtian timescale. *nos* 45, 25–53. <https://doi.org/10.1127/0078-0421/2012/0016>
- Volk, T., Hoffert, M.I., 2013. Ocean Carbon Pumps: Analysis of Relative Strengths and Efficiencies in Ocean-Driven Atmospheric CO₂ Changes, in: Sundquist, E.T., Broecker, W.S. (Eds.), *Geophysical Monograph Series*. American Geophysical Union, Washington, D. C., pp. 99–110. <https://doi.org/10.1029/GM032p0099>
- W. Burdett, J., A. Arthur, M., Richardson, M., 1989. A Neogene seawater sulfur isotope age curve from calcareous pelagic microfossils. *Earth and Planetary Science Letters* 94, 189–198. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(89\)90138-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(89)90138-6)

- Wade, B.S., Pearson, P.N., Berggren, W.A., Pälike, H., 2011. Review and revision of Cenozoic tropical planktonic foraminiferal biostratigraphy and calibration to the geomagnetic polarity and astronomical time scale. *Earth-Science Reviews* 104, 111–142. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2010.09.003>
- Walker, J.C.G., 1986. Global geochemical cycles of carbon, sulfur and oxygen. *Marine Geology* 70, 159–174. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(86\)90093-9](https://doi.org/10.1016/0025-3227(86)90093-9)
- Wang, J., Jacobson, A.D., Zhang, H., Ramezani, J., Sageman, B.B., Hurtgen, M.T., Bowring, S.A., Shen, S.-Z., 2019. Coupled $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$, $\delta^{88}/^{86}\text{Sr}$, and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ geochemistry across the end-Permian mass extinction event. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 262, 143–165. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.07.035>
- Watson, E.B., 2004. A conceptual model for near-surface kinetic controls on the trace-element and stable isotope composition of abiogenic calcite crystals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1473–1488. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.003>
- Westerhold, T., Marwan, N., Drury, A.J., Liebrand, D., Agnini, C., Anagnostou, E., Barnet, J.S.K., Bohaty, S.M., De Vleeschouwer, D., Florindo, F., Frederichs, T., Hodell, D.A., Holbourn, A.E., Kroon, D., Laurentino, V., Littler, K., Lourens, L.J., Lyle, M., Pälike, H., Röhl, U., Tian, J., Wilkens, R.H., Wilson, P.A., Zachos, J.C., 2020. An astronomically dated record of Earth's climate and its predictability over the last 66 million years. *Science* 369, 1383–1387. <https://doi.org/10.1126/science.aba6853>
- Weyer, S., Schwieters, J.B., 2003. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry* 226, 355–368. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(03\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(03)00078-2)
- Wignall, P.B., 2001. Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth-Science Reviews* 53, 1–33. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00037-4](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00037-4)
- Witts, J.D., 2016. Marine biodiversity during the latest Cretaceous in Antarctica and the nature of the Cretaceous–Paleogene mass extinction 345.
- Witts, J.D., Newton, R.J., Mills, B.J.W., Wignall, P.B., Bottrell, S.H., Hall, J.L.O., Francis, J.E., Alistair Crame, J., 2018. The impact of the Cretaceous–Paleogene (K–Pg) mass extinction event on the global sulfur cycle: Evidence from Seymour Island, Antarctica. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 230, 17–45. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.02.037>
- Wolf-Gladrow, D.A., Zeebe, R.E., Klaas, C., Körtzinger, A., Dickson, A.G., 2007. Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. *Marine Chemistry* 106, 287–300. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.01.006>
- Wortmann, U.G., Chernyavsky, B.M., 2007. Effect of evaporite deposition on Early Cretaceous carbon and sulphur cycling. *Nature* 446, 654–656. <https://doi.org/10.1038/nature05693>
- Wortmann, U.G., Paytan, A., 2012. Rapid Variability of Seawater Chemistry Over the Past 130 Million Years. *Science* 337, 334–336. <https://doi.org/10.1126/science.1220656>
- Wotte, T., Shields-Zhou, G.A., Strauss, H., 2012. Carbonate-associated sulfate: Experimental comparisons of common extraction methods and recommendations toward a standard analytical protocol. *Chemical Geology* 326–327, 132–144. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.020>
- Yao, W., Millero, F.J., 1996. Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe(III) oxides in seawater. *Marine Chemistry* 52, 1–16. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00072-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00072-0)
- Yao, W., Paytan, A., Griffith, E.M., Martínez-Ruiz, F., Markovic, S., Wortmann, U.G., 2020. A revised seawater sulfate S-isotope curve for the Eocene. *Chemical Geology* 532, 119382. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119382>
- Yu, J., Elderfield, H., Jin, Z., Tomascak, P., Rohling, E.J., 2014. Controls on Sr/Ca in benthic foraminifera and implications for seawater Sr/Ca during the late Pleistocene. *Quaternary Science Reviews* 98, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.05.018>

- Yu, T.-L., Wang, B.-S., Shen, C.-C., Wang, P.-L., Yang, T.F., Burr, G.S., Chen, Y.-G., 2017. Improved analytical techniques of sulfur isotopic composition in nanomole quantities by MC-ICP-MS. *Analytica Chimica Acta* 988, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.08.012>
- Zachos, J.C., Arthur, M.A., Dean, W.E., 1989. Geochemical evidence for suppression of pelagic marine productivity at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* 337, 61–64. <https://doi.org/10.1038/337061a0>
- Zachos, J.C., Dickens, G.R., Zeebe, R.E., 2008. An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. *Nature* 451, 279–283. <https://doi.org/10.1038/nature06588>
- Zeebe, R.E., 2012. LOSCAR: Long-term Ocean-atmosphere-Sediment CARbon cycle Reservoir Model v2.0.4. *Geosci. Model Dev.* 5, 149–166. <https://doi.org/10.5194/gmd-5-149-2012>
- Zeebe, R.E., Wolf-Gladrow, D., 2001. CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes.
- Zeebe, R.E., Zachos, J.C., 2013. Long-term legacy of massive carbon input to the Earth system: Anthropocene versus Eocene. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 371, 20120006. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0006>
- Zhang, Z., Wang, J., 2022. A modified surface kinetic model for calcium and strontium isotope fractionation during calcite precipitation.
- Zhu, P., Macdougall, J.D., 1998. Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1691–1698. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00110-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00110-0)

Chapitre II

Matériels et méthodes

Ce chapitre introduit les différentes techniques de préparation d'échantillons et d'analyse employées afin d'appréhender les questions scientifiques de ce projet. L'acquisition des données a été réalisée sur une série d'échantillons de foraminifères planctoniques et benthiques du pacifique équatorial (Site : ODP «Ocean Drilling Program» Leg 198 sites 1209C et 1209A). Après l'opération du picking des foraminifères sous la loupe binoculaire, plusieurs étapes de préparation et de purification chimique ont été réalisées afin d'extraire les éléments d'intérêt. Les mesures des données isotopiques ont été effectuées ; pour les analyses du calcium, cela a été fait par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS, Triton Plus) et pour les analyses du soufre, c'est la spectrométrie de masse à source plasma (MC-ICPMS, Neptune Plus) qui a été utilisée. Toutes les mesures ont été effectuées au sein du CRPG. À cela s'ajoutent également les concentrations en sulfate, en calcium et en éléments traces. Les mesures des différentes concentrations ont été réalisées par chromatographie ionique DX500 Dionex pour les concentrations en sulfate et à l'aide d'un spectromètre ICPMS à simple quadripôle Thermo Xserie II couplé avec l'autosampler Cetac ASX-110 pour les concentrations en Ca et en éléments traces. Finalement, des mesures isotopiques du carbone et d'oxygène pour les différents échantillons planctoniques ont été réalisées au Service de spectrométrie de masse isotopique (SSMIM) au sein du Muséum national d'Histoire naturelle à Paris à l'aide spectromètre de masse isotopique (Delta V Advantage Thermofischer Scientific) directement couplé au dispositif de préparation des carbonates Kiel-IV.

II.1. Site d'étude

Les enregistrements géochimiques générés durant ce projet proviennent des sites ODP 1209C et 1209A (Leg 198), situés au niveau du plateau océanique de Shatsky Rise dans le Pacifique équatorial (Figure 24.a). Le plateau de Shatsky Rise est un plateau océanique basaltique (Nakanishi, Sager et Klaus 1999) situé près de l'équateur au Crétacé inférieur. Il s'est déplacé progressivement vers le nord au cours du Crétacé supérieur (à ~13–15°N, Figure 24.a) en s'éloignant ainsi de la zone de divergence équatoriale à forte productivité (Bralower et al., 2002).

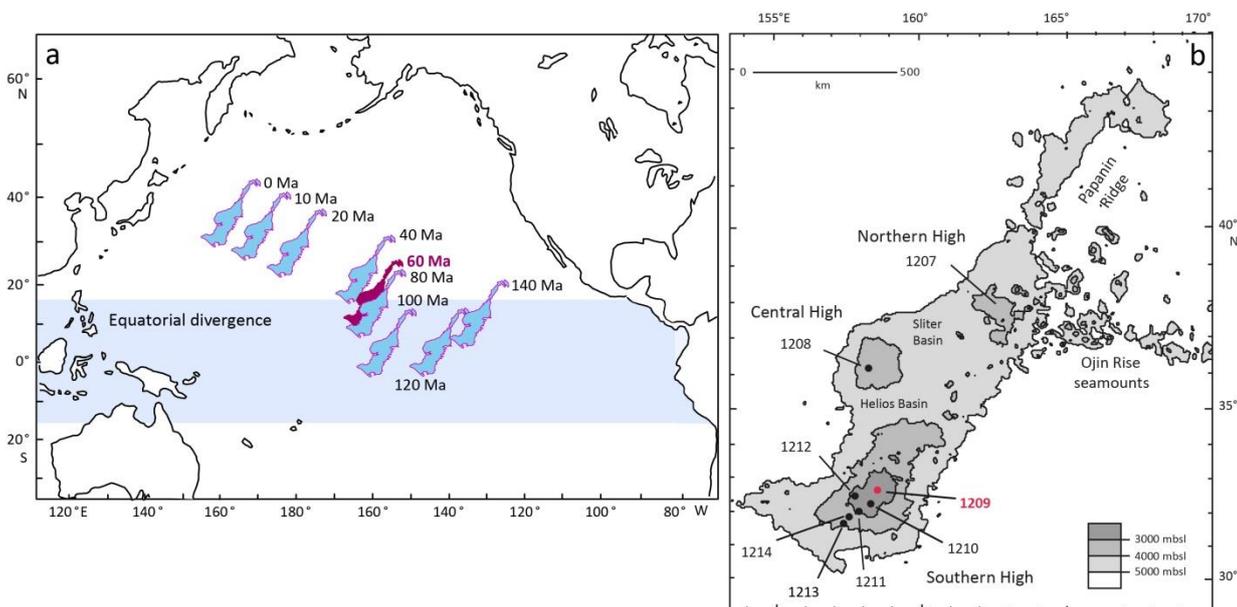


Figure 24 : Paléocarte illustrant l'emplacement du forage 1209, Leg 198, Shatsky Rise (modifiée de Bralower et al., 2002).

Le site 1209 se situe précisément au sud de Shatsky Rise Figure 24.b et se caractérise par une paléo-profondeur d'environ 2387 m (Bralower et al., 2006a) bien au-dessus de la CDD (calcite compensation depth) (Bralower et al., 2006a). Ainsi, ce site permettra d'enregistrer les fluctuations de la lysocline et de la CCD à travers la transition Crétacé-Paléogène dans le Pacifique équatorial.

L'un des objectifs principaux de ce site était de récupérer une section stratigraphique complète à travers la limite Crétacé-Paléogène. Comme le montre la Figure 25, la transition Crétacé -

Paléogène se caractérise par un changement de lithologie, avec des sédiments de couleur claire indiquant la présence des carbonates à la fin du Maastrichtien et des sédiments argileux de couleur marron foncé indiquant la quasi-absence des carbonates à la base du Paléocène.

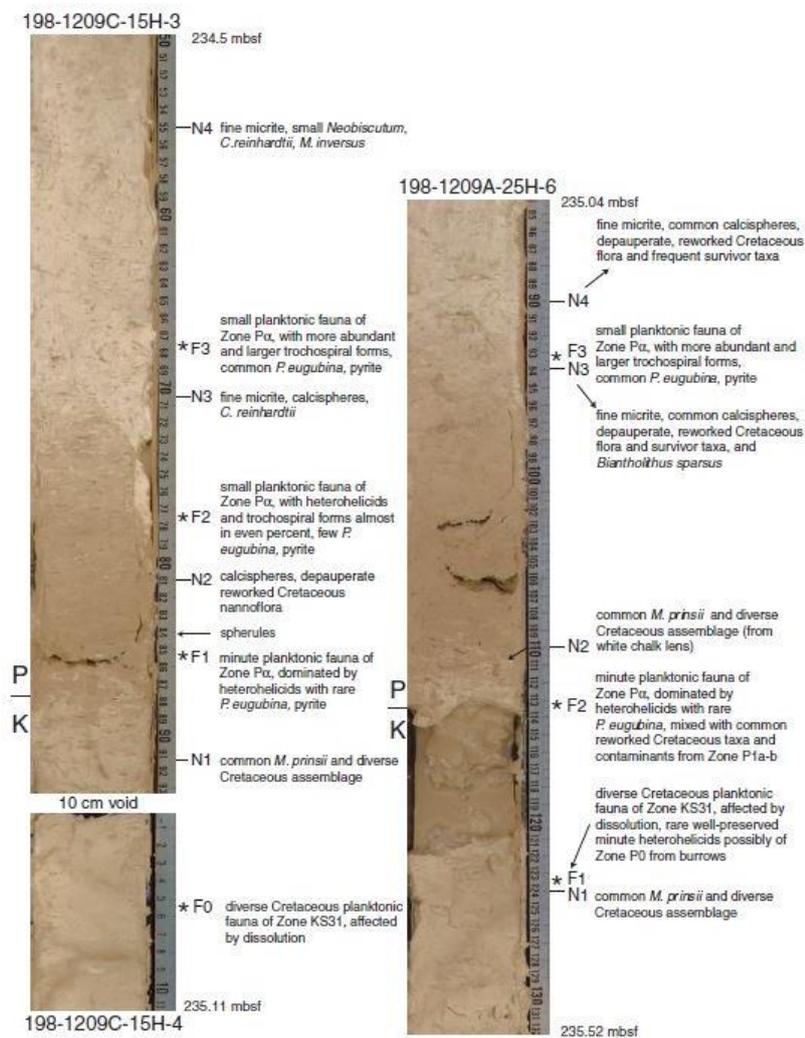


Figure 25 : Photos des forages ODP 1209C et 1209A illustrant l'emplacement respectif de la limite K-Pg ainsi que le changement de la lithologie à travers cette transition. La photo montre le passage d'un sédiment de couleur claire indiquant la présence des carbonates à la fin du Maastrichtien vers un sédiment argileux de couleur marron foncé indiquant le quasi-absence des carbonates à la base du Paléogène. L'échelle métrique à droite de chaque forage indique la profondeur de chaque carotte en cm (Bralower et al., 2002).

Le site ODP 1209 est l'un des sites profonds les plus étudiés de la limite K-Pg. La section du Maastrichtien supérieur de ce forage est caractérisée par une grande abondance et l'un des meilleurs états de préservation des foraminifères planctoniques pour la transition K-Pg, représentant ainsi des échantillons idéaux pour les études isotopiques. Ce site offre une occasion unique d'étudier en continu les perturbations de la fin du Maastrichtien et les

perturbations subséquentes à la limite K-Pg. Cependant, cette localisation (i.e. la région sud de Shatsky Rise) se caractérise par un événement de dissolution de carbonate local identifié par (Dameron et al., 2017a), ce qui complique à un certain degré notre compréhension des perturbations paléoenvironnementales de la fin du Maastrichtien et par conséquent, la limite K-Pg.

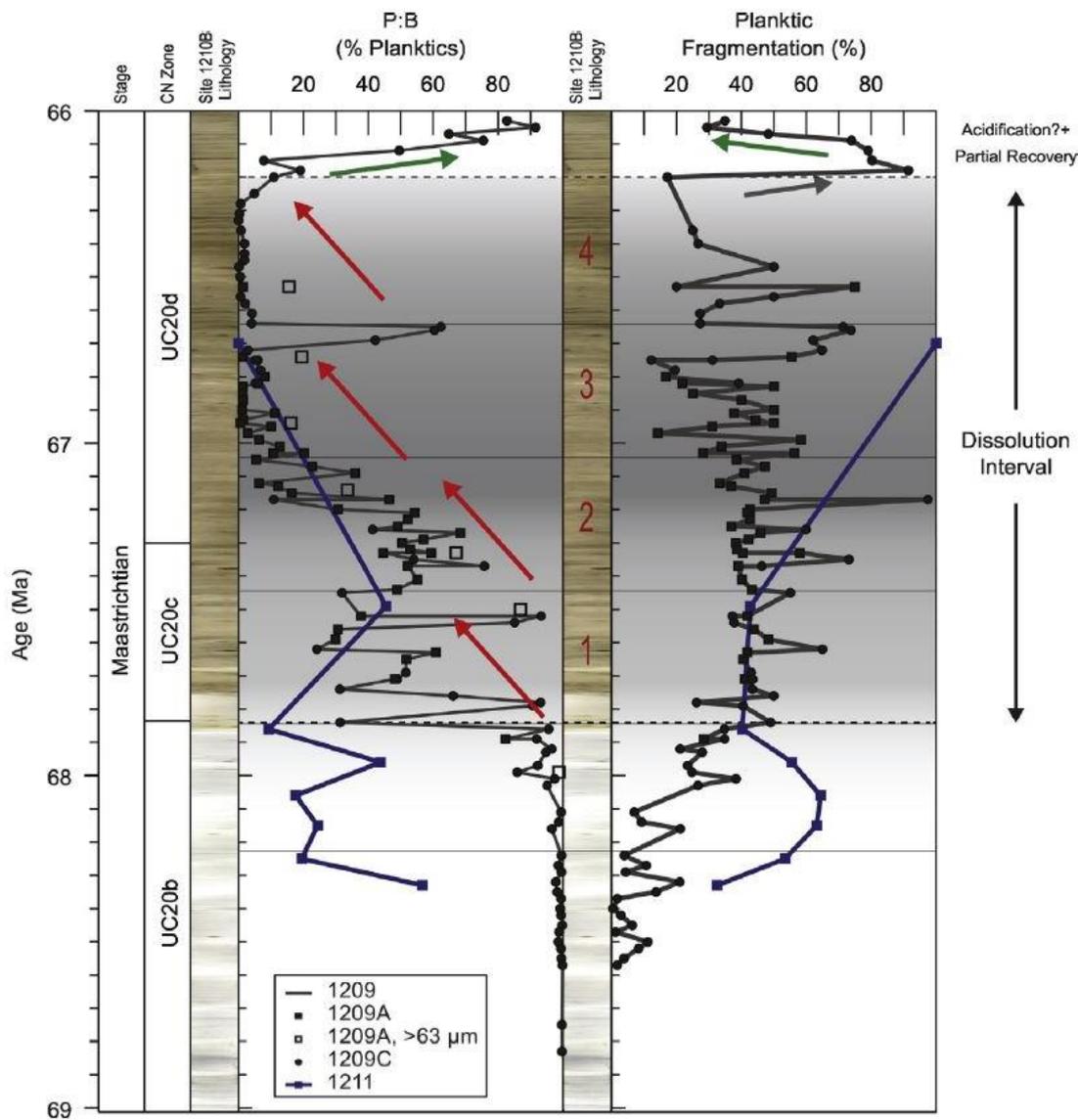


Figure 26 : Variations du rapport P:B (pourcentage relatif des foraminifères planctoniques par rapport au nombre total des foraminifères d'un échantillon donné) ainsi que le pourcentage de fragmentation des foraminifères planctoniques (calculé en se basant sur le nombre de coquilles de foraminifère planctoniques entières par opposition au nombre de coquilles fragmentées le tout par rapport au nombre total de coquilles d'un échantillon donné) des sites 1209 et 1211 (région sud de Shatsky Rise) avec des photos illustrant les changements de lithologie du forage 1201B (région sud de Shatsky Rise). Les flèches rouges montrent les principales phases de changements des rapports P:B. Les flèches vertes indiquent la phase de récupération de la préservation des carbonates et la flèche grise indique l'éventualité d'un évènement

d'acidification océanique. Finalement, les carrés gris représentent les intervalles d'excentricité (Dameron et al., 2017).

L'étendue de cet intervalle de dissolution est définie par (Dameron et al., 2017) à l'aide de l'indice de fragmentation des foraminifères planctoniques et le rapport des foraminifères planctoniques/foraminifères benthiques (P:B). Selon cette étude, l'intervalle de dissolution, au niveau du forage 1209C, s'étend entre ~246 à ~236 mbsf (mètres sous le plancher océanique), l'équivalent en âge des 2 derniers millions d'années de Maastrichtien (Figure 26). Cependant, les limites de cet intervalle peuvent être réduites davantage en se basant sur l'examen qualitatif de l'état de préservation des différents tests carbonatés par imagerie par microscope électronique à balayage (MEB). Un réexamen qualitatif de l'état de préservation des différents échantillons du Maastrichtien supérieur et du Danien basal ainsi que de la composition des assemblages des foraminifères planctoniques de la section 1209C_16H_1W à la section 1209C_15H_1W (de ~242 à ~231 mbsf) ont été réalisés. Par ailleurs, cela nous a permis de redéfinir d'une manière plus précise des niveaux stratigraphiques où la dissolution des carbonates est la plus sévère. Ces nouvelles observations biostratigraphiques qualitatives sont détaillées dans la suite de ce chapitre et dans le chapitre III.

II.2. Partie micropaléontologique et préparation des échantillons

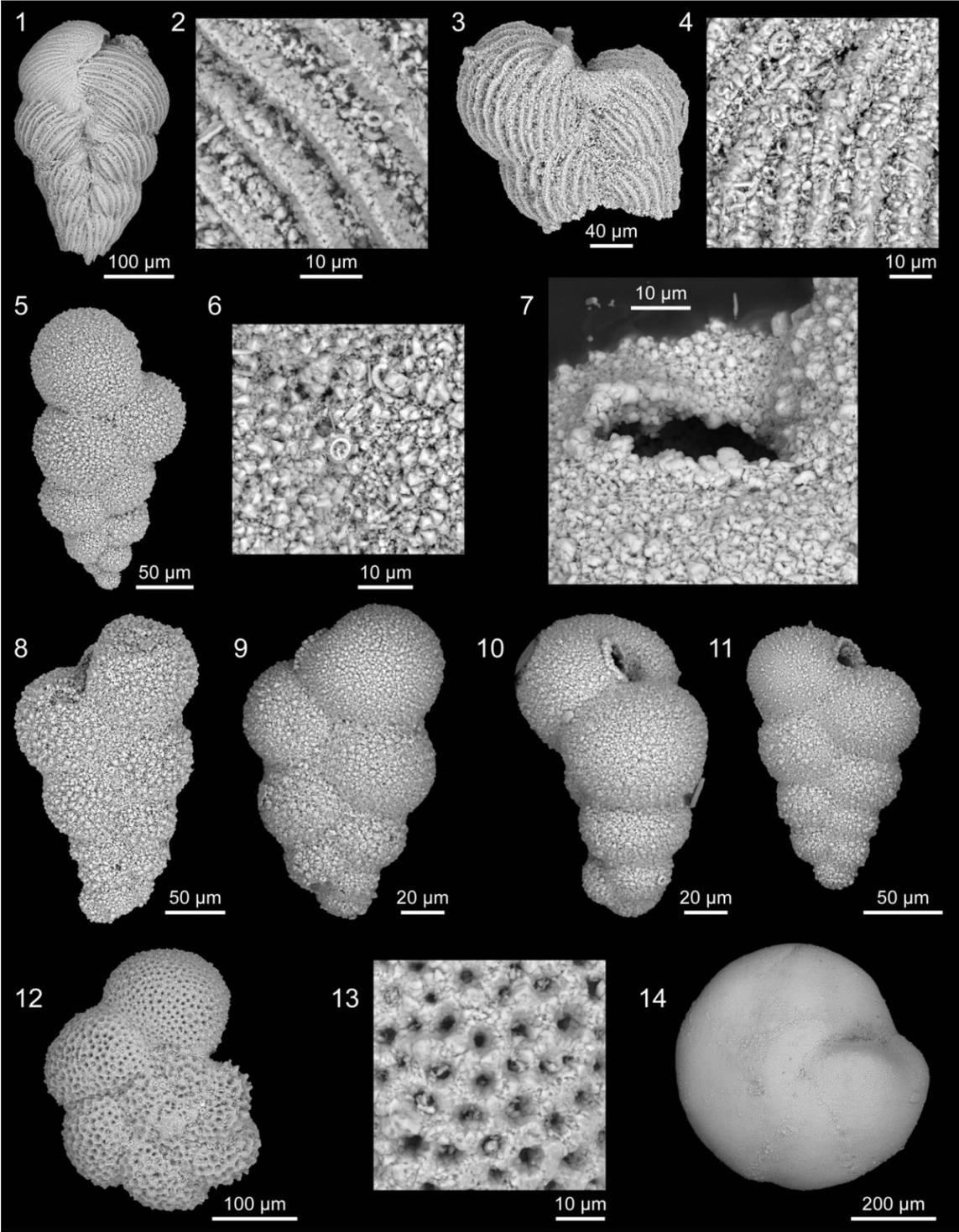
II.2.1. Sélection des différentes espèces de foraminifères planctoniques et benthiques

Pour le Maastrichtien supérieur (entre 249,73 et 239,73 mbsf), nous avons utilisé *Pseudoguembelina costulata* (fraction de taille 250-125 μm) pour reconstruire les enregistrements isotopiques du Ca et du S des eaux de surface. *P. costulata* a été décrit comme étant une espèce de couche de mélange, enregistrant ainsi les conditions environnementales des masses d'eaux proches de la surface (Abramovich and Keller, 2003). Pour l'intervalle entre 238,98 et 234,68 mbsf, les assemblages de foraminifères planctoniques sont caractérisés par une faible diversité et la taille du test est généralement petite. Pour cet intervalle, nous avons choisi l'espèce bisériée *Woodringina claytonensis* (fraction de taille 125-63 μm), qui occupe également des habitats proches de la surface (MacLeod, 1993). Par la suite, l'espèce de la couche de mélange *Chiloguembelina morsei* (MacLeod 1993) piquée dans une fraction de taille plus

grande (250-125 μm) a été utilisée jusqu'à 231,23 mbsf. Pour le Danien supérieur, la partie stratigraphique du forage entre 230,48 et 227,73 mbsf est marquée par une augmentation de l'abondance des taxons trochospiralés. Nous avons donc sélectionné l'espèce de couche de mélange *Praemurica inconstans* (fraction de taille 250-125 μm) (Lowery et al., 2021) mais une contribution mineure de *P. pseudoinconstans* est possible, car ces deux espèces peuvent être facilement confondues à la loupe binoculaire. Pour les foraminifères benthiques, nous avons utilisé exclusivement l'espèce infaunique peu profonde *Oridorsalis umbonatus* (fraction de taille >250 μm), qui vit près de l'interface eau/sédiment et est donc un bon indicateur des caractéristiques des masses d'eau profonde.

Pour les enregistrements isotopiques du carbone et de l'oxygène, nous avons utilisé les mêmes espèces de la couche de mélange (c'est-à-dire *Woodringina claytonensis*, *Chiloguembelina morsei* et *Praemurica inconstans*) autour de la transition K-Pg et du Danien basal (de 238,23 à 227,73 mbsf). Cependant, pour la base du Maastrichtien (de 249,73 à 242,24 mbsf), les échantillons ne contenaient pas assez de spécimens de *Pseudoguembelina costulata*. Par conséquent, une autre espèce du crétacé *Pseudoguembelina excolata* a été utilisée pour les mesures isotopiques du carbone et de l'oxygène.

Figure 27 : Imagerie MEB (Microscopie électronique à balayage) montrant les différentes espèces de foraminifères sélectionnés pour ce projet ainsi que leurs différents degrés de préservation. (1-2) Pseudoguembelina costulata (Cushman, 1938), échantillon 1209C-16H_2W_24-26. (3-4) zoom de P. costulata échantillon 1209C-15H-7W_48-50. Des images à plus fort grossissement montrent que les individus provenant de l'intervalle de dissolution du Maastrichtien supérieur (4) sont caractérisés par une recristallisation plus grossière que ceux provenant de l'intervalle de pré-dissolution. (3) montrent une texture rugueuse non lisse en raison de la présence de surcroissance à l'échelle submicroniques. (5-7) Woodringina claytonensis (Loeblich et Tappan 1957), échantillon 1209C-15H-7W_48-50, noter le même état de forte recristallisation et de mauvaise préservation de ce spécimen par rapport à P. costulata (3-4) provenant du même échantillon (intervalle de dissolution du Maastrichtien supérieur). (8) W. claytonensis fortement recristallisé, échantillon 1209C-16H-1W_74-76 (intervalle de dissolution du Maastrichtien supérieur). (9 -10) W. claytonensis, échantillon 1209C-15H-5W_123-125, intervalle de post-dissolution du Maastrichtien supérieur. (11) Chiloguembelina morsei (Kline 1943) présentant une préservation givrée, échantillon 1209C-15H_4W_74-75, intervalle de post-dissolution du Maastrichtien supérieur. (12-13) Praemurica inconstans (Subbotina 1953) présentant une préservation glaciaire, échantillon 1209C-14H_5W_48-50, Danien. (14) Oridorsalis umbonatus (Reuss, 1851), échantillon 1209C-15H_2W_8-10. À noter: l'intervalle de dissolution mentionné ci-dessus fait référence au nouvel intervalle de dissolution définie durant cette étude (voir chapitre III pour plus de détails).



Le nombre de spécimens piqué par échantillon varie entre 250 et 400 individus pour la fraction de taille entre 125-250 μm . Pour la fraction de taille plus petite, entre 63-125 μm , environ 1200 spécimens ont été piqués par échantillons. Pour les foraminifères benthiques, 4 à 20 spécimens sont piqués par échantillons.

II.2.2. Protocole de lavage

Dans le but d'obtenir une reconstruction paléoenvironnementale fiable, les coquilles des foraminifères ont été nettoyées afin d'éliminer les différentes phases de contamination en suivant le protocole de nettoyage élaboré par (Boyle, 1981) modifié par (Rennie et al., 2018). Ce protocole consiste en quatre phases :

(1) Élimination des argiles : la première étape consiste en trois rinçages à l'eau MilliQ, puis deux rinçages au méthanol et un rinçage final à l'eau MilliQ. Les échantillons sont passés aux ultrasons pendant 15 secondes entre chaque rinçage afin de stimuler la suspension des argiles.

(2) Nettoyage réducteur : le but de cette étape est d'éliminer les oxydes ferromagnésiens (Lea and Boyle, 1991). Dans ce but, un réactif est préparé par l'addition de 500 μL d'hydroxyde d'hydrazine à 2 mL d'acide citrique et NH_4^+ . 100 μL de la solution finale sont ajoutées à chaque échantillon et le mélange est chauffé dans un bain-marie à 80°C pendant 45 minutes. Durant cette phase, chaque échantillon est sujet à des agitations répétées par ultrasons. Après cela, les échantillons sont lavés trois fois avec de l'eau MilliQ à température ambiante, puis deux fois à l'eau MilliQ chaude (80°C) et encore une fois à l'eau MilliQ à température ambiante.

(3) Nettoyage oxydatif : le but de cette étape d'éliminer la matière organique (Lea et al. 1993). Dans ce but, un réactif est préparé par l'addition de 250 μL de peroxyde d'hydrogène dans 10 mL de 0,1M NaOH. Ensuite, 250 μL de cette solution sont ajoutées à chaque échantillon. Les échantillons sont placés deux fois dans un bain-marie chaud pendant 5 min et avec un passage à l'ultrason chaque 2,5 min. Finalement, les échantillons sont rincés trois fois avec de l'eau MilliQ afin d'arrêter la réaction.

(4) Attaque à l'acide faible : pendant cette étape, 250 μL de 0,001 M de HCL ultra pure sont ajoutés à chaque échantillon, suivi par deux rinçages à l'eau MilliQ. Chaque rinçage inclut un passage de 10 à 15 secondes à l'ultrason. Cette étape permet de dissoudre les carbonates secondaires.

(5) Dissolution: après le processus du lavage, chaque échantillon est finalement dissous dans 500 µL de 0.2 M de HCL ultra pur.

Après dissolution, chaque échantillon est divisé en trois aliquotes dont deux aliquotes de volume égal d'environ 20 µL. La première aliquote de 20 µL est analysée par chromatographie ionique afin de mesurer les concentrations en sulfates des CAS (Carbonates Associated sulfate). La deuxième aliquote de 20 µL est utilisée afin de déterminer les concentrations en éléments trace et en Ca à l'aide de X-Series II. La dernière aliquote est utilisée pour les mesures isotopiques à la fois pour du soufre par MC-ICPMS Neptune plus et pour le Ca à l'aide du Triton.

II.3. Modèle d'âge

Le modèle d'âge appliqué dans cette étude est basé sur la biostratigraphie des foraminifères planctoniques et des nannofossiles calcaires des sites ODP 1209A et 1209C (Dameron et al., 2017a; Petrizzo et al., 2006; Premoli Silva et al., 2005). L'âge absolu des bio-événements de foraminifères planctoniques a été estimé sur la base de la polarité géomagnétique et la calibration astronomique des différentes zonations biostratigraphiques des foraminifères planctoniques de Crétacé et du cénozoïque.(Coccioni and Silva, 2015; Wade et al., 2011). Les âges numériques des bio-événements du Paléocènes par rapport à ceux de Wade et al. 2011 ont été mis à jour selon la dernière calibration numérique de la limite K-Pg à 66 Ma (Gale et al., 2020). Sur la base des âges connus des différents bio-événements et de la profondeur moyenne à laquelle chaque événement se produit, un taux de sédimentation constant a été supposé afin d'obtenir un âge relatif pour chaque échantillon.

Table 1: Le modèle d'âge de cette étude

Bioevents	Site	Depth (rmcd)	Age (Ma)	Age references	Bioevent references
<i>FO Morozovella angulata</i>	198_1209A	250.25	62.04	Wade et al. 2011 +1.04 Ma	Petrizzo et al. 2004
<i>FO Praemurica uncinata</i>	198_1209A	254.495	62.44	Wade et al. 2011 +1.04 Ma	Petrizzo et al. 2004
<i>FO Praemurica inconstans</i>	198_1209A	257.74	63.94	Wade et al. 2011 +1.04 Ma	Petrizzo et al. 2004
<i>LO Parvularugoglobigerina eugubina</i>	198_1209C	261.12	65.84	Wade et al. 2011 +1.04 Ma	Premolisilva et al. 2004
<i>FO Parvularugoglobigerina eugubina</i>	198_1209C	261.54	66.01	Wade et al. 2011 +1.04 Ma	Premolisilva et al. 2005
<i>LO Gansserina gansseri</i>	198_1209C	266.05	66.53	Coccionia et Premoli Silva. 2015	Dameron et al. 2017
<i>FO A. mayaroensis</i>	198_1209C	298.135	69.33	Coccionia et Premoli Silva. 2015	Dameron et al. 2017

II.4. Mesures isotopiques du calcium par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS):

II.4.1. Principes généraux

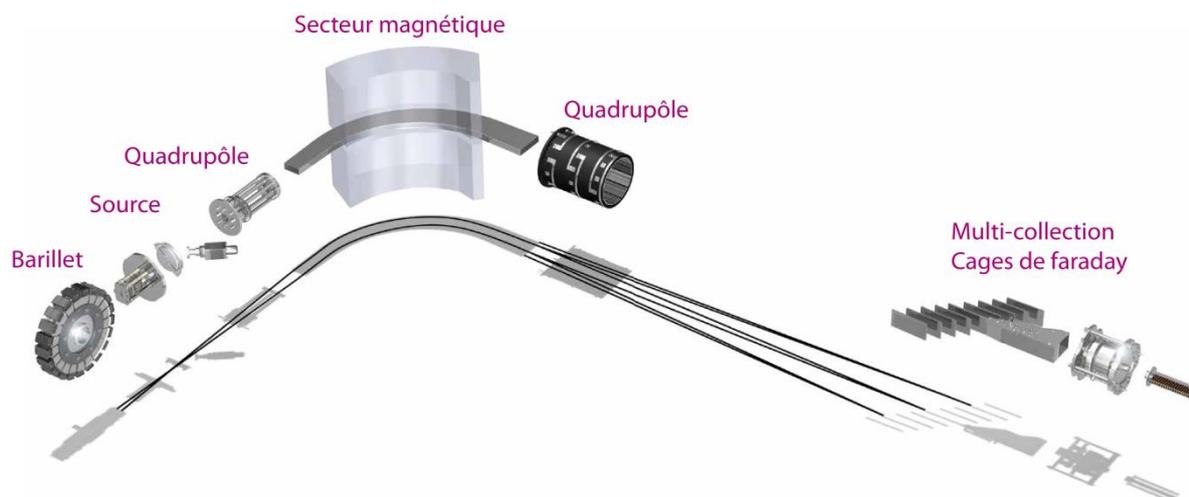


Figure 28 : Illustration du spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS- Triton) modifié de www.thermofisher.com.

Jusqu'à présent, la plupart des analyses des isotopes du calcium par spectrométrie de masse ont été effectuées en utilisant la spectrométrie de masse à ionisation thermique (TIMS) dans laquelle les atomes de calcium sont thermo-ionisés par contact avec un filament métallique porté à haute température (par exemple, Russell et al. 1978, Skulan et al. 1997, Heuser et al. 2002, Amini et al. 2009, Lehn et al. 2013). L'utilisation du TIMS est souvent préférée aux MC-ICPMS en raison de la présence d'un important faisceau d' ^{40}Ar qui en pratique empêche la mesure du principal isotope du Ca (^{40}Ca). Comme on peut le voir dans la Figure 28, les TIMS se composent de trois composantes principales : **1**) la source d'ions **2**) l'analyseur de masse et le secteur magnétique, et **3**) un collecteur d'ions (cages de Faraday, multiplicateur d'électron). Les échantillons sont chargés sur des filaments métalliques réfractaires préalablement purifiés par dégazage et sont ensuite introduits dans la source sous forme de sel (chlorure, nitrate ou phosphate) de l'élément considéré. Selon l'élément à mesurer, un montage en filament simple, double ou triple peut être utilisé. Par la suite, l'ensemble du système est mis sous vide à environ 10^{-7} mbar.

Le faisceau d'ions est produit par thermo-ionisation grâce au chauffage du ou des filaments, puis celui-ci est accéléré dans un champ de potentiel (V) de 10 kV et focalisé par un système de lentilles électrostatiques avant d'être dirigé vers l'analyseur de masse. Lors du passage dans le champ magnétique de l'analyseur de masse, les ions adoptent une trajectoire courbe qui est fonction de leur rapport masse/charge selon la relation suivante:

$$\frac{m}{z} = \frac{R^2 B^2}{2V} \quad (II.1)$$

Avec:

m et z sont respectivement la masse et la charge de l'isotope, B est l'intensité du champ magnétique, R est le rayon de la courbure de la trajectoire et V est la tension d'accélération.

Les faisceaux d'ions sont finalement collectés séquentiellement (mono-collection) ou simultanément (multi-collection) par une ou plusieurs cages de Faraday ou par un multiplicateur d'électrons dans le cas d'un faible signal. Au niveau d'une cage de Faraday, l'arrivée des ions chargés positivement est compensée par l'apport des électrons, ce qui en retour génère un courant électrique proportionnel à l'intensité du faisceau incident. Les cages de Faraday sont associées par défaut à des amplificateurs de résistance $10^{11}\Omega$ permettant de convertir le signal en tension. Par conséquent, un signal de 1 V correspond à une intensité de 10^{-11} A, soit 62500 cps (coups par seconde). Après correction du bruit de fond électronique, ce signal électrique sert de base au calcul des rapports isotopiques.

II.4.2. La thermo-ionisation

La thermo-ionisation, également appelée ionisation de surface, est un processus par lequel des ions sont produits en soumettant un gaz à des températures élevées. En effet, la technique consiste à faire évaporer et ioniser positivement (par la perte d'un électron) un échantillon en contact avec un filament métallique chauffé par effet Joule. Ce phénomène est décrit par l'équation de Saha-Langmuir (équation II.2) qui permet d'estimer le rendement d'ionisation (le rapport de nombre d'ions positifs (n^+) par rapport au nombre d'atomes neutres (n^0)), en fonction de la température du filament (revue dans Baruzzini, 2017). Cette équation montre que le degré

d'ionisation de l'élément d'intérêt dépend principalement de la fonction de travail et de la température du filament ainsi que du potentiel de première ionisation de l'élément.

$$\frac{n^+}{n^0} \propto \exp\left[\frac{e(W-IP)}{kT}\right] \quad (II.2)$$

Avec le rapport n^+/n^0 traduisant le rapport entre les ions formés et les atomes qui quittent la surface du filament à un instant t , $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C, W est la fonction du travail de la surface ionisante (eV), k est la constante de Boltzmann $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K et T est la température du filament d'ionisation (en K).

Il est donc judicieux de choisir des filaments dont le métal est caractérisé par une fonction de travail et une température de fusion élevées afin d'optimiser le rendement d'ionisation. Généralement, des matériaux comme le rhénium, platine, tungstène et encore le tantale sont utilisés. Ces matériaux possèdent une fonction de travail élevée en plus du fait d'être réfractaires et chimiquement inertes (Table 2).

Table 2 : Caractéristiques des matériaux des filaments utilisés pour les analyses par thermo-ionisation (Kawano, 2006 dans Baruzzini, 2017).

Matériaux	Fonction de travail (eV)	Température de fusion (°K)
Platine(Pt)	5.61 ± 0.13	2041
Rhénium (Re)	5.37±0.10	3455
Tungstène (W)	5.15± 0.05	3695
Tantale (Ta)	4.96±0.22	3293

II.4.3. Montage filament

Selon l'élément à mesurer, un montage en filament simple ou multiple peut être employé. Pour le montage à filament simple, l'échantillon est chargé sur un filament dont le chauffage induit à la fois la vaporisation et l'ionisation de l'échantillon. Cependant, cette méthode n'est pas compatible avec les éléments à potentiel de première ionisation élevée comme le calcium, car la température d'ionisation est dans ce cas très supérieure à la température d'évaporation. L'échantillon sera donc évaporé entièrement avant que le filament atteigne la température

permettant l'ionisation. Dans ce cas de figure, l'utilisation d'un montage à filament multiple est plus adaptée. En effet, ce type de montage permet de contrôler indépendamment la température du filament (ou des filaments) d'ionisation et du filament d'évaporation. Dans notre cas d'étude, les analyses du calcium par TIMS ont été réalisées en utilisant un montage à double filament où un filament d'évaporation et un filament d'ionisation de rhénium sont positionnés face à face (Figure 29):

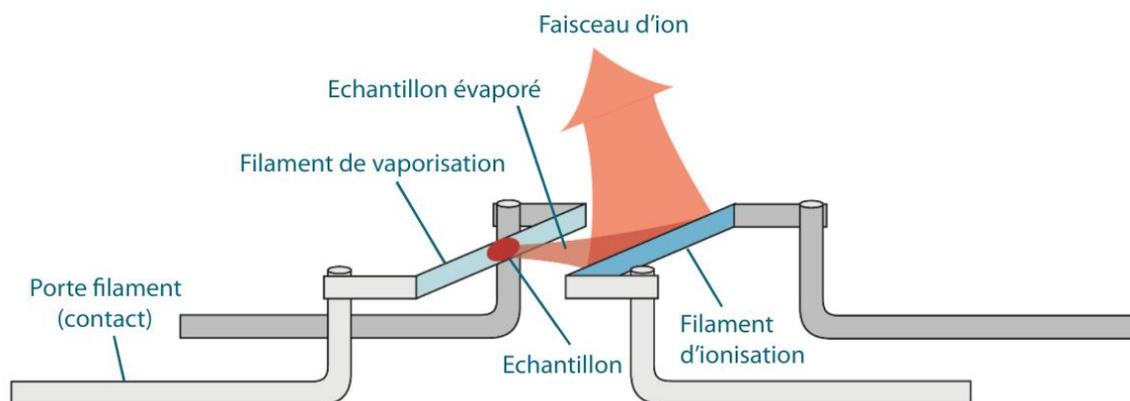


Figure 29 : Montage TIMS double filament utilisé pour analyser les éléments à potentiel de première ionisation élevée, modifié de www.nu-ins.com.

II.4.4. Notations et quantification d'incertitudes

II.4.4.1. Précision interne et statistique de comptage

La précision interne d'une analyse isotopique dépend en grande partie de la statistique de comptage (Holmden, 2005; Lehn et al., 2013). En effet, le nombre d'ions comptés par unité de temps suit une distribution de Poisson et l'erreurs de comptage associée est inversement proportionnelle à l'intensité du signal et à la durée de la mesure (John, 2012; Lehn et al., 2013). En pratique, l'analyse isotopique d'un échantillon donné se déroule en «N» cycles d'intégration. La précision interne ($SE = \text{standard error}$) associée à une analyse donnée caractérise la dispersion des cycles d'intégration. Par convention, la précision interne ($2 SE$) est calculée selon l'équation suivante :

$$2 SE = 2 \times \frac{SD}{\sqrt{N}} \quad (II.3)$$

Où SD (standard deviation) représente l'écart type calculé pour l'ensemble des cycles et N représente le nombre total de cycle.

L'équation II.3 montre que la précision interne est fonction de l'intensité du signal sur la durée de l'acquisition. Elle peut être améliorée en comptant plus d'ions au cours d'une session de mesure, soit en générant des faisceaux d'ions de plus forte intensité, soit en intégrant pendant une période plus longue. En théorie, la précision interne n'est donc limitée que par la quantité d'échantillons pouvant être déposée sur le filament. En pratique, la précision interne décroît en \sqrt{N} (équation II.3) et le gain en précision devient donc marginal après un certain nombre de cycles. La Figure 30 montre par exemple l'évolution temporelle de la précision interne en fonction de N pour une intensité de signal de ~ 5 V sur la masse ^{40}Ca (1 cycle \approx 1 minute d'acquisition). On peut constater qu'au-delà de 50 cycles, l'augmentation de la durée d'acquisition n'a que peu d'effet sur la précision interne. L'utilisation de faisceaux d'intensité plus élevée pourrait permettre un gain en précision, mais cette approche est contreproductive, car les faisceaux de forte intensité accélèrent le processus de vieillissement des cages, ce qui en retour dégrade la reproductibilité des mesures (Holmden, 2005). Afin d'éviter un vieillissement accéléré, nous avons donc limité l'intensité du signal à environ 5-6 V sur le ^{40}Ca . Ces conditions d'acquisition permettent d'atteindre une précision interne (2 SE) de l'ordre de 0.03 à 0.04 % pour une durée d'acquisition d'environ 1h.

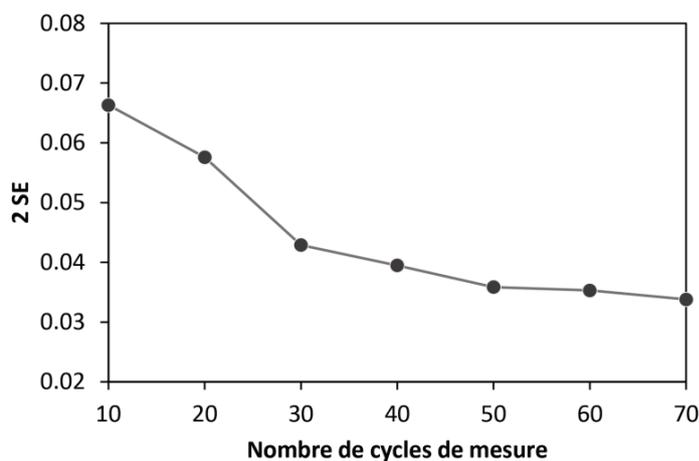


Figure 30 : Exemple de l'évolution temporelle de la précision interne (2 SE) en fonction du nombre des cycles lors d'une mesure d'un échantillon donné. Le temps d'intégration est de 1 seconde avec 50 intégrations par cycle. L'intensité du signal sur la masse ^{40}Ca est 5-6 V.

II.4.4.2. Précision externe ou reproductibilité

La précision externe quantifie le degré de reproductibilité (ou répétabilité) d'une mesure. Celle-ci est fortement dépendante de la précision interne tout en étant généralement plus importante que cette dernière. En effet, contrairement à la précision interne d'une analyse, la précision externe prend en compte d'autres sources d'erreur liées notamment à la calibration de l'instrument, à la géométrie du faisceau ou à la variabilité du fractionnement instrumental d'un échantillon à l'autre. Il est donc impossible de simplement assigner l'erreur interne comme incertitude sur la mesure. La précision externe est donc préférée comme estimation de l'incertitude sur la mesure d'un échantillon. Par convention, la précision externe (2 SD) est estimée par la dispersion des mesures d'un standard de référence (dans le cas présent le standard NIST SRM915a) dont l'analyse est répétée au cours de chaque session. Dans les conditions analytiques de cette étude, la précision externe est typiquement de $\pm 0.1 \text{ ‰}$ (Section II.4.6).

II.4.5. Fractionnement instrumental et technique de double spike (DS)

II.4.5.1. Fractionnement instrumental

Les mesures isotopiques du calcium par thermo-ionisation engendrent un fractionnement isotopique instrumental dépendant du temps. Ce fractionnement instrumental induit une déviation des rapports isotopiques mesurés de leurs valeurs originales et doit donc être corrigé pour obtenir le rapport "vrai" de l'échantillon. Dans la source du TIMS, ce fractionnement est engendré par l'évaporation préférentielle des isotopes légers lors de l'évaporation de l'échantillon et constitue donc un phénomène cinétique. À une température T donnée, les différents isotopes ont la même énergie thermique ($E_T = \frac{3K}{2T}$). Lors de l'évaporation, cette énergie thermique est convertie en énergie cinétique ($E_C = \frac{1}{2}MV^2$). À une température donnée, les différents isotopes possèdent donc la même énergie thermique, mais en raison de leur différence de masse, ils s'évaporent à différentes vitesses :

$$\left(\frac{3K}{2T}\right)_X = \frac{1}{2} M_1 V_1^2 = \frac{1}{2} M_2 V_2^2 = \frac{1}{2} M_3 V_3^2 = \dots \quad (\text{II. 4}) \quad (\text{Young et al., 2001}).$$

La vapeur produite est préférentiellement enrichie en isotopes légers par rapport au résidu de l'échantillon, et, au cours de l'évaporation, le résidu devient isotopiquement de plus en plus lourd par rapport à l'échantillon de départ (Albarède and Beard, 2004). La composition du résidu et de la vapeur évoluent au cours du temps selon le principe de la distillation de Rayleigh (équation II. 5, Eberhardt et al., 1964):

$$\text{pour } m_2 > m_1; \left(\frac{[m_2]}{[m_1]} \right)_t = \frac{1}{\alpha} \times \left(\frac{[m_2]}{[m_1]} \right)_0 \times \left(\frac{[m_2]_0}{[m_2]_t} \right)^{\alpha-1} \quad (II. 5)$$

Avec:

$([m_2]/[m_1])_0$: le rapport isotopique de l'échantillon à l'instant $t = 0$ (début de l'évaporation)
 $([m_2]/[m_1])_t$: le rapport isotopique dans la vapeur produite à l'instant t ; $[m_2]_0$ et $[m_2]_t$ sont les quantités de l'isotope de masse m_2 respectivement au début de l'évaporation et à l'instant t et finalement α correspond au facteur de fractionnement.

Ce comportement dépendant du temps du fractionnement instrumental empêche la détermination précise du véritable rapport isotopique d'un échantillon, car l'évolution temporelle du fractionnement de masse ne peut être totalement contrôlée. Elle peut en revanche être précisément corrigée par des lois empiriques en faisant intervenir un deuxième rapport isotopique, invariant dans la nature, appelé rapport de normalisation. La principale loi utilisée depuis le début des années 80 est la loi dite "exponentielle" (Russell et al., 1978):

$$\frac{R_M}{R_C} = \left(\frac{S_M}{S_T} \right)^A \quad A = \frac{\ln(m_a/m_b)}{\ln(m_c/m_d)} \quad (II. 6)$$

Avec :

R : rapport d'intérêt de l'échantillon (ici $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$), **S** : le rapport de normalisation (ici $^{43}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$), **M**: le rapport isotopique mesuré, **C** : le rapport isotopique corrigé du fractionnement instrumental. **T** : la valeur de référence utilisée pour le rapport de correction. Il est à noter que contrairement aux mesures d'isotopes radiogéniques, le rapport de normalisation (**S_T**) doit être déterminé pour chaque échantillon afin de prendre en compte la variabilité isotopique naturelle du signal ainsi que celle du rapport spike/échantillon. Ceci est effectué à l'aide d'une boucle de calcul itérative (Heuser et al., 2002). Finalement, **m_a**, **m_b**, **m_c** et **m_d** représentent les masses des différents isotopes.

II.4.5.2. Techniques du double spike (DS)

La procédure de double spike est une technique de correction du fractionnement instrumental qui consiste à ajouter un traceur isotopique constitué de deux isotopes artificiellement enrichis à l'échantillon (Dodson, 1970). Cette technique est utilisée lorsqu'aucun rapport de référence naturel ne peut être supposé pour corriger du fractionnement instrumental et elle nécessite que l'élément d'intérêt possède au moins quatre isotopes stables non radiogéniques. Dans le cas du Ca, on notera que le ^{40}Ca peut être produit par décroissance du ^{40}K . Néanmoins, la composante radiogénique du calcium ($\epsilon^{40}\text{Ca}$) des carbonates marins est mineure et ne montre pas de variabilité significative au cours de temps géologiques (Caro et al 2010, Davenport et al 2022). Le ^{40}Ca est donc traité comme un isotope stable non-radiogénique dans les calculs de correction du fractionnement instrumental.

Le principe général de la technique du double spike est résumé dans la Figure 31. À partir de la connaissance de la composition isotopique de la solution du double spike, il est possible d'estimer l'amplitude du fractionnement instrumental (β) ce qui permet en retour de corriger le rapport isotopique d'intérêt et d'obtenir la composition "vraie" de l'échantillon corrigée du fractionnement de masse instrumental. Dans notre cas de figure, le rapport de référence est le $^{43}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ et le rapport d'intérêt est le $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$. Afin de calculer la composition de l'échantillon naturel (N) à partir de la composition du mélange spike-échantillon (M), le fractionnement instrumental est corrigé en utilisant la loi exponentielle (équation II.6) en comparant le rapport mesuré $^{43}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ du mélange à celui du double spike pur. Ce facteur de fractionnement est ensuite appliqué au rapport d'intérêt ($^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$) afin d'obtenir le vrai rapport de l'échantillon.

En pratique, le rapport $^{42}\text{Ca}/^{43}\text{Ca}$ "vrai" (S_T) n'est pas rigoureusement identique au rapport du spike, car l'échantillon contribue également au mélange (typiquement à hauteur de 10 % sur les isotopes spikés). Il est donc nécessaire de procéder à une correction par itération (Heuser et al., 2002) afin de déterminer pour chaque échantillon la valeur du rapport de correction, le rapport spike/échantillon et le rapport d'intérêt (R_c).

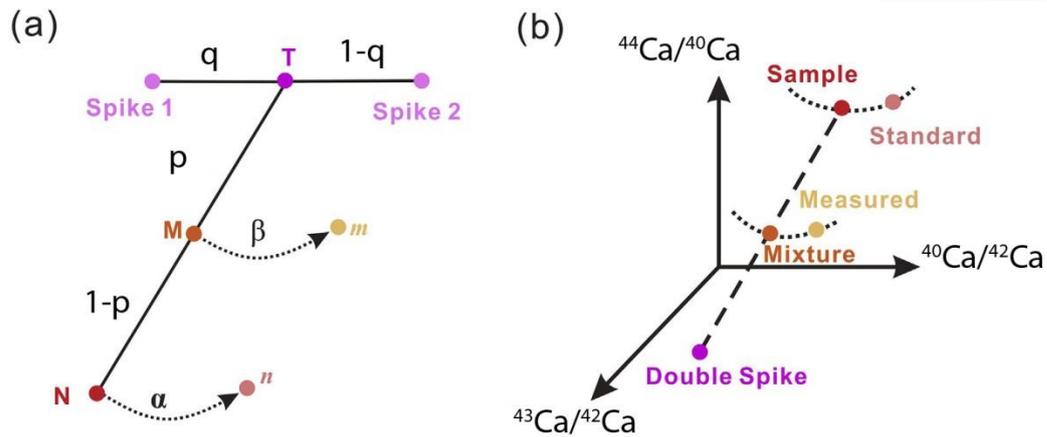


Figure 31 : **(a)** Schéma explicatif théorique de la technique du double spike. Les mono spike ^{42}Ca et ^{43}Ca sont mélangés dans des proportions q et $1-q$ pour obtenir la solution du double spike avec un rapport $^{43}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ connu (T). Le double spike est ensuite mélangé avec le standard ou l'échantillon (N) pour donner le mélange (M). Le mélange (M) est constitué d'une proportion p (en mole) de double spike et $1-p$ d'échantillons ou standard (N). Le mélange (M) fractionne avec un facteur de fractionnement β pour produire la nouvelle composition (m) qui est mesuré par la TIMS. Le facteur α représente le fractionnement de masse qui se produit dans la nature. En se servant des valeurs connues de T , m et n les facteurs inconnus M , N , β et α sont alors déterminés. **(b)** Illustration tridimensionnelle de la composition isotopique en Ca du spike, de l'échantillon et du mélange spike - échantillon. L'échantillon, le double spike et le mélange spike - échantillon devraient se trouver sur une ligne de mélange idéale s'il n'y a pas de fractionnement. En fait, le "point mesuré" en d'autres termes le rapport isotopique mesuré s'écartera de la ligne de mélange en raison du fractionnement instrumental. Adapté de (Liu et al., 2020).

La composition du double spike et les rapports dans lesquels le double spike et l'échantillon sont mélangés contrôlent en grande partie la précision de la technique (ex Rudge et al., 2009). En pratique, il est préférable de choisir des isotopes de faible abondance pour le double spike, car cela permet de minimiser la contribution du spike sur les isotopes du rapport d'intérêt. Le double spike utilisé pour nos mesures a été préparé à partir de deux solutions de carbonates isotopiquement enrichies en ^{42}Ca et ^{43}Ca (Oak Ridge National Laboratory) dont la composition isotopique et la concentration ont été préalablement calibrées. Le choix d'un double spike ^{43}Ca - ^{42}Ca par opposition à d'autres isotopes mineurs du Ca (^{46}Ca , ^{48}Ca) a été fait afin de réduire la dispersion de masse relative aux mesures en multi-collection, ce qui permet en retour d'obtenir une meilleure reproductibilité (Holmden, 2005). Le mélange final spike-échantillon est ensuite effectué de telle sorte que les isotopes du rapport de référence (^{42}Ca et ^{43}Ca) proviennent majoritairement du double spike, tandis que les isotopes du rapport d'intérêt (^{40}Ca et ^{44}Ca) proviennent majoritairement (>90 %) de l'échantillon (Figure 32).

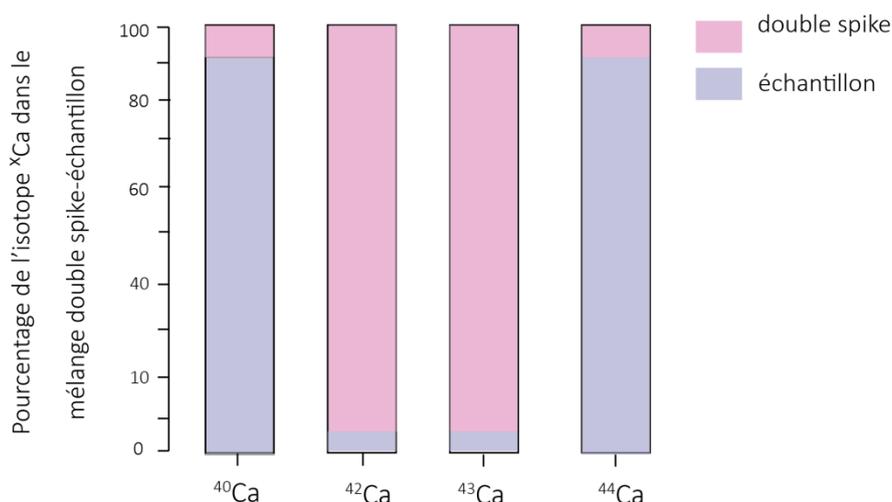


Figure 32 : Représentation schématique de la quantité des différents isotopes du Ca présent dans mélange double spike-échantillon. On notera que dans le mélange double spike-échantillon, les masses 42 et 43 proviennent principalement de la solution du double spike, et les masses 40 et 44 sont principalement issues de l'échantillon. Ce mélange permet de mesurer le fractionnement instrumental à partir du rapport $^{42}\text{Ca}/^{43}\text{Ca}$, permettant ainsi la correction du rapport $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ naturel de l'échantillon.

Enfin, l'ajout de spike est réalisé afin d'obtenir un mélange spike/échantillon identique d'un échantillon à l'autre. Afin de déterminer le rapport spike/échantillon optimal (permettant de minimiser l'erreur interne et la reproductibilité des mesures), différentes solutions spikées du standard NIST SRM 915a ont été testées, avec des rapports spike échantillons compris entre 0,008 et 0,9 $\mu\text{g}^{42}\text{Ca}/\mu\text{g}^{40}\text{Ca}$. Les résultats, résumés dans la Figure 33 a, montrent que la précision interne est relativement constante (2 SE \sim 0,05 ‰ pour un temps d'acquisition d'environ 1h) pour un rapport spike/standard supérieur à 0,1 $\mu\text{g}^{42}\text{Ca}/\mu\text{g}^{40}\text{Ca}$. En dessous de cette valeur, la précision interne diminue rapidement en raison des faibles intensités mesurées sur les isotopes mineurs (^{42}Ca et ^{43}Ca). Enfin, la Figure 33 b montre que pour des rapports de mélange supérieurs à 0,1 $\mu\text{g}^{42}\text{Ca}/\mu\text{g}^{40}\text{Ca}$, le $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ne présente aucune variation systématique en fonction du rapport spike/échantillon. Cette observation confirme la justesse de la composition isotopique du spike et indique que la correction est robuste sur une large gamme de rapport spike/standard. La justesse de la correction avec un rapport spike échantillon est testé avec des mesures d'eau de mer (OSIL) et donne une moyenne de $\delta^{44/40}\text{Ca} = 1,835 \pm 0,01$ ‰. Cette valeur est en accord avec les valeurs reportées pour l'eau de mer par les analyses par TIMS (ex. Lehn and Jacobson, 2015).

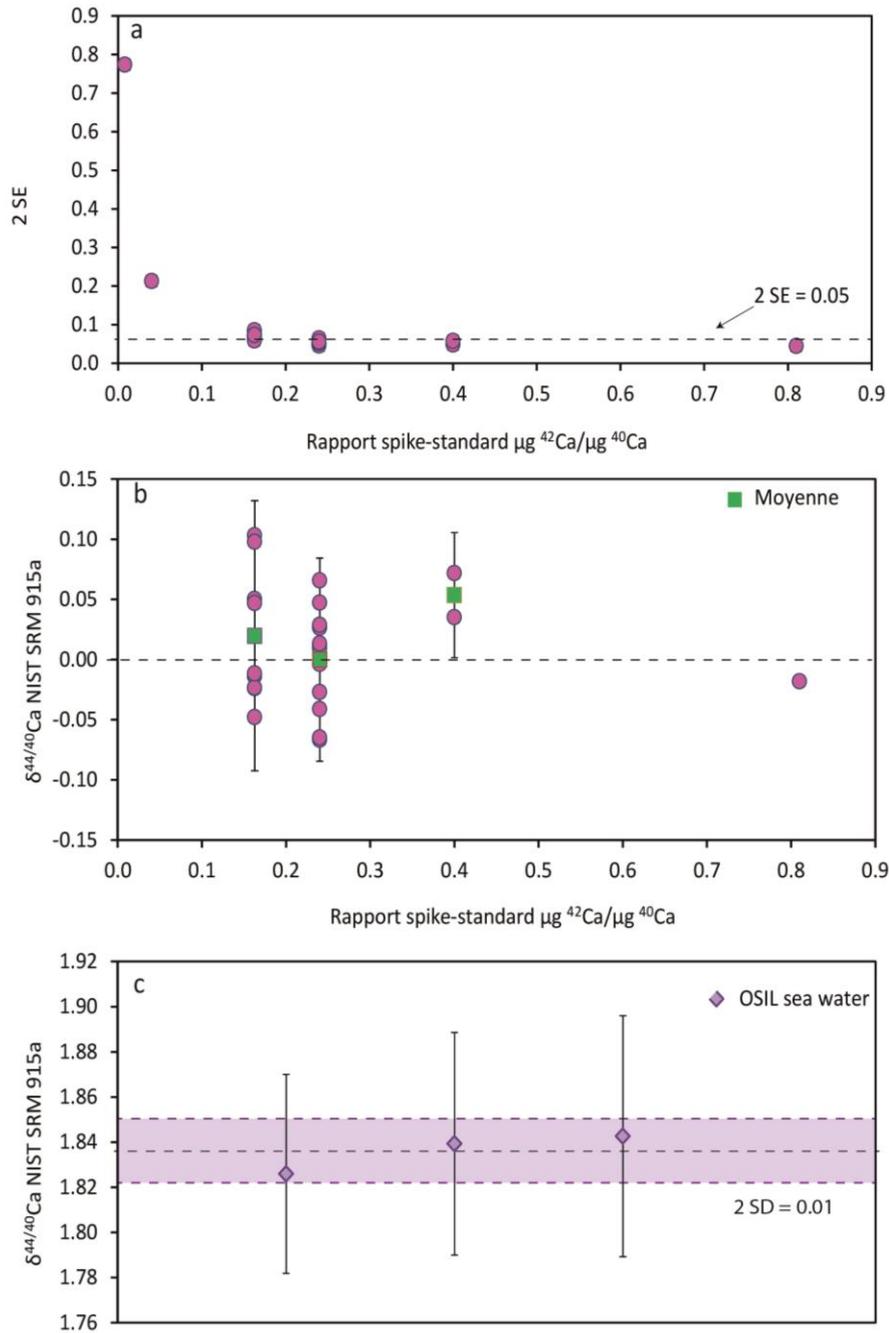


Figure 33 : **(a)** Évolution de la précision interne (2 SE) et **(b)** du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ en fonction du rapport spike-standard. Les valeurs de $\delta^{44/40}\text{Ca}$ sont montrées uniquement pour les rapports double spike/échantillon permettant d'obtenir un $2\text{ SE} = 0,05$. Les barres d'erreur sur la figure **(b)** représentent la reproductibilité externe (2 SD) de l'ensemble de mesures relatives à chaque rapport spike-échantillon. Les $\delta^{44/40}\text{Ca}$ sont normalisés par rapport à la moyenne du rapport spike - échantillon de $0,24\ \mu\text{g } ^{42}\text{Ca}/\mu\text{g } ^{40}\text{Ca}$ considéré que le rapport spike-échantillon optimale et choisi pour le calcul de la correction des rapports isotopiques générés lors de ce projet. **(c)** Justesse de la correction : mesures des eaux de mer OSIL ($n=3$) avec un rapport spike -échantillon de $0,24$.

II.4.6. Préparation des échantillons et protocole d'analyse par TIMS

Des aliquotes d'échantillon contenant entre 7 et 10 μg de Ca ont été mélangés avec une quantité appropriée de double spike ^{42}Ca - ^{43}Ca afin d'obtenir un rapport $^{42}\text{Ca}/^{40}\text{Ca} \sim 0.24 \mu\text{g}/\mu\text{g}$ pour le mélange. Les solutions sont par la suite équilibrées à 60°C sur une plaque chauffante pendant une nuit puis évaporés à 100°C . Pour les petits échantillons ne permettant pas d'obtenir un aliquote séparée pour analyse du calcium, les résidus de la séparation des sulfates par la résine AG50-X8 ont été récupérés afin d'effectuer les mesures isotopiques du calcium. Les résidus secs sont ensuite dissous en HNO_3 10 N pour être analysés par TIMS (Triton). Le dépôt de l'échantillon est effectué à l'aide d'une micro-seringue au centre d'un filament de Rhénium préalablement dégazé sous vide. Pour chaque échantillon, 1,4 μL de la solution (contenant entre 7 et 10 μg de Ca) sont chargés goutte à goutte sur le filament préalablement porté à 0,9 A. La température du filament est ensuite augmentée progressivement jusqu'à obtenir un résidu sec et l'apparition d'une coloration rougeâtre. Afin d'éviter une réhydratation du Ca due à l'humidité ambiante, le barillet contenant les échantillons est ensuite immédiatement inséré dans la source TIMS sous vide (pression d'environ 2.10^{-7} mbar).

Un protocole analytique entièrement automatisé a été développé, permettant l'analyse de 8 échantillons par jour. Dans un premier temps, le filament d'ionisation est porté à environ 3000 - 3500 mA à une vitesse de 300 mA/min. La chaleur produite par le filament d'ionisation est alors suffisante pour induire la vaporisation du Ca (probablement sous forme de Rhénate de calcium) sur le filament d'évaporation (Davenport et al., 2022). Le signal est par la suite centré et focalisé à plusieurs reprises jusqu'à l'obtention d'un signal stable de 5-6V sur le ^{40}Ca .

Durant l'acquisition, les faisceaux de ^{40}Ca , ^{42}Ca , ^{43}Ca et ^{44}Ca sont mesurés respectivement sur les cages L_2 , C, H_1 et H_3 (chacune connectée à un amplificateur $10^{11}\Omega$) permettant l'acquisition simultanée des rapports $^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$, $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ et $^{43}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$. Chaque mesure consiste en 7 blocs de 10 cycles avec un temps d'intégration d'environ 1 minute/cycle. Une baseline de 60 secondes est effectuée au début de chaque bloc. Le centrage des pics et la focalisation du faisceau sont effectués chaque deux blocs. Une rotation des amplificateurs est effectuée entre chaque bloc, permettant à tous les isotopes d'être mesurés sur le même amplificateur "virtuel" après un cycle de rotation complet. L'interférence isobare de ^{40}K sur ^{40}Ca a été contrôlée à l'aide de l'isotope ^{41}K et corrigée en utilisant le rapport $^{40}\text{K}/^{41}\text{K} = 1,7384 \times 10^{-3}$. Cependant, ces corrections sont toujours négligeables ($^{40}\text{K}/^{40}\text{Ca} < 0.7$ ppm). Enfin, le fractionnement instrumental est corrigé par

la méthode itérative de (Heuser et al., 2002) basé sur l'algorithme de Compston et Oversby (1969) pour l'analyse isotopique du plomb.

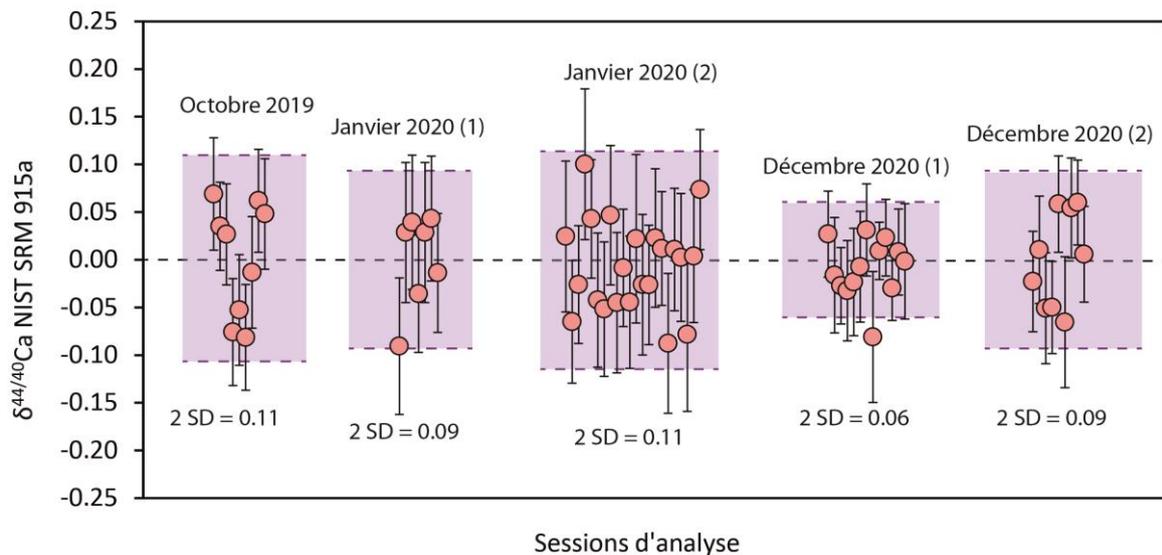


Figure 34 : Évolution de la reproductibilité externe (2 SD) de la totalité des standards NIST SRM 915a mesurés durant ce projet. La reproductibilité externe (2 SD) relative à chaque session présentée sur cette figure est calculée sur la totalité des standards de la session concernée. Les barres d'erreur présentées ici représentent la précision interne (2 SE) de chaque mesure.

La précision externe mesurée à l'aide des mesures répétées du standard NIST SMR 915a a été évaluée pour les 5 sessions d'analyse de cette étude. Elle est typiquement de 0.1 ‰ (2 SD.) (Figure 34). Finalement, des blancs de chimie ont été préparés avec chaque lot d'échantillons (généralement 7 à 10 échantillons par lot). Les blancs ont été spikés avec un monospike ^{42}Ca avant de passer sur colonne. Les blancs mesurés par dilution isotopique ont donné des valeurs comprises entre 20 et 30 ng, représentant moins de 0.5 % du Ca total.

II.5. Mesure du rapport isotopique du soufre par MC-ICPMS

Le protocole de mesure de la composition isotopique en soufre est basé sur le protocole de (Paris et al., 2013, 2014b). Les mesures sont effectuées à l'aide d'un spectromètre de masse à source plasma (MC-ICPMS, Neptune Plus, Thermo Scientific) couplé à un système de désolvatation Aridus II CETAC qui aide à minimiser les interférences isobariques avec l'O₂ (Paris et al., 2013). Cette technique a l'avantage de permettre de mesurer des petits échantillons caractérisés par des concentrations en sulfate d'environ 5 nmol par comparaison aux mesures traditionnelles par IRMS qui nécessitent des échantillons avec des concentrations en sulfate 3 ordres de grandeur au-dessus.

Pour l'analyse isotopique, après dissolution des échantillons, les concentrations en sulfate sont mesurées, le sulfate est extrait des échantillons puis analysé sur le Neptune.

II.5.1. Préparation des échantillons avant les mesures isotopiques

II.5.1.1. Préparation du standard interne sulfate/calcium

Le standard de carbonate interne est préparé à partir d'un carbonate inorganique dissous et de l'eau de mer (OSIL) purifiée. Un litre de standard de carbonate est préparé en dissolvant 2,688g de calcite et 1 mL d'eau de mer purifiée (contenant environ 2,7 mg SO₄²⁻). La reproductibilité externe sur le long terme de ce standard de carbonates est représentée dans la Figure 38 a.

II.5.1.2. Mesures des concentrations en sulfate par chromatographie ionique

Les concentrations en sulfate sont mesurées à l'aide d'un système de chromatographie ionique Metrohm ICS 300. Chaque aliquote contenant 20 µL de solution (soit de la solution mère ou du standard de carbonate interne ou du standard d'eau de mer (OSIL)) a été évaporée puis reprise dans 200 µL d'eau ultra-pure. L'instrument est calibré grâce à une gamme étalon allant de 0,25 à 5 mmol/L de SO₄²⁻. L'aire de chaque pic est directement proportionnelle à la concentration des sulfates.

La reproductibilité externe (en 1 SD) des différentes sessions est basée sur des mesures répétitives du standard de carbonate interne et du standard d'eau de mer (OSIL). Les répliquas

du standard du carbonate ont été préparés afin d'avoir une quantité de soufre proche de celle des échantillons, soit d'environ 2 à 3 nmol de soufre. Ainsi, pour ces gammes de concentration la reproductibilité externe (1 SD) varie de 10 à 180 ppm.

II.5.1.3. Extraction des CAS-S

L'étape de purification des sulfates est essentielle afin de s'affranchir aux interférences non spectrales, i.e. l'effet de matrice, et permettre ainsi d'obtenir des rapports isotopiques du soufre exact et précis par MC ICPMS.

Les sulfates sont purifiés par des techniques de séparation ionique à l'aide d'une résine échangeuse de cation ou une résine échangeuse d'anion. La principale différence entre ces deux types de résines réside principalement dans la quantité de soufre dans les blancs. En effet, contrairement à la résine échangeuse d'anion, la résine échangeuse de cation contient un groupement sulfonique. Ce groupement peut ajouter jusqu'à 0,3 nmol de sulfate par 20 µL de résine (Paris et al., 2013) et peut également ajouter du soufre sous forme de groupe sulfonyle non détectable par chromatographie ionique, compliquant ainsi la quantification du blanc du processus de séparation chimique. L'utilisation d'une résine anionique permet donc de réduire la quantité de soufre dans le blanc. La résine échangeuse d'anion permet d'éliminer la fraction cationique de l'échantillon spécifiquement le Ca^{2+} dont la présence peut engendrer la saturation des cages de Faraday lors de la mesure par MC ICPMS. Cette résine est également calibrée afin d'avoir une affinité plus importante pour le sulfate que pour le chlore ou le nitrate ce qui aide à s'assurer que malgré la présence du chlore ou le nitrate dans l'échantillon nous allons pouvoir retenir les sulfates.

Dans le cadre de ce projet, la purification des échantillons est réalisée à l'aide de la résine échangeuse d'anion AG1X8 (100-200 mesh ; Bio Rad). La capacité de cette résine est de l'ordre de ~0,2 meq/mL. Compte tenu de cette capacité et en supposant une concentration en sulfate d'environ 500 ppm, environ 50 µL de résine sont utilisés pour purifier 1 mg de calcite. Il est important de noter qu'il faut respecter la capacité de la résine afin d'éviter le fractionnement du sulfate lors du processus d'extraction (ex. Carmody et al., 1998).

En plus des échantillons, chaque série de colonnes (composé de 7 échantillons) contient un standard interne de carbonate et un standard d'eau de mer (OSIL) afin de surveiller la reproductibilité entre les différentes séries de colonnes et les différentes sessions de mesures.

Chaque série d'échantillons contenait également un échantillon de blanc issu du processus de lavage afin de vérifier le risque de contamination durant l'ensemble du processus de préparation.

Dans le détail, avant d'y introduire les échantillons, les colonnes sont lavées 2 fois avec 10 fois le volume de la colonne (CV) de HNO_3 (10%) puis avec 2 lavages avec 10 CV de HCl (33 %) ultra-pur. Les colonnes seront par la suite conditionnées avec 10 CV de HCl (0.5 N) ultra-pur. Les échantillons préalablement évaporés sont ensuite repris dans 1 CV d'eau ultra-pure et chargés dans les colonnes. Les échantillons sont par la suite lavés 5 fois avec 5 CV d'eau ultra-pure pour éliminer les cations de la colonne.

Pour les échantillons dont la concentration en sulfate n'est pas suffisamment importante pour permettre d'aliquoter séparément pour les mesures isotopiques du calcium, ont été traités différemment. À ce stade, les résidus de colonne de ces échantillons sont récupérés afin de mesurer ultérieurement la composition isotopique en calcium. Le même principe est également appliqué pour les différents blancs de chimie accompagnant les différentes séries de colonnes. Cela nous permet ainsi d'estimer le blanc globale du calcium le long du processus de préparation des échantillons (i.e. lavage des échantillons et purification des sulfates). Finalement, les sulfates sont élués à trois reprises avec 2 CV de HNO_3 ultra-pure (0,45 %). Le produit de l'élué est évaporé et réservé pour les analyses isotopiques du soufre.

II.5.2. Analyses isotopiques

II.5.2.1. Description du Neptune

Le MC-ICPMS (Multi-collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) Neptune Plus (Thermo Scientific) est un spectromètre de masse haute résolution à source plasma et à multicollection. Il se compose principalement de : **1)** une source d'ions, **2)** un analyseur de masse composé par le secteur électrostatique et le secteur magnétique, et **3)** la zone de collection des ions (neuf cages de Faraday et un multiplicateur d'électron), Figure 35.

Les échantillons liquides sont introduits sous forme de spray grâce à un nébuliseur et grâce au mélange avec un gaz vecteur (l'Argon). Le nébuliseur est lui-même inséré dans un Aridus II (Cetac). L'intérêt du couplage du MC ICPMS avec l'Aridus est expliqué dans la section II.5.2.2 de

ce chapitre. Au sein de l'Aridus les plus grosses gouttes du spray sont éliminées suite à leur passage dans une chambre de pulvérisation chauffée. Le spray déshydraté contenant des aérosols de sulfate est ensuite transporté jusqu'à la source du MC-ICPMS Neptune où les molécules de sulfate sont atomisées et les atomes de soufre ionisés.

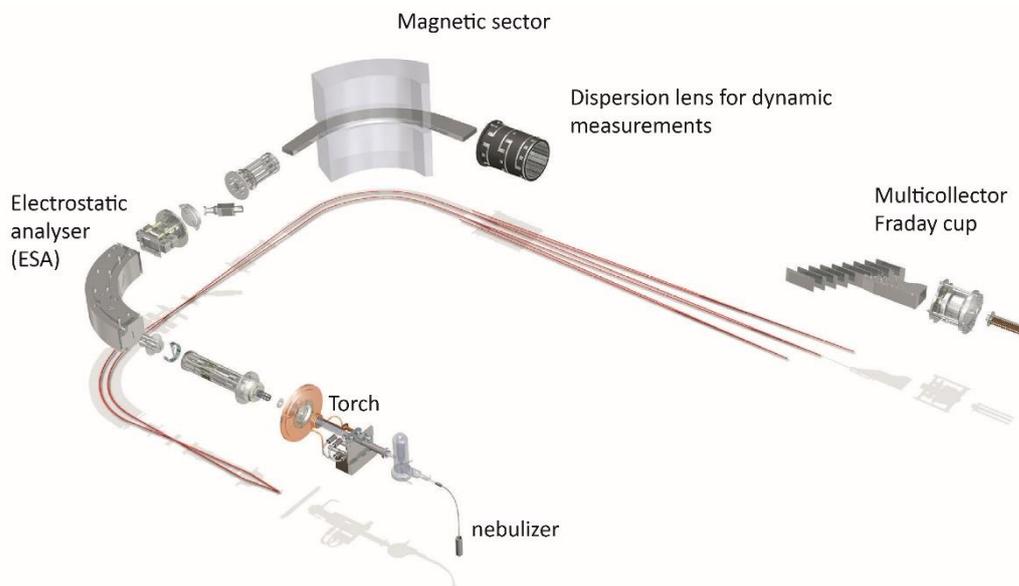


Figure 35: Illustration du spectromètre de masse à source plasma (MC-ICPMS Neptune) modifié de www.thermofisher.com.

La source est une torche à plasma d'Argon qui va permettre d'ioniser les échantillons sous forme d'ions positifs. L'ionisation du soufre a lieu, car son potentiel d'ionisation (10,4 eV) est inférieur à celui de l'Argon qui est de 15,8 eV. Les échantillons sont par la suite dirigés vers deux cônes percés, nommés respectivement « sampler » et « skimmer ». Les ions passent alors d'un environnement à pression atmosphérique vers un environnement sous vide.

Les ions positifs ainsi introduits dans le spectromètre de masse vont être accélérés grâce au voltage d'extraction appliqué au niveau de la lentille d'extraction en graphite (-2 kV) et le faisceau focalisé grâce à un système de lentilles ioniques. Ce faisceau d'ions va être focalisé deux fois de suite afin d'obtenir des données à haute résolution et accéléré le long de son parcours grâce au voltage d'accélération de -10 kV. Tout d'abord au niveau de l'analyseur, la dispersion des faisceaux s'effectue en fonction de l'énergie cinétique des ions sous l'action du secteur électrostatique. Cela permet donc de limiter la dispersion énergétique des ions. Par la suite, les ions sont séparés en fonction de leur rapport m/z grâce au secteur magnétique. Ce tri va

permettre de générer plusieurs faisceaux d'ions en fonction des différents isotopes de l'élément mesuré.

Ces différents faisceaux d'ions finissent par être dirigés vers le système de collection, qui est identique à celui du Triton, une fois passée la vanne analyseur (analyze gate). Ce système est composé de 9 cages de Faradays, et peut contenir aussi des multiplicateurs d'ions. Les cages de faradays vont dénombrer le nombre d'ions qui les atteignent en transformant ce signal en intensité grâce à une résistance amplificatrice de $10^{11} \Omega$. Il en résulte ainsi un signal en Volt pour chaque cage de faradays correspondant au signal d'un isotope donné, dans notre cas ^{32}S sur la cage centrale, ^{33}S sur la cage H₁ et ^{34}S sur la cage H₄. Cependant, l'utilisation d'un tel appareil augmente grandement le bruit de fond des mesures. Le multi collecteur permet ainsi de mesurer simultanément plusieurs isotopes d'un même élément bien que leurs concentrations soient très différentes. Cela permet d'améliorer grandement la précision des rapports isotopiques comparés à un spectromètre ne mesurant qu'un isotope à la fois.

Il est à noter que la cage de Faraday central est fixe, l'isotope mesuré sur cette cage dépendra des paramètres de l'analyseur et donc la trajectoire du faisceau dépendant du rapport m/z. Pour les autres cages, on peut les faire bouger sur un rail de part et d'autre de la cage centrale afin de les faire correspondre à l'endroit où arrive le faisceau de chaque isotope voulu. Le MC-ICPMS Neptune Plus utilisé au CRPG pour cette étude possède 9 cages de Faraday et nous n'avons pas utilisé de multiplicateur d'électron.

II.5.2.2. Interférences, résolution et intérêt de l'Aridus

Un autre problème récurrent est constitué par les interférences, elles peuvent être isobariques, polyatomiques ou doublement chargées. Une interférence est due à un atome ou un groupement d'atomes qui ont un rapport masse/charge très proche d'un isotope que l'on veut mesurer. Elle peut donc être analysée à la place de l'isotope voulu, ce qui fausse le résultat de l'analyse. Le ^{32}S (31,972071 amu) possède une interférence $^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$ (31,99886 amu), le ^{33}S en possède deux $^{32}\text{S}-\text{H}$ et $^{16}\text{O}-^{16}\text{O}-\text{H}$ et enfin le ^{34}S en possède une $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$.

Les développements récents de la technique de mesure des isotopes du soufre par MC ICPMS Neptune ont permis de s'affranchir à ces interférences en remplaçant le système d'introduction traditionnel (Stable Introduction System «SIS») par un Aridus avant l'introduction de

l'échantillon dans un plasma sec (Paris et al., 2013). Au sein de l'Aridus, l'échantillon introduit sous forme de spray est d'abord introduit dans une chambre, chauffée à 110°C, pour éliminer les plus grosses gouttes du spray. Celui-ci circule ensuite dans une membrane de désolvatation, chauffée à 160°C. Ce système d'introduction permet donc d'éliminer l'eau du plasma ce qui par conséquent élimine une partie importante de l'oxygène dans l'échantillon et réduit considérablement les interférences d'oxygène. La différence entre les deux systèmes d'introduction est illustrée dans la Figure 36.

Comme l'illustre la Figure 36, pour analyser les rapports des isotopes du soufre, il faut localiser la mesure en épaulement du plateau, où ces interférences, légèrement plus lourdes que les masses du soufre, sont absentes. Ainsi la masse de la cage centrale idéale pour mesurer les isotopes du S se trouve être aux alentours de la masse 31.95, comme illustrée par la zone grise de la Figure 36.

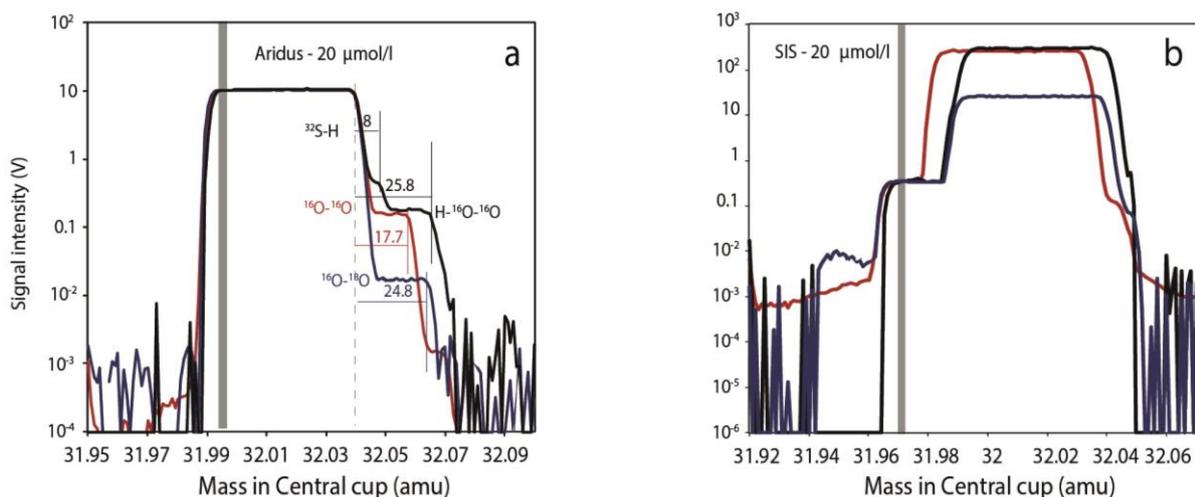


Figure 36 : Forme du pic des masses ^{32}S , ^{33}S et ^{34}S pour les deux systèmes d'introduction : (a) pour l'Aridus et (b) pour le système d'introduction classique. L'échelle de l'intensité du courant est logarithme. La ligne grise indique la masse mesurée dans la cage centrale. L'utilisation de l'Aridus sur la figure (a) permet clairement d'avoir un plateau sans interférences par comparaison au système d'introduction classique où on trouve des interférences importantes liées à la présence de l'oxygène.

De plus, pour réduire les problèmes liés aux interférences, le MC-ICPMS Neptune est équipé d'un jeu de fentes qui permet de réduire la largeur des faisceaux d'ions avant l'entrée dans l'ESA. Ce jeu de fentes permet ainsi d'améliorer la résolution de masse de la machine ($\Delta m/m$) (Weyer and Schwieters, 2003). La résolution peut ainsi être basse, moyenne ou haute avec des

fentes respectives de 250, 30 et 16 μm . En fonction de la différence du rapport m/z de l'isotope et de l'interférence la résolution est choisie, plus leur différence est faible plus la résolution doit être haute. Cela permet à la fin de choisir précisément la masse que l'on veut analyser. Pour choisir la masse précise, il est important de faire un scan sur une large échelle de masse et de voir comment le signal évolue en fonction de la masse.

II.5.2.3. Introduction des sulfates et les effets de matrice

Bien que l'utilisation d'une membrane de désolvatation minimise d'une façon drastique les interférences liées à la présence de l'oxygène, le passage par une membrane de désolvatation peu en effet conduire à une perte importante du soufre de l'échantillon. Les raisons et les facteurs derrière la perte du soufre induite par le processus de désolvatation reste toujours pas clairs (Albalat et al., 2016; Hanousek et al., 2016; Yu et al., 2017). Selon Yu et al., (2017), cette perte peut atteindre jusqu'à 99 %. Différentes études (Albalat et al., 2016; Hanousek et al., 2016; Paris et al., 2013; Yu et al., 2017) documentent que la complexation du sulfate avec un cation augmente l'efficacité de transmission du sulfate à travers le système de désolvatation permettant ainsi d'augmenter l'intensité du signal. Par ailleurs, différents cations tels que Na^+ (Albalat et al., 2016; Paris et al., 2013; Yu et al., 2017), Ag^+ (Krajko, 2016) ou encore NH_4^+ (Albalat et al., 2016) ont été utilisés. La différence de l'impact de ces différents cations sur l'intensité de signal ne reste toujours pas claire. Dans ce projet, nous avons choisi de suivre le protocole de (Paris et al., 2013) en complexant les sulfates avec le Na^+ .

L'effet de l'ajout du Na^+ sur l'intensité du signal est illustré dans la Figure 36. Pour les standards contenant très peu ou pas de sodium (i.e. $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ proche de zéro) le signal relatif est très faible. L'ajout du Na^+ permet donc d'améliorer l'efficacité de l'ionisation du soufre dans le plasma. La Figure 37 a, illustre comment la variation du rapport $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ et de la $[\text{Na}^+]$ influence les rapports isotopiques $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ mesurés. L'impact de variation du rapport $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ est plus important quand les concentrations en sulfate sont élevées. Deuxièmes, pour une même concentration en Na^+ (dans cet exemple la concentration en Na^+ est égale à 40 $\mu\text{mol/L}$, la ligne blanche en pointillé sur la Figure 37 a), le paramètre qui contrôle le plus la variation du rapport isotopique mesuré est la concentration en Na^+ tant que le rapport $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ est égale ou supérieur à 2. Au-dessous d'un rapport de 2, la variation du $\delta^{34}\text{S}$ devient importante. Cela est d'autant illustré dans la Figure 37 b qui montre un standard avec une concentration en Na^+ égale

à 40 $\mu\text{mol/L}$, une intensité relative de 1 est atteinte pour une concentration en SO_4^{2-} égale à 20 $\mu\text{mol/L}$ (Paris et al., 2013). À ce jour, il n'y a pas encore d'explications de la dépendance du potentiel d'ionisation de la concentration en cation, mais la dépendance de l'effet de matrice de la concentration du cation (en occurrence ici le Na^+) est bien documentée.

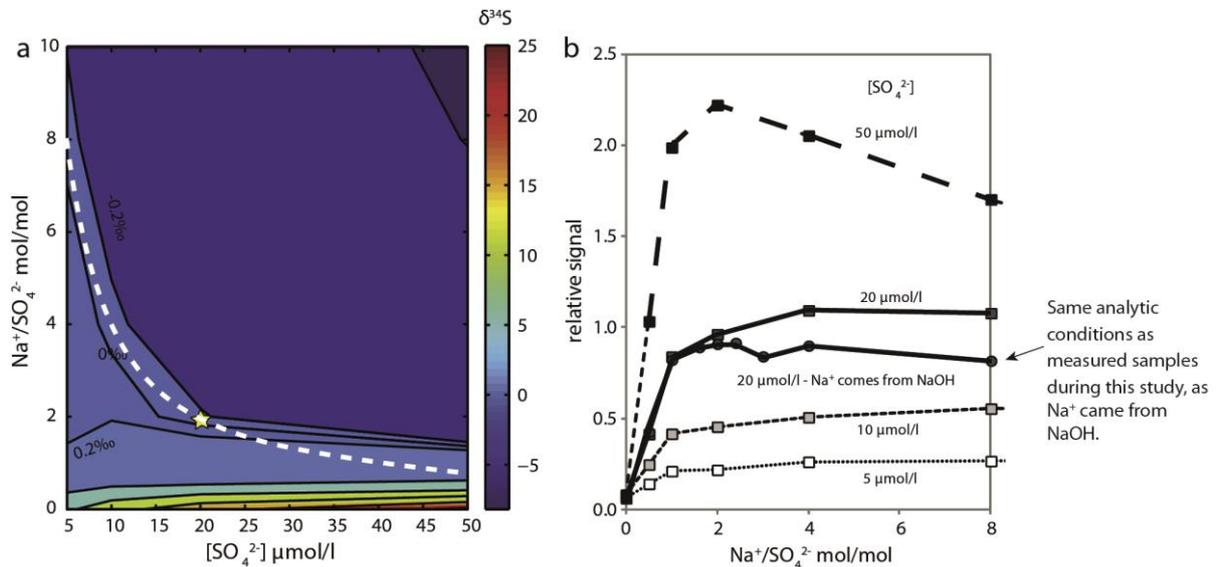


Figure 37 : L'impact la variation du rapport $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ et de la $[\text{Na}^+]$ influence (a) les rapports isotopiques $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ mesurés et (b) l'intensité relative. Ces mesures sont basées sur les analyses d'un standard de bracketing Na_2SO_4 avec une $[\text{SO}_4^{2-}] = 20 \mu\text{mol/L}$ et $[\text{Na}^+] = 40 \mu\text{mol/L}$. Les rapports isotopiques sont rapportés avec la notation delta calculée par rapport à ce même standard de bracketing, et l'intensité relative est le rapport entre l'intensité de l'échantillon et l'intensité standard de bracketing. La ligne blanche en pointillée représente une concentration constante de Na^+ de l'ordre de 40 $\mu\text{mol/L}$ et l'étoile indique le standard de bracketing (Paris et al., 2013).

II.5.2.4. Fractionnement instrumental et technique du "Sample Standard Bracketing"

L'un des problèmes que l'on peut rencontrer lorsque l'on mesure des rapports isotopiques sur des spectromètres de masse MC-ICPMS à source plasma tel que le Neptune Plus est le biais de masse engendré par le fractionnement instrumental (Albarède et al., 2015). En effet lors du passage des ions au niveau des lentilles ioniques, les différents ions chargés positivement vont avoir tendance à se repousser et donc s'écarter de la trajectoire du faisceau d'ions. Les isotopes plus légers vont être plus impactés par ce phénomène que les isotopes lourds du même élément en raison de leur énergie cinétique plus faible. Les rapports isotopiques mesurés seront donc plus lourds que leurs véritables valeurs, le fractionnement instrumental du rapport $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ est de

l'ordre de 80 ‰. De plus, au cours d'une session d'analyse, il est possible que le biais de masse change au cours du temps.

Ainsi pour s'affranchir de ce biais de masse et à son évolution en fonction du temps, nous avons utilisé la méthode du «Sample Standard Bracketing». La méthode de «Sample Standard Bracketing» est une procédure de correction. Elle consiste à calculer les rapports isotopiques "vraies" d'un échantillon en se basant sur les rapports isotopiques d'un standard interne Na_2SO_4 d'une composition isotopique connue ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 0,04435 \pm 0,15 \text{ ‰}$ et $^{33}\text{S}/^{32}\text{S} = 0,00789 \pm 0,3 \text{ ‰}$; G. Paris communication personnelle). Le standard de bracketing est analysé avant et après chaque échantillon. La correction des rapports isotopiques d'un échantillon X se réalise en supposant que l'évolution du biais de masse suit une évolution linéaire entre les deux standards. Le calcul de la valeur du biais de masse pour un échantillon donnée se fait donc par interpolation linéaire entre deux valeurs successives mesurées pour le standard (Albarède et al., 2004). Le calcul du rapport corrigé se fait donc selon l'équation (II.7) :

$$R_{corrX} = \frac{R_{mesX}}{\left[\frac{\alpha_a - \alpha_b}{2}\right] + 1} \quad (\text{II.7})$$

$$\alpha = \frac{R_{mes} - R_{vrai}}{R_{vrai}} \quad (\text{II.8})$$

Avec

R_{corrX} est le rapport corrigé du fractionnement instrumental de l'échantillon X et R_{mesX} le rapport mesuré par MC-ICPMS pour l'échantillon X ; (α) correspond au biais de masse ; (a) est le standard passé avant l'échantillon X et (b) le standard passé après l'échantillon X.

II.5.2.5. Préparation des échantillons

La première étape de préparation consiste à ajouter un cation à l'échantillon. Cette étape est nécessaire pour obtenir du signal à travers l'Aridus (Paris et al., 2013 ; Altabat et al. 2014).

Avant l'introduction des échantillons, la première étape consiste à ajuster la teneur en Na^+ pour être identique à celle du standard de bracketing (10 $\mu\text{mol/L}$) et à diluer les échantillons à l'aide d'une solution de HNO_3 5 % pour obtenir une concentration en sulfate inférieure ou égale à celle du standard (10 $\mu\text{mol/L}$). Un volume de NaOH est ensuite ajouté à la solution afin de que la

concentration en sodium de la solution finale correspond à celle du standard du bracketing afin de réduire l'effet de matrice.

Les échantillons sont introduits sous forme de Na_2SO_4 et sont analysés par bracketing afin de pouvoir corriger du fractionnement instrumental. Les données sont reportées par rapport au VCDT «Vienna-Canyon Diablo Troilite».

$$\delta^{34}\text{S} = \left(\frac{\left(\frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}} \right)_{\text{V-CDT}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ ‰} \quad (\text{II. 9})$$

La calibration par rapport au VCDT a été réalisée à l'aide des rapports absolus du standard interne (Na_2SO_4) mesuré par (Paris et al., 2013).

II.5.2.6. Acquisition et traitement des données

Chaque mesure se compose de 50 cycles, excepté pour les standards du bracketing dont la mesure se compose 5 blocs de 50 cycles. L'acquisition de données commence une fois que le signal est stable. La baseline est mesurée au début de chaque session. Chaque rapport mesuré est corrigé de la moyenne du blanc instrumental mesuré avant et après le rapport d'intérêt (Paris et al., 2013). Les rapports isotopiques (échantillons et standards confondus) ont été traités avec un scripte Matlab permettant d'éliminer les outliers de différents cycles de mesures ainsi que les rapports isotopiques aberrants au sein d'un même cycle. Les rapports isotopiques ont été corrigés du fractionnement instrumental, en supposant une variation linéaire entre deux standards de bracketing successifs (Paris et al., 2014, 2013).

II.5.2.7. Justesse, blanc et reproductibilité

a- Erreur interne sur le Neptune

L'erreur interne est directement dépendante de la taille des échantillons (Figure 39 a). En effet, représente l'erreur interne des standards de bracketing et échantillons au cours d'une session.

Les deux lignes représentent l'évolution théorique de l'erreur (erreur standard interne relative : RSE) en fonction du nombre d'ions collectés ($N_{\text{effectif}} = N_{\text{eff}}$). La première ligne représente l'erreur liée aux statistiques de comptage (régit par la loi de Poisson), la deuxième représente le bruit électronique des détecteurs (bruit de Johnson). Plus les échantillons sont petits, plus l'erreur interne est élevée, en accord avec la théorie. Pour les plus gros échantillons, l'erreur interne est de $\sim 0,1$ et pour les plus petits, elle est de $\sim 0,03$.

b- Erreur externe, blancs totaux et justesse

Néanmoins, l'erreur de nos analyses est reporté en fonction de la reproductibilité externe afin de prendre en compte les aléas de la séparation chimique et des blancs de purifications sur des échantillons d'aussi petite taille que ceux analysés dans cette thèse (en moyenne, nos échantillons contenaient environ 3 nmol de S). Le blanc pour chaque session d'analyse varie entre 0,03 et 0,17 nmol. Il représente entre 1 % et 10 % du soufre analysé. Dans ce contexte, il a noté que pour les très petits échantillons (échantillons dont l'intensité relative est inférieure à 0,5 et dont la quantité de soufre est entre 1,4 et 1,7 nmol) l'interprétation du rapport isotopique est faite avec précaution.

La reproductibilité externe (Figure 38) est mesurée à l'aide du standard de carbonate interne (Figure 38 a) ainsi qu'un standard d'eau de mer (OSIL) (Figure 38 b). Premièrement, la taille du standard de carbonate est choisie pour mieux représenter nos échantillons de petite taille. La précision externe des échantillons contenant entre 5 et 40 nmol de sulfate est de l'ordre de 0,04–0,08 ‰ (1 SD Paris et al., 2013). Cependant, en raison de la faible taille des certains échantillons, la reproductibilité externe de certaines sessions était très élevée (majoritairement environ 0,4 ‰ 1 SD et 0,8 ‰ 1 SD pour quelques échantillons). Une de partie de la variabilité de la reproductibilité externe sur le standard interne venait des blancs de chimie. Pour cette raison nous n'avons pas pris en compte l'erreur associée à la propagation d'erreur. Néanmoins la

correction des blancs de chimie relative à chaque session est prise en compte dans le calcul final des rapports isotopiques.

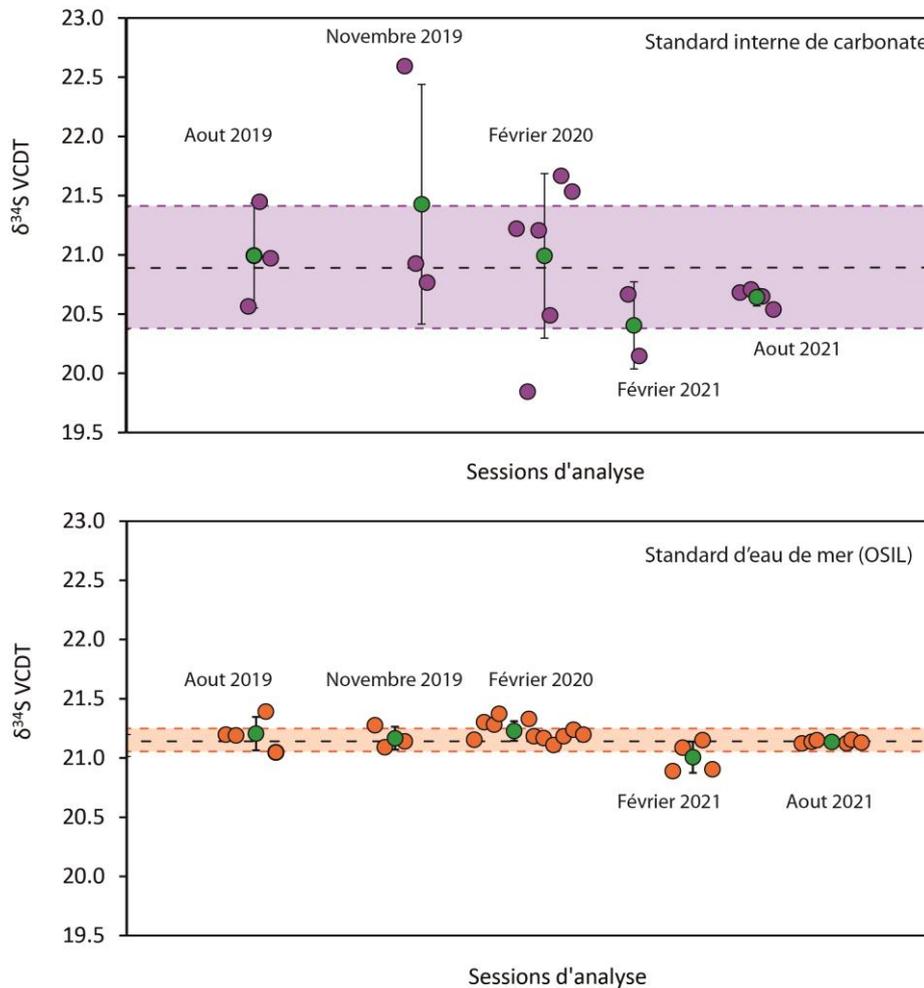


Figure 38 : Reproductibilité externe (2 SD) **(a)** du standard interne de carbonate et **(b)** de l'eau de mer relative à chaque session d'analyse. Les points verts représentent la moyenne du $\delta^{34}\text{S}$ relative à chaque session. Les deux barres colorées représentent le 2 SD moyen pour chaque standard, et les deux barres noires en pointillée représentent la $\delta^{34}\text{S}$ moyens pour chaque standard.

La reproductibilité externe basée sur des mesures répétitives de l'eau de mer a été également utilisée afin de s'assurer du bon fonctionnement de l'instrument pour chaque session de mesure. Pour toutes les sessions de mesures durant ce projet, la reproductibilité externe de l'eau de mer est bien meilleure que celle du standard des carbonates ce qui nous confère plus de confiance sur les conditions analytiques de chaque session. Cependant, la justesse des mesures

Matériels et méthodes

déterminée par les mesures répétitives du standard d'eau de mer (OSIL) au cours de chaque session d'analyse. La valeur moyenne obtenue pour l'ensemble des mesures du $\delta^{34}\text{S}$ de l'eau de mer est de $21,15 \pm 0,09 \text{ ‰}$ (1 SD). Cette valeur est en accord avec les valeurs reportées pour l'eau de mer par les analyses MC-ICPMS (Paris et al., 2013 ; Rennie et al., 2018).

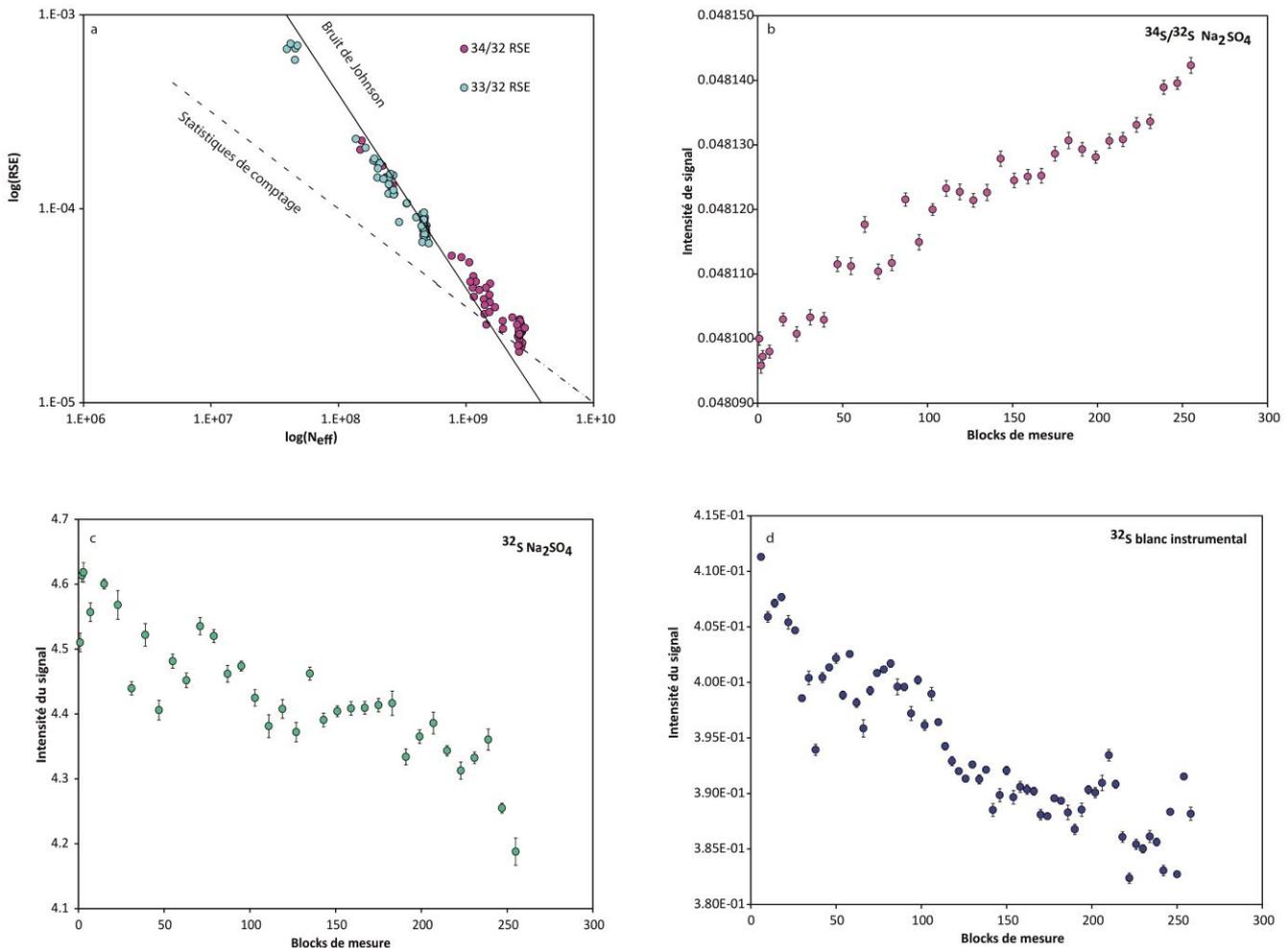


Figure 39 : Exemple du déroulement d'une session d'analyse (ici présentée la session du mois d'août 2019). **(a)** L'erreur standard interne relative (RSE) en fonction de l'intensité du signal représenté en nombre de comptages effectif (N_{eff}) pour une session de mesures de 50 cycles d'intégration pour les rapports $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ et $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$. L'évolution théorique de l'erreur due aux statistiques de comptage (loi de Poisson) est représentée en pointillé. L'erreur prédite due au bruit de Johnson est représentée en ligne continue. **(b)** Évolution de fractionnement instrumental. **(c)** Évolution du signal sur la masse 32. **(d)** Évolution du blanc instrumentale sur la masse 32. Le Na_2SO_4 représente le standard de bracketing.

Dans ce contexte, il est à noter que le blanc instrumental représente environ 10 % du signal mesuré (Figure 39 a et b). La justesse du standard d'eau de mer et la meilleure reproductibilité

de l'eau de mer par rapport à la reproductibilité du standard des carbonates montrent que malgré la faible teneur en soufre de la majorité des échantillons analysés, le processus de séparation chimique et les analyses par MC ICPMS Neptune se sont bien déroulés.

Référence bibliographiques

- Abramovich, S., Almogi-Labin, A., Benjamini, C., 1998. Geology: Decline of the Maastrichtian pelagic ecosystem based on planktic Foraminifera assemblage change; implication for the terminal Cretaceous faunal crisis. 6.
- Abramovich, S., Keller, G., 2003. Planktonic foraminiferal response to the latest Maastrichtian abrupt warm event: a case study from South Atlantic DSDP Site 525A. *Marine Micropaleontology* 48, 225–249. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(03\)00021-5](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(03)00021-5)
- Adams, D.D., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., 2010. Volcanic triggering of a biogeochemical cascade during Oceanic Anoxic Event 2. *Nature Geosci* 3, 201–204. <https://doi.org/10.1038/ngeo743>
- Adams, J.B., Mann, M.E., D’Hondt, S., 2004. The Cretaceous-Tertiary extinction: Modeling carbon flux and ecological response: K-T CARBON FLUX AND ECOLOGICAL RESPONSE. *Paleoceanography* 19, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2002PA000849>
- Ahm, A.-S.C., Bjerrum, C.J., Blättler, C.L., Swart, P.K., Higgins, J.A., 2018. Quantifying early marine diagenesis in shallow-water carbonate sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 236, 140–159. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.02.042>
- Albalat, E., Telouk, P., Balter, V., Fujii, T., Bondanese, V.P., Plissonnier, M.-L., Vlaeminck-Guillem, V., Baccheta, J., Thiam, N., Miossec, P., Zoulim, F., Puisieux, A., Albarède, F., 2016. Sulfur isotope analysis by MC-ICP-MS and application to small medical samples. *J. Anal. At. Spectrom.* 31, 1002–1011. <https://doi.org/10.1039/C5JA00489F>
- Albarède, F., Albalat, E., Télouk, P., 2015. Instrumental isotope fractionation in multiple-collector icp-ms. *J. Anal. At. Spectrom.* 30, 1736–1742. <https://doi.org/10.1039/C5JA00188A>
- Albarède, F., Telouk, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agranier, A., Nelson, B., 2004. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2725–2744. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.024>
- Alegret, L., Arreguín-Rodríguez, G.J., Trasviña-Moreno, C.A., Thomas, E., 2021. Turnover and stability in the deep sea: Benthic foraminifera as tracers of Paleogene global change. *Global and Planetary Change* 196, 103372. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103372>
- Alegret, L., Thomas, E., 2009. Food supply to the seafloor in the Pacific Ocean after the Cretaceous/Paleogene boundary event. *Marine Micropaleontology* 73, 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2009.07.005>
- Alegret, L., Thomas, E., 2007. Deep-Sea environments across the Cretaceous/Paleogene boundary in the eastern South Atlantic Ocean (ODP Leg 208, Walvis Ridge). *Marine Micropaleontology* 64, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2006.12.003>
- Alegret, L., Thomas, E., 2005. Cretaceous/Paleogene boundary bathyal paleo-environments in the central North Pacific (DSDP Site 465), the Northwestern Atlantic (ODP Site 1049), the Gulf of Mexico and the Tethys: The benthic foraminiferal record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 224, 53–82. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.03.031>
- Alegret, L., Thomas, E., 2004. Benthic foraminifera and environmental turnover across the Cretaceous/Paleogene boundary at Blake Nose (ODP Hole 1049C, Northwestern Atlantic). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 208, 59–83. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2004.02.028>
- Alegret, L., Thomas, E., Lohmann, K.C., 2012. End-Cretaceous marine mass extinction not caused by productivity collapse. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 728–732. <https://doi.org/10.1073/pnas.1110601109>
- Algeo, T.J., Luo, G.M., Song, H.Y., Lyons, T.W., Canfield, D.E., 2015. Reconstruction of secular variation in seawater sulfate concentrations. *Biogeosciences* 12, 2131–2151. <https://doi.org/10.5194/bg-12-2131-2015>

- Alkhatib, M., Eisenhauer, A., 2017a. Calcium and strontium isotope fractionation in aqueous solutions as a function of temperature and reaction rate; I. Calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 209, 296–319. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.035>
- Alkhatib, M., Eisenhauer, A., 2017b. Calcium and strontium isotope fractionation during precipitation from aqueous solutions as a function of temperature and reaction rate; II. Aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 209, 320–342. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.012>
- Alvarez, L.W., Alvarez, W., Asaro, F., Michel, H.V., 1980. Extraterrestrial Cause for the Cretaceous-Tertiary Extinction. *Science* 208, 1095–1108. <https://doi.org/10.1126/science.208.4448.1095>
- Amini, M., Eisenhauer, A., Böhm, F., Fietzke, J., Bach, W., Garbe-Schönberg, D., Rosner, M., Bock, B., Lackschewitz, K.S., Hauff, F., 2008. Calcium isotope ($\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$) fractionation along hydrothermal pathways, Logatchev field (Mid-Atlantic Ridge, 14°45'N). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4107–4122. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.055>
- Anagnostou, E., John, E.H., Edgar, K.M., Foster, G.L., Ridgwell, A., Inglis, G.N., Pancost, R.D., Lunt, D.J., Pearson, P.N., 2016. Changing atmospheric CO₂ concentration was the primary driver of early Cenozoic climate. *Nature* 533, 380–384. <https://doi.org/10.1038/nature17423>
- Arenillas, I., Arz, J., Molina, E., 2004. A new high-resolution planktic foraminiferal zonation and subzonation for the lower Danian. *Lethaia* 37, 79–95. <https://doi.org/10.1080/00241160310005097>
- Arenillas, I., Arz, J.A., Gilabert, V., 2017. Revalidation of the genus *Chiloguembelitra* Hofker: Implications for the evolution of early Danian planktonic foraminifera. *Journal of African Earth Sciences* 134, 435–456. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2017.07.011>
- Arenillas, I., Arz, J.A., Grajales-Nishimura, J.M., Meléndez, A., Rojas-Consuegra, R., 2016. The Chicxulub impact is synchronous with the planktonic foraminifera mass extinction at the Cretaceous/Paleogene boundary: new evidence from the Moncada section, Cuba. *Geologica Acta* 17.
- Armstrong, R.A., Lee, C., Hedges, J.I., Honjo, S., Wakeham, S.G., 2001. A new, mechanistic model for organic carbon fluxes in the ocean based on the quantitative association of POC with ballast minerals. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 49, 219–236. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(01\)00101-1](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00101-1)
- Artemieva, N., Morgan, J., Expedition 364 party, 2017. Quantifying the Release of Climate-Active Gases by Large Meteorite Impacts With a Case Study of Chicxulub. *Geophysical Research Letters* 44, 10,180–10,188. <https://doi.org/10.1002/2017GL074879>
- Ault, W.U., Kulp, J.L., 1959. Isotopic geochemistry of sulphur. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 16, 201–235. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(59\)90112-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(59)90112-7)
- Baker, P.A., Gieskes, J.M., Elderfield, H., 1982. Diagenesis of Carbonates in Deep-Sea Sediments--Evidence From SR/CA Ratios and Interstitial Dissolved SR²⁺ Data 12.
- Balan, E., Aufort, J., Pouillé, S., Dabos, M., Blanchard, M., Lazzeri, M., Rollion-Bard, C., Blamart, D., 2017. Infrared spectroscopic study of sulfate-bearing calcite from deep-sea bamboo coral. *ejm* 29, 397–408. <https://doi.org/10.1127/ejm/2017/0029-2611>
- Balan, E., Blanchard, M., Pinilla, C., Lazzeri, M., 2014. First-principles modeling of sulfate incorporation and ³⁴S/³²S isotopic fractionation in different calcium carbonates. *Chemical Geology* 374–375, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.03.004>
- Banner, J.L., Hanson, G.N., 1990. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 3123–3137. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90128-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90128-8)
- Barkan, Y., Paris, G., Webb, S.M., Adkins, J.F., Halevy, I., 2020. Sulfur isotope fractionation between aqueous and carbonate-associated sulfate in abiotic calcite and aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 280, 317–339. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.03.022>

- Barnet, J.S.K., Littler, K., Kroon, D., Leng, M.J., Westerhold, T., Röhl, U., Zachos, J.C., 2018. A new high-resolution chronology for the late Maastrichtian warming event: Establishing robust temporal links with the onset of Deccan volcanism. *Geology* 46, 147–150. <https://doi.org/10.1130/G39771.1>
- Barrera, E., Keller, G., 1994. Productivity across the Cretaceous/Tertiary boundary in high latitudes. *Geological Society of America Bulletin* 106, 1254–1266. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1994\)106<1254:PATCTB>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1994)106<1254:PATCTB>2.3.CO;2)
- Baruzzini, M.L., 2017. Improved sample utilization in thermal ionization mass spectrometry isotope ratio measurements: refined development of porous ion emitters for nuclear forensic applications (No. LA-UR--17-23757, 1356166). <https://doi.org/10.2172/1356166>
- Batenburg, S.J., Friedrich, O., Moriya, K., Voigt, S., Cournède, C., Blum, P., Bornemann, A., Fiebig, J., Hasegawa, T., Hull, P.M., Norris, R.D., Röhl, U., Sexton, P.F., Westerhold, T., Wilson, P.A., 2018. Late Maastrichtian carbon isotope stratigraphy and cyclostratigraphy of the Newfoundland Margin (Site U1403, IODP Leg 342). *nos* 51, 245–260. <https://doi.org/10.1127/nos/2017/0398>
- Beaudoin, G., Taylor, B.E., Iii, D.R., 1994. Variations in the sulfur isotope composition of troilite from the Cation Diablo iron meteorite.
- Beerling, D.J., Lomax, B.H., Royer, D.L., Upchurch, G.R., Kump, L.R., 2002. An atmospheric pCO₂ reconstruction across the Cretaceous-Tertiary boundary from leaf megafossils. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99, 7836–7840. <https://doi.org/10.1073/pnas.122573099>
- Bentov, S., Erez, J., 2005. Novel observations on biomineralization processes in foraminifera and implications for Mg/Ca ratio in the shells. *Geol* 33, 841. <https://doi.org/10.1130/G21800.1>
- Berner, R.A., 2009. Phanerozoic atmospheric oxygen: New results using the GEOCARBSULF model. *American Journal of Science* 309, 603–606. <https://doi.org/10.2475/07.2009.03>
- Berner, R.A., 2004. A model for calcium, magnesium and sulfate in seawater over Phanerozoic time. *American Journal of Science* 304, 438–453. <https://doi.org/10.2475/ajs.304.5.438>
- Berner, R.A., 1999. A New Look at the Long-term Carbon Cycle. *GSA TODAY*.
- Berner, R.A., 1982. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean; its geochemical and environmental significance. *American Journal of Science* 282, 451–473. <https://doi.org/10.2475/ajs.282.4.451>
- Berner, R.A., Raiswell, R., 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory.
- Birch, H., Schmidt, D.N., Coxall, H.K., Kroon, D., Ridgwell, A., 2021. Ecosystem function after the K/Pg extinction: decoupling of marine carbon pump and diversity. *Proc. R. Soc. B.* 288, 20210863. <https://doi.org/10.1098/rspb.2021.0863>
- Birch, H.S., Coxall, H.K., Pearson, P.N., Kroon, D., Schmidt, D.N., 2016. Partial collapse of the marine carbon pump after the Cretaceous-Paleogene boundary. *Geology* 44, 287–290. <https://doi.org/10.1130/G37581.1>
- Blättler, C.L., Henderson, G.M., Jenkyns, H.C., 2012. Explaining the Phanerozoic Ca isotope history of seawater. *Geology* 40, 843–846. <https://doi.org/10.1130/G33191.1>
- Blättler, C.L., Jenkyns, H.C., Reynard, L.M., Henderson, G.M., 2011. Significant increases in global weathering during Oceanic Anoxic Events 1a and 2 indicated by calcium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 309, 77–88. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.06.029>
- Blättler, C.L., Miller, N.R., Higgins, J.A., 2015. Mg and Ca isotope signatures of authigenic dolomite in siliceous deep-sea sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 419, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.03.006>
- Boersma, A., Silva, I.P., 1989. Atlantic paleogene biserial heterohelical foraminifera and oxygen minima. *Paleoceanography* 4, 271–286. <https://doi.org/10.1029/PA004i003p00271>

- Böhm, F., Gussone, N., Eisenhauer, A., Dullo, W.-C., Reynaud, S., Paytan, A., 2006. Calcium isotope fractionation in modern scleractinian corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4452–4462. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1546>
- Bond, D.P.G., Grasby, S.E., 2017. On the causes of mass extinctions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 478, 3–29. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.11.005>
- Böttcher, M.E., Khim, B.K., Suzuki, A. (Eds.), 2004. MICROBIAL SULFATE REDUCTION IN INTERSTITIAL WATERS FROM SEDIMENTS OF THE SOUTHWEST PACIFIC (SITES 1119–1124): EVIDENCE FROM STABLE SULFUR. *Proceedings of the Ocean Drilling Program* 181. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.181.2004>
- Bottrell, S.H., Newton, R.J., 2006. Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes. *Earth-Science Reviews* 75, 59–83. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.10.004>
- Boudreau, B.P., Middelburg, J.J., Luo, Y., 2018. The role of calcification in carbonate compensation. *Nature Geosci* 11, 894–900. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0259-5>
- Boudreau, B.P., Middelburg, J.J., Sluijs, A., van der Ploeg, R., 2019. Secular variations in the carbonate chemistry of the oceans over the Cenozoic. *Earth and Planetary Science Letters* 512, 194–206. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.02.004>
- Bown, P., 2005. Selective calcareous nannoplankton survivorship at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geology* 33, 653–656. <https://doi.org/10.1130/G21566AR.1>
- Bown, P.R., Lees, J.A., Young, J.R., 2004. Calcareous nannoplankton evolution and diversity through time, in: Thierstein, H.R., Young, J.R. (Eds.), *Coccolithophores*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 481–508. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06278-4_18
- Boyle, E.A., 1981. Cadmium, zinc, copper, and barium in foraminifera tests. *Earth and Planetary Science Letters* 53, 11–35. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(81\)90022-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(81)90022-4)
- Brabec, M.Y., Lyons, T.W., Mandernack, K.W., 2012. Oxygen and sulfur isotope fractionation during sulfide oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83, 234–251. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.12.008>
- Bradbury, H.J., Turchyn, A.V., 2018. Calcium isotope fractionation in sedimentary pore fluids from ODP Leg 175: Resolving carbonate recrystallization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 236, 121–139. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.040>
- Bralower, D.T.J., Scientist, C.-C., 2002. 198 SCIENTIFIC PROSPECTUS 87.
- Bralower, T.J., Cosmidis, J., Heaney, P.J., Kump, L.R., Morgan, J.V., Harper, D.T., Lyons, S.L., Freeman, K.H., Grice, K., Wendler, J.E., Zachos, J.C., Artemieva, N., Chen, S.A., Gulick, S.P.S., House, C.H., Jones, H.L., Lowery, C.M., Nims, C., Schaefer, B., Thomas, E., Vajda, V., 2020. Origin of a global carbonate layer deposited in the aftermath of the Cretaceous-Paleogene boundary impact. *Earth and Planetary Science Letters* 548, 116476. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116476>
- Bralower, T.J., Premoli Silva, I., Malone, M.J. (Eds.), 2006a. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, 198 Scientific Results, Proceedings of the Ocean Drilling Program*. Ocean Drilling Program. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.198.2006>
- Bralower, T.J., Premoli Silva, I., Malone, M.J. (Eds.), 2006b. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, 198 Scientific Results, Proceedings of the Ocean Drilling Program*. Ocean Drilling Program. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.198.2006>
- Bralower, T.J., Premoli Silva, I., Malone, M.J., 2002. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, 198 Scientific Results* 198. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.198.2006>
- Brand, U., Veizer, J., 1980. Chemical Diagenesis of a Multicomponent Carbonate System--1: Trace Elements. *SEPM JSR Vol. 50*. <https://doi.org/10.1306/212F7BB7-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Brennan, S.T., Lowenstein, T.K., Horita, J., 2004. Seawater chemistry and the advent of biocalcification. *Geol* 32, 473. <https://doi.org/10.1130/G20251.1>

- Broecker, W.S., Peng, T.H., 1987. THE ROLE OF CaCO₃ COMPENSATION IN THE GLACIAL TO INTERGLACIAL ATMOSPHERIC CO₂ CHANGE.
- Broecker, W.S., Peng, T.H., 1982. Tracers in the Sea 705.
- Brunner, B., Bernasconi, S.M., 2005. A revised isotope fractionation model for dissimilatory sulfate reduction in sulfate reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4759–4771. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.04.015>
- Buesseler, K.O., 1998. The decoupling of production and particulate export in the surface ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 12, 297–310. <https://doi.org/10.1029/97GB03366>
- Burke, A., Present, T.M., Paris, G., Rae, E.C.M., Sandilands, B.H., Gaillardet, J., Peucker-Ehrenbrink, B., Fischer, W.W., McClelland, J.W., Spencer, R.G.M., Voss, B.M., Adkins, J.F., 2018. Sulfur isotopes in rivers: Insights into global weathering budgets, pyrite oxidation, and the modern sulfur cycle. *Earth and Planetary Science Letters* 496, 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.05.022>
- Busenberg, E., Plummer, L.N., 1985a. Kinetic and thermodynamic factors controlling the distribution of SO₄²⁻ and Na⁺ in calcites and selected aragonites.
- Busenberg, E., Plummer, L.N., 1985b. Kinetic and thermodynamic factors controlling the distribution of SO₃²⁻ and Na⁺ in calcites and selected aragonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 713–725. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90166-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90166-8)
- Caldeira, K., 2005. Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean. *J. Geophys. Res.* 110, C09S04. <https://doi.org/10.1029/2004JC002671>
- Canfield, D.E., 2005. THE EARLY HISTORY OF ATMOSPHERIC OXYGEN: Homage to Robert M. Garrels. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 33, 1–36. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.33.092203.122711>
- Canfield, D.E., 2004. The evolution of the Earth surface sulfur reservoir. *American Journal of Science* 304, 839–861. <https://doi.org/10.2475/ajs.304.10.839>
- Canfield, D.E., 2001. Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1117–1124. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00584-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00584-6)
- Canfield, D.E., Thamdrup, B., 2009. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term ‘suboxic’ would go away. *Geobiology* 7, 385–392. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2009.00214.x>
- Canfield, D.E., Thamdrup, B., 1994. The Production of ³⁴S-Depleted Sulfide During Bacterial Disproportionation of Elemental Sulfur. *Science* 266, 1973–1975. <https://doi.org/10.1126/science.11540246>
- Carmody, R.W., Plummer, L.N., Busenberg, E., Coplen, T.B., 1998. Methods for collection of dissolved sulfate and sulfide and analysis of their sulfur isotopic composition (Open-File Report), Open-File Report.
- Charles C. Smith, Emile A. Pessagno, 1973. PLANKTONIC FORAMINIFERA AND STRATIGRAPHY OF THE CORSICANA FORMATION (MAESTRICHTIAN) NORTH-CENTRAL TEXAS. CUSHMAN FOUNDATION FOR FORAMINIFERAL RESEARCH SPECIAL PUBLICATION.
- Chenet, A., Quidelleur, X., Fluteau, F., Courtillot, V., Bajpai, S., 2007. 40K–40Ar dating of the Main Deccan large igneous province: Further evidence of KTB age and short duration. *Earth and Planetary Science Letters* 263, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.07.011>
- Chenet, A.-L., Courtillot, V., Fluteau, F., Gérard, M., Quidelleur, X., Khadri, S.F.R., Subbarao, K.V., Thordarson, T., 2009. Determination of rapid Deccan eruptions across the Cretaceous-Tertiary boundary using paleomagnetic secular variation: 2. Constraints from analysis of eight new sections and synthesis for a 3500-m-thick composite section. *J. Geophys. Res.* 114, B06103. <https://doi.org/10.1029/2008JB005644>

- Clarkson, M.O., Kasemann, S.A., Wood, R.A., Lenton, T.M., Daines, S.J., Richoz, S., Ohnemueller, F., Meixner, A., Poulton, S.W., Tipper, E.T., 2015. Ocean acidification and the Permo-Triassic mass extinction. *Science* 348, 229–232. <https://doi.org/10.1126/science.aaa0193>
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., Zak, I., 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology* 28, 199–260. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90047-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90047-9)
- Coccioni, R., Silva, I.P., 2015. Revised Upper Albian – Maastrichtian planktonic foraminiferal biostratigraphy and magneto-stratigraphy of the classical Tethyan Gubbio section (Italy). *nos* 48, 47–90. <https://doi.org/10.1127/nos/2015/0055>
- Coplen, T.B., Krouse, H.R., 1998. Sulphur isotope data consistency improved. *Nature* 392, 32–32. <https://doi.org/10.1038/32080>
- Courtillot, V., Besse, J., Vandamme, D., Montigny, R., Jaeger, J.-J., Cappetta, H., 1986. Deccan flood basalts at the Cretaceous/Tertiary boundary? *Earth and Planetary Science Letters* 80, 361–374. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(86\)90118-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90118-4)
- Coxall, H.K., D'Hondt, S., Zachos, J.C., 2006. Pelagic evolution and environmental recovery after the Cretaceous-Paleogene mass extinction. *Geol* 34, 297. <https://doi.org/10.1130/G21702.1>
- Cramer, B.S., Toggweiler, J.R., Wright, J.D., Katz, M.E., Miller, K.G., 2009. Ocean overturning since the Late Cretaceous: Inferences from a new benthic foraminiferal isotope compilation: BENTHIC ISOTOPE COMPILATION. *Paleoceanography* 24. <https://doi.org/10.1029/2008PA001683>
- Cuif, J.-P., Dauphin, Y., Doucet, J., Salome, M., Susini, J., 2003. XANES mapping of organic sulfate in three scleractinian coral skeletons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 75–83. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01041-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01041-4)
- Culver, S.J., 2003. Benthic foraminifera across the Cretaceous–Tertiary (K–T) boundary: a review. *Marine Micropaleontology* 47, 177–226. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(02\)00117-2](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(02)00117-2)
- Dameron, S.N., Leckie, R.M., Clark, K., MacLeod, K.G., Thomas, D.J., Lees, J.A., 2017a. Extinction, dissolution, and possible ocean acidification prior to the Cretaceous/Paleogene (K/Pg) boundary in the tropical Pacific. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 485, 433–454. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.06.032>
- Dameron, S.N., Leckie, R.M., Clark, K., MacLeod, K.G., Thomas, D.J., Lees, J.A., 2017b. Extinction, dissolution, and possible ocean acidification prior to the Cretaceous/Paleogene (K/Pg) boundary in the tropical Pacific. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 485, 433–454. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.06.032>
- Davenport, J., Caro, G., France-Lanord, C., 2022. Decoupling of physical and chemical erosion in the Himalayas revealed by radiogenic Ca isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 338, 199–219. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.10.031>
- De La Rocha, C.L., DePaolo, D.J., 2000. Isotopic Evidence for Variations in the Marine Calcium Cycle Over the Cenozoic. *Science* 289, 1176–1178. <https://doi.org/10.1126/science.289.5482.1176>
- de Laeter, J.R., Böhlke, J.K., De Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H.S., Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P., 2003. Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 75, 683–800. <https://doi.org/10.1351/pac200375060683>
- Dehairs, F., Fagel, N., Antia, A.N., Peinert, R., Elskens, M., Goeyens, L., 2000. Export production in the Bay of Biscay as estimated from barium – barite in settling material: a comparison with new production. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 47, 583–601. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(99\)00072-2](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(99)00072-2)
- Denman, K.L., Brasseur, G., Chidthaisong, A., Ciais, P., Cox, P.M., Dickinson, R.E., Hauglustaine, D., Heinze, C., Holland, E., Jacob, D., Lohmann, U., Ramachandran, S., Archer, D., Arora, V., Austin, J., Baker, D., Berry, J.A., Betts, R., Bonan, G., Bousquet, P., Canadell, J., Christian, J., Clark, D.A., Dameris, M., Dentener, F., Easterling, D., Eyring, V., Feichter, J., Friedlingstein, P., Fung, I.,

- Fuzzi, S., Gong, S., Gruber, N., Guenther, A., Gurney, K., Henderson-Sellers, A., House, J., Jones, A., Jones, C., Kärcher, B., Kawamiya, M., Lassey, K., Leck, C., Lee-Taylor, J., Malhi, Y., Masarie, K., McFiggans, G., Menon, S., Miller, J.B., Peylin, P., Pitman, A., Quaas, J., Raupach, M., Rayner, P., Rehder, G., Riebesell, U., Rödenbeck, C., Rotstayn, L., Roulet, N., Sabine, C., Schultz, M.G., Schulz, M., Schwartz, S.E., Steffen, W., Stevenson, D., Tian, Y., Trenberth, K.E., Noije, T.V., Wild, O., Zhang, T., Zhou, L., Boonpragob, K., Heimann, M., Molina, M., 2007. Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry.
- DePaolo, D.J., 2011. Surface kinetic model for isotopic and trace element fractionation during precipitation of calcite from aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 1039–1056. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.020>
- Derry, L.A., France-Lanord, C., 1996. Neogene Himalayan weathering history and river $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: impact on the marine Sr record. *Earth and Planetary Science Letters* 142, 59–74. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00091-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00091-X)
- Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L.M., Allègre, C.J., 2003. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology* 202, 257–273. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.10.001>
- Detian, Y., Liqin, Z., Zhen, Q., 2013. Carbon and sulfur isotopic fluctuations associated with the end-Guadalupian mass extinction in South China. *Gondwana Research* 24, 1276–1282. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2013.02.008>
- D’Hondt, S., 2005. CONSEQUENCES OF THE CRETACEOUS/PALEOGENE MASS EXTINCTION FOR MARINE ECOSYSTEMS 25.
- D’Hondt, S., 1998. Organic Carbon Fluxes and Ecological Recovery from the Cretaceous-Tertiary Mass Extinction. *Science* 282, 276–279. <https://doi.org/10.1126/science.282.5387.276>
- D’Hondt, S., Keller, G., 1991. Some patterns of planktic foraminiferal assemblage turnover at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Marine Micropaleontology* 17, 77–118. [https://doi.org/10.1016/0377-8398\(91\)90024-Z](https://doi.org/10.1016/0377-8398(91)90024-Z)
- Dickson, A.G., 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 28, 609–623. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(81\)90121-7](https://doi.org/10.1016/0198-0149(81)90121-7)
- Dickson, A.G., Millero, F.J., 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media.
- Ding, T., Valkiers, S., Kipphardt, H., De Bièvre, P., Taylor, P.D.P., Gonfiantini, R., Krouse, R., 2001. Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 2433–2437. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00611-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00611-1)
- Dodson, M.H., 1970. Simplified equations for double-spiked isotopic analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 1241–1244. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(70\)90060-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90060-8)
- Druhan, J.L., Steefel, C.I., Williams, K.H., DePaolo, D.J., 2013. Calcium isotope fractionation in groundwater: Molecular scale processes influencing field scale behavior. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 119, 93–116. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.05.022>
- Du Vivier, A.D.C., Jacobson, A.D., Lehn, G.O., Selby, D., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., 2015. Ca isotope stratigraphy across the Cenomanian–Turonian OAE 2: Links between volcanism, seawater geochemistry, and the carbonate fractionation factor. *Earth and Planetary Science Letters* 416, 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.001>
- Durand-Manterola, H.J., Cordero-Tercero, G., 2014. Assessments of the energy, mass and size of the Chicxulub Impactor.
- Dutton, A., Lohmann, K.C., Leckie, R.M., 2005. Insights from the Paleogene tropical Pacific: Foraminiferal stable isotope and elemental results from Site 1209, Shatsky Rise: SITE 1209-STABLE ISOTOPES AND Mg/Ca. *Paleoceanography* 20, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2004PA001098>

- Eberhardt, A., Delwiche, R., Geiss, J., 1964. Isotopic Effects in Single Filament Thermal Ion Sources. *Zeitschrift für Naturforschung A* 19, 736–740. <https://doi.org/10.1515/zna-1964-0611>
- Edgar, K.M., Anagnostou, E., Pearson, P.N., Foster, G.L., 2015. Assessing the impact of diagenesis on $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Sr/Ca and B/Ca values in fossil planktic foraminiferal calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 166, 189–209. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.06.018>
- Edwards, C.T., Fike, D.A., Saltzman, M.R., 2019. Testing carbonate-associated sulfate (CAS) extraction methods for sulfur isotope stratigraphy: A case study of a Lower–Middle Ordovician carbonate succession, Shingle Pass, Nevada, USA. *Chemical Geology* 529, 119297. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119297>
- Egger, M., Riedinger, N., Mogollón, J.M., Jørgensen, B.B., 2018. Global diffusive fluxes of methane in marine sediments. *Nature Geosci* 11, 421–425. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0122-8>
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2007. Ca isotopes in carbonate sediment and pore fluid from ODP Site 807A: The $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ –calcite equilibrium fractionation factor and calcite recrystallization rates in Pleistocene sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2524–2546. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.03.006>
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2005. Variations in the marine Ca cycle over the past 20 million years. *Earth and Planetary Science Letters* 237, 102–117. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.06.024>
- Fantle, M.S., Higgins, J., 2014. The effects of diagenesis and dolomitization on Ca and Mg isotopes in marine platform carbonates: Implications for the geochemical cycles of Ca and Mg. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 142, 458–481. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.07.025>
- Fantle, M.S., Maher, K.M., DePaolo, D.J., 2010. Isotopic approaches for quantifying the rates of marine burial diagenesis. *Reviews of Geophysics* 48. <https://doi.org/10.1029/2009RG000306>
- Fantle, M.S., Ridgwell, A., 2020. Towards an understanding of the Ca isotopic signal related to ocean acidification and alkalinity overshoots in the rock record. *Chemical Geology* 547, 119672. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119672>
- Fantle, M.S., Tipper, E.T., 2014. Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: Implications for development of a Ca isotope proxy. *Earth-Science Reviews* 129, 148–177. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.10.004>
- Farkaš, J., Böhm, F., Wallmann, K., Blenkinsop, J., Eisenhauer, A., van Geldern, R., Munnecke, A., Voigt, S., Veizer, J., 2007a. Calcium isotope record of Phanerozoic oceans: Implications for chemical evolution of seawater and its causative mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 5117–5134. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.004>
- Farkaš, J., Buhl, D., Blenkinsop, J., Veizer, J., 2007b. Evolution of the oceanic calcium cycle during the late Mesozoic: Evidence from $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$ of marine skeletal carbonates. *Earth and Planetary Science Letters* 253, 96–111. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.10.015>
- Fastovsky, D.E., 2005. The Extinction of the Dinosaurs in North America. *GSA TODAY* 7.
- Fernández-Díaz, L., Fernández-González, Á., Prieto, M., 2010. The role of sulfate groups in controlling CaCO_3 polymorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 6064–6076. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.08.010>
- Fichtner, V., Strauss, H., Immenhauser, A., Buhl, D., Neuser, R.D., Niedermayr, A., 2017. Diagenesis of carbonate associated sulfate. *Chemical Geology* 463, 61–75. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.05.008>
- Fichtner, V., Strauss, H., Mavromatis, V., Dietzel, M., Huthwelker, T., Borca, C.N., Guagliardo, P., Kilburn, M.R., Göttlicher, J., Pederson, C.L., Griesshaber, E., Schmahl, W.W., Immenhauser, A., 2018. Incorporation and subsequent diagenetic alteration of sulfur in *Arctica islandica*. *Chemical Geology* 482, 72–90. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.035>
- Fike, D.A., Bradley, A.S., Rose, C.V., 2015. Rethinking the Ancient Sulfur Cycle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 43, 593–622. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060313-054802>

- Fike, D.A., Grotzinger, J.P., 2010. A $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ approach to reconstructing biogenic pyrite burial in carbonate-evaporite basins: An example from the Ara Group, Sultanate of Oman. *Geology* 38, 371–374. <https://doi.org/10.1130/G30230.1>
- Fike, D.A., Grotzinger, J.P., Pratt, L.M., Summons, R.E., 2006. Oxidation of the Ediacaran Ocean. *Nature* 444, 744–747. <https://doi.org/10.1038/nature05345>
- Foster, G.L., Royer, D.L., Lunt, D.J., 2017. Future climate forcing potentially without precedent in the last 420 million years. *Nat Commun* 8, 14845. <https://doi.org/10.1038/ncomms14845>
- Friedrich, O., Norris, R.D., Erbacher, J., 2012. Evolution of middle to Late Cretaceous oceans—A 55 m.y. record of Earth's temperature and carbon cycle. *Geology* 40, 107–110. <https://doi.org/10.1130/G32701.1>
- Fry, B., Jannasch, H.W., Molyneaux, S.J., Wirsén, C.O., Muramoto, J.A., King, S., 1991. Stable isotope studies of the carbon, nitrogen and sulfur cycles in the Black Sea and the Cariaco Trench. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 38, S1003–S1019. [https://doi.org/10.1016/S0198-0149\(10\)80021-4](https://doi.org/10.1016/S0198-0149(10)80021-4)
- Fry, B., Ruf, W., Gest, H., Hayes, J.M., 1988. Sulfur isotope effects associated with oxidation of sulfide by O_2 in aqueous solution. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section* 73, 205–210. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(88\)90001-2](https://doi.org/10.1016/0168-9622(88)90001-2)
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., 1999. Geochemistry of large river suspended sediments: silicate weathering or recycling tracer? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 4037–4051. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00307-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00307-5)
- Gaillardet, J., Galy, A., 2008. Himalaya—Carbon Sink or Source? *Science* 320, 1727–1728. <https://doi.org/10.1126/science.1159279>
- Gale, A.S., Mutterlose, J., Batenburg, S., Gradstein, F.M., Agterberg, F.P., Ogg, J.G., Petrizzo, M.R., 2020. The Cretaceous Period, in: *Geologic Time Scale 2020*. Elsevier, pp. 1023–1086. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00027-9>
- Gallala, N., Zaghbib-Turki, D., Arenillas, I., Arz, J.A., Molina, E., 2009. Catastrophic mass extinction and assemblage evolution in planktic foraminifera across the Cretaceous/Paleogene (K/Pg) boundary at Bidart (SW France). *Marine Micropaleontology* 72, 196–209. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2009.05.001>
- Garrels, R.M., Lerman, A., 1981. Phanerozoic cycles of sedimentary carbon and sulfur. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 78, 4652–4656. <https://doi.org/10.1073/pnas.78.8.4652>
- Gellatly, A.M., Lyons, T.W., 2005. Trace sulfate in mid-Proterozoic carbonates and the sulfur isotope record of biospheric evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 3813–3829. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.019>
- Gilabert, V., Arenillas, I., Arz, J.A., Batenburg, S.J., Robinson, S.A., 2021a. Multiproxy analysis of paleoenvironmental, paleoclimatic and paleoceanographic changes during the early Danian in the Caravaca section (Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 576, 110513. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110513>
- Gilabert, V., Arz, J.A., Arenillas, I., Robinson, S.A., Ferrer, D., 2021b. Influence of the Latest Maastrichtian Warming Event on planktic foraminiferal assemblages and ocean carbonate saturation at Caravaca, Spain. *Cretaceous Research* 125, 104844. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2021.104844>
- Gill, B.C., Lyons, T.W., Frank, T.D., 2008. Behavior of carbonate-associated sulfate during meteoric diagenesis and implications for the sulfur isotope paleoproxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4699–4711. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.001>
- Gill, B.C., Lyons, T.W., Jenkyns, H.C., 2011. A global perturbation to the sulfur cycle during the Toarcian Oceanic Anoxic Event. *Earth and Planetary Science Letters* 312, 484–496. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.10.030>

- Gill, B.C., Lyons, T.W., Saltzman, M.R., 2007. Parallel, high-resolution carbon and sulfur isotope records of the evolving Paleozoic marine sulfur reservoir. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 256, 156–173. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.02.030>
- Goldhaber, M.B., Kaplan, I.R., 1980. Mechanisms of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in sediments of the gulf of California. *Marine Chemistry* 9, 95–143. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90063-8](https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90063-8)
- Gomes, M.L., Hurtgen, M.T., 2015. Sulfur isotope fractionation in modern euxinic systems: Implications for paleoenvironmental reconstructions of paired sulfate–sulfide isotope records. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 157, 39–55. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.031>
- Gomes, M.L., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., 2016. Biogeochemical sulfur cycling during Cretaceous oceanic anoxic events: A comparison of OAE1a and OAE2: CRETACEOUS OCEAN ANOXIA AND SULFUR. *Paleoceanography* 31, 233–251. <https://doi.org/10.1002/2015PA002869>
- Gonzalez-Muñoz, M.T., Martinez-Ruiz, F., Morcillo, F., Martin-Ramos, J.D., Paytan, A., 2012. Precipitation of barite by marine bacteria: A possible mechanism for marine barite formation. *Geology* 40, 675–678. <https://doi.org/10.1130/G33006.1>
- Griffith, E.M., Paytan, A., Caldeira, K., Bullen, T.D., Thomas, E., 2008. A Dynamic Marine Calcium Cycle During the Past 28 Million Years. *Science* 322, 1671–1674. <https://doi.org/10.1126/science.1163614>
- Gussone, N., Böhm, F., Eisenhauer, A., Dietzel, M., Heuser, A., Teichert, B.M.A., Reitner, J., Wörheide, G., Dullo, W.-C., 2005. Calcium isotope fractionation in calcite and aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4485–4494. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.06.003>
- Gussone, N., Eisenhauer, A., Heuser, A., Dietzel, M., Bock, B., Böhm, F., Spero, H.J., Lea, D.W., Bijma, J., Nägler, T.F., 2003. Model for kinetic effects on calcium isotope fractionation ($\delta^{44}\text{Ca}$) in inorganic aragonite and cultured planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1375–1382. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01296-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01296-6)
- Gussone, N., Langer, G., Geisen, M., Steel, B.A., Riebesell, U., 2007. Calcium isotope fractionation in coccoliths of cultured *Calcidiscus leptoporus*, *Helicosphaera carteri*, *Syracosphaera pulchra* and *Umbilicosphaera foliosa*. *Earth and Planetary Science Letters* 260, 505–515. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.06.001>
- Habicht, K.S., Gade, M., Thamdrup, B., Berg, P., Canfield, D.E., 2002. Calibration of Sulfate Levels in the Archean Ocean. *Science* 298, 2372–2374. <https://doi.org/10.1126/science.1078265>
- Halevy, I., Peters, S.E., Fischer, W.W., 2012. Sulfate Burial Constraints on the Phanerozoic Sulfur Cycle. *Science* 337, 331–334. <https://doi.org/10.1126/science.1220224>
- Halverson, G.P., Dudás, F.Ö., Maloof, A.C., Bowring, S.A., 2007. Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of Neoproterozoic seawater. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 256, 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.02.028>
- Hanousek, O., Brunner, M., Pröfrock, D., Irrgeher, J., Prohaska, T., 2016. The performance of single and multi-collector ICP-MS instruments for fast and reliable $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ isotope ratio measurements. *Anal. Methods* 8, 7661–7672. <https://doi.org/10.1039/C6AY02177H>
- Hardie, L.A., 1996. Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y. *Geol* 24, 279. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1996\)024<0279:SVISCA>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024<0279:SVISCA>2.3.CO;2)
- Hayes, J.M., Waldbauer, J.R., 2006. The carbon cycle and associated redox processes through time. *Phil. Trans. R. Soc. B* 361, 931–950. <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1840>
- Heinze, C., Meyer, S., Goris, N., Anderson, L., Steinfeldt, R., Chang, N., Le Quéré, C., Bakker, D.C.E., 2015. The ocean carbon sink – impacts, vulnerabilities and challenges. *Earth Syst. Dynam.* 6, 327–358. <https://doi.org/10.5194/esd-6-327-2015>
- Henehan, M.J., Hull, P.M., Penman, D.E., Rae, J.W.B., Schmidt, D.N., 2016. Biogeochemical significance of pelagic ecosystem function: an end-Cretaceous case study. *Phil. Trans. R. Soc. B* 371, 20150510. <https://doi.org/10.1098/rstb.2015.0510>

- Henehan, M.J., Ridgwell, A., Thomas, E., Zhang, S., Alegret, L., Schmidt, D.N., Rae, J.W.B., Witts, J.D., Landman, N.H., Greene, S.E., Huber, B.T., Super, J.R., Planavsky, N.J., Hull, P.M., 2019. Rapid ocean acidification and protracted Earth system recovery followed the end-Cretaceous Chicxulub impact. *Proc Natl Acad Sci USA* 116, 22500–22504. <https://doi.org/10.1073/pnas.1905989116>
- Henrichs, S.M., Reeburgh, W.S., 1987. Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter: Rates and the role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy. *Geomicrobiology Journal* 5, 191–237. <https://doi.org/10.1080/01490458709385971>
- Hernandez Nava, A., Black, B.A., Gibson, S.A., Bodnar, R.J., Renne, P.R., Vanderkluysen, L., 2021. Reconciling early Deccan Traps CO₂ outgassing and pre-KPB global climate. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 118, e2007797118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2007797118>
- Heuser, A., Eisenhauer, A., Böhm, F., Wallmann, K., Gussone, N., Pearson, P.N., Nägler, T.F., Dullo, W.-C., 2005. Calcium isotope ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) variations of Neogene planktonic foraminifera: NEOGENE CALCIUM ISOTOPE VARIATIONS. *Paleoceanography* 20, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2004PA001048>
- Heuser, A., Eisenhauer, A., Gussone, N., Bock, B., Hansen, B.T., Nägler, T.F., 2002. Measurement of calcium isotopes ($\delta^{44}\text{Ca}$) using a multicollector TIMS technique. *International Journal of Mass Spectrometry* 13.
- Higgins, J.A., Blättler, C.L., Lundstrom, E.A., Santiago-Ramos, D.P., Akhtar, A.A., Crüger Ahm, A.-S., Bialik, O., Holmden, C., Bradbury, H., Murray, S.T., Swart, P.K., 2018. Mineralogy, early marine diagenesis, and the chemistry of shallow-water carbonate sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 220, 512–534. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.09.046>
- Hildebrand, A.R., Penfield, G.T., Kring, D.A., Pilkington, M., Camargo Z., A., Jacobsen, S.B., Boynton, W.V., 1991. Chicxulub Crater: A possible Cretaceous/Tertiary boundary impact crater on the Yucatán Peninsula, Mexico. *Geol* 19, 867. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1991\)019<0867:CCAPCT>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1991)019<0867:CCAPCT>2.3.CO;2)
- Hildebrand, A.R., Pilkington, M., Ortiz-Aleman, C., Chavez, R.E., Urrutia-Fucugauchi, J., Connors, M., Graniel-Castro, E., Camara-Zi, A., Halpenny, J.F., Niehaus, D., 1998. Mapping Chicxulub crater structure with gravity and seismic reflection data. *SP* 140, 155–176. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1998.140.01.12>
- Hinojosa, J.L., Brown, S.T., Chen, J., DePaolo, D.J., Paytan, A., Shen, S., Payne, J.L., 2012. Evidence for end-Permian ocean acidification from calcium isotopes in biogenic apatite. *Geology* 40, 743–746. <https://doi.org/10.1130/G33048.1>
- Hippler, D., Eisenhauer, A., Nägler, T.F., 2006a. Tropical Atlantic SST history inferred from Ca isotope thermometry over the last 140ka. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.07.022>
- Hippler, D., Eisenhauer, A., Nägler, T.F., 2006b. Tropical Atlantic SST history inferred from Ca isotope thermometry over the last 140ka. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.07.022>
- Hippler, D., Kozdon, R., Darling, K.F., Eisenhauer, A., Nagler, T.F., 2009. Calcium isotopic composition of high-latitude proxy carrier *Neogloboquadrina pachyderma* (sin.) 14.
- Hippler, D., Schmitt, A.-D., Gussone, N., Heuser, A., Stille, P., Eisenhauer, A., Nägler, T.F., 2003. Calcium Isotopic Composition of Various Reference Materials and Seawater. *Geostandards and Geoanalytical Research* 27, 13–19. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2003.tb00709.x>
- Hofmann, M., Schellnhuber, H.-J., 2009. Oceanic acidification affects marine carbon pump and triggers extended marine oxygen holes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 106, 3017–3022. <https://doi.org/10.1073/pnas.0813384106>
- Holmden, C., 2005. Measurement of $\delta^{44}\text{Ca}$ Using a ^{43}Ca - ^{42}Ca Double-spike TIMS Technique 1, 7.

- Holmden, C., Papanastassiou, D.A., Blanchon, P., Evans, S., 2012. $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$ variability in shallow water carbonates and the impact of submarine groundwater discharge on Ca-cycling in marine environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83, 179–194. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.12.031>
- Holser W. T., 1977. Catastrophic chemical events in history of ocean. *Nature* 267, 403–408.
- Holser, W.T., Kaplan, I.R., 1966. Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. *Chemical Geology* 1, 93–135. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(66\)90011-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(66)90011-8)
- Horita, J., Zimmermann, H., Holland, H.D., 2002. Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites 24.
- Hsu, K.J., He, Q., McKenzie, J.A., Weissert, H., Perch-Nielsen, K., Oberhansli, H., Kelts, K., LaBrecque, J., Tauxe, L., Krahenbuhl, U., Percival, S.F., Wright, R., Karpoff, A.M., Petersen, N., Tucker, P., Poore, R.Z., Gombos, A.M., Pisciotta, K., Carman, M.F., Schreiber, E., 1982. and Evolutionary Consequences 216, 8.
- Huber, B.T., Norris, R.D., 2002. Deep-sea paleotemperature record of extreme warmth during the Cretaceous 4.
- Huh, Y., 2003. Chemical weathering and climate — a global experiment: A review. *Geosci J* 7, 277–288. <https://doi.org/10.1007/BF02910294>
- Hull, P.M., Bornemann, A., Penman, D.E., Henahan, M.J., Norris, R.D., Wilson, P.A., Blum, P., Alegret, L., Batenburg, S.J., Bown, P.R., Bralower, T.J., Cournede, C., Deutsch, A., Donner, B., Friedrich, O., Jehle, S., Kim, H., Kroon, D., Lippert, P.C., Lorocho, D., Moebius, I., Moriya, K., Peppe, D.J., Ravizza, G.E., Röhl, U., Schueth, J.D., Sepúlveda, J., Sexton, P.F., Sibert, E.C., Śliwińska, K.K., Summons, R.E., Thomas, E., Westerhold, T., Whiteside, J.H., Yamaguchi, T., Zachos, J.C., 2020. On impact and volcanism across the Cretaceous-Paleogene boundary. *Science* 367, 266–272. <https://doi.org/10.1126/science.aay5055>
- Hull, P.M., Norris, R.D., 2011. Diverse patterns of ocean export productivity change across the Cretaceous-Paleogene boundary: New insights from biogenic barium: CRETACEOUS-PALEOGENE EXPORT PRODUCTIVITY. *Paleoceanography* 26, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2010PA002082>
- Husson, D., Galbrun, B., Gardin, S., Thibault, N., 2014. Tempo and duration of short-term environmental perturbations across the Cretaceous-Paleogene boundary 19.
- Jacobson, A.D., Holmden, C., 2008. $\delta^{44}\text{Ca}$ evolution in a carbonate aquifer and its bearing on the equilibrium isotope fractionation factor for calcite. *Earth and Planetary Science Letters* 270, 349–353. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.03.039>
- Jay, A.E., Niocail, C.M., Widdowson, M., Self, S., Turner, W., 2009. New palaeomagnetic data from the Mahabaleshwar Plateau, Deccan Flood Basalt Province, India: implications for the volcanostratigraphic architecture of continental flood basalt provinces. *JGS* 166, 13–24. <https://doi.org/10.1144/0016-76492007-150>
- John, S.G., 2012. Optimizing sample and spike concentrations for isotopic analysis by double-spike ICPMS. *J. Anal. At. Spectrom.* 27, 2123. <https://doi.org/10.1039/c2ja30215b>
- Johnson, D.L., Present, T.M., Li, M., Shen, Y., Adkins, J.F., 2021. Carbonate associated sulfate (CAS) $\delta^{34}\text{S}$ heterogeneity across the End-Permian Mass Extinction in South China. *Earth and Planetary Science Letters* 574, 117172. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.117172>
- Johnston, D.T., Farquhar, J., Canfield, D.E., 2007. Sulfur isotope insights into microbial sulfate reduction: When microbes meet models. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3929–3947. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.05.008>
- Jones, M.T., Jerram, D.A., Svensen, H.H., Grove, C., 2016. The effects of large igneous provinces on the global carbon and sulphur cycles. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 441, 4–21. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.06.042>
- Jørgensen, B.B., 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed- the role of sulphate reduction. *Nature* 643-645.

- Jorgensen, B.B., 1979. A theoretical model of the stable sulfur isotope distribution in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 363–374. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90201-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90201-1)
- Jørgensen, B.B., Findlay, A.J., Pellerin, A., 2019. The Biogeochemical Sulfur Cycle of Marine Sediments. *Front. Microbiol.* 10, 849. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00849>
- Jost, A.B., Bachan, A., van de Schootbrugge, B., Brown, S.T., DePaolo, D.J., Payne, J.L., 2017. Additive effects of acidification and mineralogy on calcium isotopes in Triassic/Jurassic boundary limestones: TRIASSIC/JURASSIC CALCIUM ISOTOPES. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 18, 113–124. <https://doi.org/10.1002/2016GC006724>
- Kah, L.C., Lyons, T.W., Frank, T.D., 2004. Low marine sulphate and protracted oxygenation of the Proterozoic biosphere. *Nature* 431, 834–838. <https://doi.org/10.1038/nature02974>
- Kaiho, K., Kajiwara, Y., Tazaki, K., Ueshima, M., Takeda, N., Kawahata, H., Arinobu, T., Ishiwatari, R., Hirai, A., Lamolda, M.A., 1999. Oceanic primary productivity and dissolved oxygen levels at the Cretaceous/Tertiary Boundary: Their decrease, subsequent warming, and recovery. *Paleoceanography* 14, 511–524. <https://doi.org/10.1029/1999PA900022>
- Kajiwara, Y., Kaiho, K., 1992. Oceanic anoxia at the cretaceous/tertiary boundary supported by the sulfur isotopic record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 99, 151–162. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(92\)90012-T](https://doi.org/10.1016/0031-0182(92)90012-T)
- Kampschulte, A., Bruckschen, P., Strauss, H., 2001. The sulphur isotopic composition of trace sulphates in Carboniferous brachiopods: implications for coeval seawater, correlation with other geochemical cycles and isotope stratigraphy. *Chemical Geology* 175, 149–173. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00367-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00367-3)
- Kampschulte, A., Strauss, H., 2004. The sulfur isotopic evolution of Phanerozoic seawater based on the analysis of structurally substituted sulfate in carbonates. *Chemical Geology* 204, 255–286. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.11.013>
- Kaplan, I.R., Emery, K.O., Rittenbebg, S.C., 1963. The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments off southern California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27, 297–331. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(63\)90074-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(63)90074-7)
- Kasemann, S.A., Schmidt, D.N., Pearson, P.N., Hawkesworth, C.J., 2008. Biological and ecological insights into Ca isotopes in planktic foraminifers as a palaeotemperature proxy. *Earth and Planetary Science Letters* 271, 292–302. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.04.007>
- Keller, G., 2011. Defining the cretaceous–tertiary boundary: a practical guide and return to first principles. *SEPM (Society for Sedimentary Geology)*, Tulsa 23–42.
- Keller, G., 2003. Guembelitra-dominant late Maastrichtian planktic foraminiferal assemblages mimic early Danian in central Egypt. *Marine Micropaleontology* 47, 71–99. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(02\)00116-0](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(02)00116-0)
- Keller, G., Adatte, T., Bhowmick, P.K., Upadhyay, H., Dave, A., Reddy, A.N., Jaiprakash, B.C., 2012. Nature and timing of extinctions in Cretaceous-Tertiary planktic foraminifera preserved in Deccan intertrappean sediments of the Krishna–Godavari Basin, India. *Earth and Planetary Science Letters* 341–344, 211–221. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.06.021>
- Keller, G., Li, L., MacLeod, N., 1996. The Cretaceous/Tertiary boundary stratotype section at El Kef, Tunisia: how catastrophic was the mass extinction? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 119, 221–254. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(95\)00009-7](https://doi.org/10.1016/0031-0182(95)00009-7)
- Keller, G., Mateo, P., Monkenbusch, J., Thibault, N., Puneekar, J., Spangenberg, J.E., Abramovich, S., Ashckenazi-Polivoda, S., Schoene, B., Eddy, M.P., Samperton, K.M., Khadri, S.F.R., Adatte, T., 2020. Mercury linked to Deccan Traps volcanism, climate change and the end-Cretaceous mass extinction. *Global and Planetary Change* 194, 103312. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103312>

- Kitch, G.D., Jacobson, A.D., Harper, D.T., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., Zachos, J.C., 2021. Calcium isotope composition of *Morozovella* over the late Paleocene–early Eocene. *Geology* 49, 723–727. <https://doi.org/10.1130/G48619.1>
- Kisakürek, B., Eisenhauer, A., Böhm, F., Hathorne, E.C., Erez, J., 2011. Controls on calcium isotope fractionation in cultured planktic foraminifera, *Globigerinoides ruber* and *Globigerinella siphonifera*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 427–443. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.015>
- Klaas, C., Archer, D.E., 2002. Association of sinking organic matter with various types of mineral ballast in the deep sea: Implications for the rain ratio: OCEAN CARBON-MINERAL FLUX ASSOCIATION. *Global Biogeochem. Cycles* 16, 63-1-63–14. <https://doi.org/10.1029/2001GB001765>
- Komar, N., Zeebe, R.E., 2016. Calcium and calcium isotope changes during carbon cycle perturbations at the end-Permian: END-PERMIAN CALCIUM CYCLE. *Paleoceanography* 31, 115–130. <https://doi.org/10.1002/2015PA002834>
- Kozdon, R., Kelly, D.C., Kitajima, K., Strickland, A., Fournelle, J.H., Valley, J.W., 2013. In situ $\delta^{18}\text{O}$ and Mg/Ca analyses of diagenetic and planktic foraminiferal calcite preserved in a deep-sea record of the Paleocene-Eocene thermal maximum: DIAGENETIC CEMENTS. *Paleoceanography* 28, 517–528. <https://doi.org/10.1002/palo.20048>
- Krajko, J., 2016. Isotopic signatures for origin assessment of natural uranium samples. Delft University of Technology. <https://doi.org/10.4233/UUID:5577973B-85F3-4C2A-9C2B-353C1D6EF498>
- Kring, D.A., 2007. The Chicxulub impact event and its environmental consequences at the Cretaceous–Tertiary boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 255, 4–21. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.02.037>
- Kucera, M., 2007. Chapter Six Planktonic Foraminifera as Tracers of Past Oceanic Environments, in: *Developments in Marine Geology*. Elsevier, pp. 213–262. [https://doi.org/10.1016/S1572-5480\(07\)01011-1](https://doi.org/10.1016/S1572-5480(07)01011-1)
- Kurtz, A.C., Kump, L.R., Arthur, M.A., Zachos, J.C., Paytan, A., 2003. Early Cenozoic decoupling of the global carbon and sulfur cycles: PALEOGENE C AND S CYCLES. *Paleoceanography* 18, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2003PA000908>
- Lasaga, A.C., Berner, R.A., Garrels, R.M., 1985. An Improved Geochemical Model of Atmospheric CO_2 Fluctuations Over the Past 100 Million Years, in: Sundquist, E.T., Broecker, W.S. (Eds.), *Geophysical Monograph Series*. American Geophysical Union, Washington, D. C., pp. 397–411. <https://doi.org/10.1029/GM032p0397>
- Lau, K.V., Maher, K., Brown, S.T., Jost, A.B., Altiner, D., DePaolo, D.J., Eisenhauer, A., Kelley, B.M., Lehrmann, D.J., Paytan, A., Yu, M., Silva-Tamayo, J.C., Payne, J.L., 2017. The influence of seawater carbonate chemistry, mineralogy, and diagenesis on calcium isotope variations in Lower-Middle Triassic carbonate rocks. *Chemical Geology* 471, 13–37. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.09.006>
- Lea, D.W., Boyle, E.A., 1991. Barium in planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3321–3331. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90491-M](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90491-M)
- Leavitt, W.D., Halevy, I., Bradley, A.S., Johnston, D.T., 2013. Influence of sulfate reduction rates on the Phanerozoic sulfur isotope record. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110, 11244–11249. <https://doi.org/10.1073/pnas.1218874110>
- Lehn, G.O., Jacobson, A.D., 2015. Optimization of a ^{48}Ca – ^{43}Ca double-spike MC-TIMS method for measuring Ca isotope ratios ($\delta^{44/40}\text{Ca}$ and $\delta^{44/42}\text{Ca}$): limitations from filament reservoir mixing. *J. Anal. At. Spectrom.* 30, 1571–1581. <https://doi.org/10.1039/C4JA00412D>
- Lehn, G.O., Jacobson, A.D., Holmden, C., 2013. Precise analysis of Ca isotope ratios ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) using an optimized ^{43}Ca – ^{42}Ca double-spike MC-TIMS method. *International Journal of Mass Spectrometry* 351, 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2013.06.013>

- Lemarchand, D., Wasserburg, G.J., Papanastassiou, D.A., 2004. Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 4665–4678. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.05.029>
- Li, L., Keller, G., 1999. Variability in Late Cretaceous climate and deep waters: evidence from stable isotopes. *Marine Geology* 161, 171–190. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(99\)00078-X](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(99)00078-X)
- Li, L., Keller, G., 1998a. Abrupt deep-sea warming at the end of the Cretaceous. *Geol* 26, 995. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1998\)026<0995:ADSWAT>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<0995:ADSWAT>2.3.CO;2)
- Li, L., Keller, G., 1998b. Abrupt deep-sea warming at the end of the Cretaceous 5.
- Linzmeier, B.J., Jacobson, A.D., Sageman, B.B., Hurtgen, M.T., Ankney, M.E., Petersen, S.V., Tobin, T.S., Kitch, G.D., Wang, J., 2020. Calcium isotope evidence for environmental variability before and across the Cretaceous-Paleogene mass extinction. *Geology* 48, 34–38. <https://doi.org/10.1130/G46431.1>
- Liotta, M., Rizzo, A., Paonita, A., Caracausi, A., Martelli, M., 2012. Sulfur isotopic compositions of fumarolic and plume gases at Mount Etna (Italy) and inferences on their magmatic source. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 13, Q05015. <https://doi.org/10.1029/2012GC004118>
- Liu, C., Olsson, R.K., 1992. Evolutionary radiation of microperforate planktonic Foraminifera following the K/T mass extinction event. *The Journal of Foraminiferal Research* 22, 328–346. <https://doi.org/10.2113/gsjfr.22.4.328>
- Lorens, R.B., 1981. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 553–561. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90188-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90188-5)
- Lowenstein, T.K., Timofeeff, M.N., Kovalevych, V.M., Horita, J., 2005. The major-ion composition of Permian seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 1701–1719. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.09.015>
- Lowery, C.M., Jones, H.L., Bralower, T.J., Cruz, L.P., Gebhardt, C., Whalen, M.T., Chenot, E., Smit, J., Phillips, M.P., Choumiline, K., Arenillas, I., Arz, J.A., Garcia, F., Ferrand, M., Gulick, S.P.S., Expedition 364 Science Party, 2021. Early Paleocene Paleoceanography and Export Productivity in the Chicxulub Crater. *Paleoceanogr Paleoclimatol* 36. <https://doi.org/10.1029/2021PA004241>
- Loyd, S.J., Berelson, W.M., Lyons, T.W., Hammond, D.E., Corsetti, F.A., 2012. Constraining pathways of microbial mediation for carbonate concretions of the Miocene Monterey Formation using carbonate-associated sulfate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 78, 77–98. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.028>
- Luo, Y., Boudreau, B.P., Dickens, G.R., Sluijs, A., Middelburg, J.J., 2016. An alternative model for CaCO₃ over-shooting during the PETM: Biological carbonate compensation. *Earth and Planetary Science Letters* 453, 223–233. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.08.012>
- Lyons, T.W., Walter, L.M., Gellatly, A.M., Martini, A.M., Blake, R.E., 2004. Sites of anomalous organic remineralization in the carbonate sediments of South Florida, USA: The sulfur cycle and carbonate-associated sulfate, in: *Sulfur Biogeochemistry - Past and Present*. Geological Society of America. <https://doi.org/10.1130/0-8137-2379-5.161>
- Mackenzie, F., Andersson, A., 2013. The Marine Carbon System and Ocean Acidification during Phanerozoic Time. *geochempersp* 1–227. <https://doi.org/10.7185/geochempersp.2.1>
- MacLeod, K.G., Whitney, D.L., Huber, B.T., Koeberl, C., 2007. Impact and extinction in remarkably complete Cretaceous-Tertiary boundary sections from Demerara Rise, tropical western North Atlantic. *Geological Society of America Bulletin* 119, 101–115. <https://doi.org/10.1130/B25955.1>
- MacLeod, N., 1993. The Maastrichtian-Danian radiation of triserial and biserial planktic foraminifera: Testing phylogenetic and adaptational hypotheses in the (micro)fossil record. *Marine Micropaleontology* 21, 47–100. [https://doi.org/10.1016/0377-8398\(93\)90011-L](https://doi.org/10.1016/0377-8398(93)90011-L)

- Maffre, P., Swanson-Hysell, N.L., Godd ris, Y., 2021. Limited Carbon Cycle Response to Increased Sulfide Weathering Due to Oxygen Feedback. *Geophysical Research Letters* 48, e2021GL094589. <https://doi.org/10.1029/2021GL094589>
- Marenco, P.J., Corsetti, F.A., Kaufman, A.J., Bottjer, D.J., 2008. Environmental and diagenetic variations in carbonate associated sulfate: An investigation of CAS in the Lower Triassic of the western USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1570–1582. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.033>
- Marenco, P.J., Marenco, K.N., Lubitz, R.L., Niu, D., 2013. Contrasting long-term global and short-term local redox proxies during the Great Ordovician Biodiversification Event: A case study from Fossil Mountain, Utah, USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 377, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.03.007>
- Marriott, C.S., Henderson, G.M., Belshaw, N.S., Tudhope, A.W., 2004. Temperature dependence of $\delta^7\text{Li}$, $\delta^{44}\text{Ca}$ and Li/Ca during growth of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters* 222, 615–624. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.031>
- Martin, J.H., Knauer, G.A., Karl, D.M., Broenkow, W.W., 1987. VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 34, 267–285. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(87\)90086-0](https://doi.org/10.1016/0198-0149(87)90086-0)
- Martin, R.E., 1995. Cyclic and secular variation in microfossil biomineralization: clues to the biogeochemical evolution of Phanerozoic oceans 23.
- Martinez-Ruiz, F., Ortega-Huertas, M., Palomo, I., 1999. Positive Eu anomaly development during diagenesis of the K/T boundary ejecta layer in the Agost section (SE Spain): implications for trace-element remobilization. *Terra Nova* 11, 290–296. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3121.1999.00261.x>
- Mazumdar, A., Goldberg, T., Strauss, H., 2008. Abiotic oxidation of pyrite by Fe(III) in acidic media and its implications for sulfur isotope measurements of lattice-bound sulfate in sediments. *Chemical Geology* 253, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.03.014>
- McLean, D.M., 1985. Deccan traps mantle degassing in the terminal Cretaceous marine extinctions. *Cretaceous Research* 6, 235–259. [https://doi.org/10.1016/0195-6671\(85\)90048-5](https://doi.org/10.1016/0195-6671(85)90048-5)
- Millero, F.J., Yao, W., 1993. The rate of sulfide oxidation by 6MnO , in seawater.
- Mills, J.V., DePaolo, D.J., Lammers, L.N., 2021. The influence of Ca:CO₃ stoichiometry on Ca isotope fractionation: Implications for process-based models of calcite growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 298, 87–111. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.01.016>
- Molina, E., 2013. Evidence and causes of the main extinction events in the Paleogene based on extinction and survival patterns of foraminifera. *Earth-Science Reviews* 140, 166–181. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.008>
- Morse, J.W., Andersson, A.J., Mackenzie, F.T., 2006. Initial responses of carbonate-rich shelf sediments to rising atmospheric pCO₂ and “ocean acidification”: Role of high Mg-calcites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 5814–5830. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.08.017>
- Morse, J.W., Arvidson, R.S., Lüttge, A., 2007. Calcium Carbonate Formation and Dissolution. *Chem. Rev.* 107, 342–381. <https://doi.org/10.1021/cr050358j>
- Morse, J.W., Wang, Q., Tsio, M.Y., 1997. Influences of temperature and Mg:Ca ratio on CaCO₃ precipitates from seawater. *Geol* 25, 85. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1997\)025<0085:IOTAMC>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1997)025<0085:IOTAMC>2.3.CO;2)
- Moy, A.D., Howard, W.R., Bray, S.G., Trull, T.W., 2009. Reduced calcification in modern Southern Ocean planktonic foraminifera. *Nature Geosci* 2, 276–280. <https://doi.org/10.1038/ngeo460>
- Mucci, A., 1987. Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1977–1984. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90186-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90186-4)
- N gler, T.F., Eisenhauer, A., M ller, A., Hemleben, C., Kramers, J., 2000. The $\delta^{44}\text{Ca}$ -temperature calibration on fossil and cultured *Globigerinoides sacculifer* : New tool for reconstruction of past

- sea surface temperatures. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 1, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2000GC000091>
- Nakanishi, M., Sager, W.W., Klaus, A., 1999. Magnetic lineations within Shatsky Rise, northwest Pacific Ocean: Implications for hot spot-triple junction interaction and oceanic plateau formation. *J. Geophys. Res.* 104, 7539–7556. <https://doi.org/10.1029/1999JB900002>
- Negi, J.G., Agrawal, P.K., Singh, A.P., Pandey, O.P., 1992. Bombay gravity high and eruption of Deccan flood basalts (India) from a shallow secondary plume. *Tectonophysics* 206, 341–350. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(92\)90385-J](https://doi.org/10.1016/0040-1951(92)90385-J)
- Newton, R.J., Pevitt, E.L., Wignall, P.B., Bottrell, S.H., 2004. Large shifts in the isotopic composition of seawater sulphate across the Permo–Triassic boundary in northern Italy. *Earth and Planetary Science Letters* 218, 331–345. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00676-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00676-9)
- Nielsen, L.C., DePaolo, D., Yoreo, J.D., 2012. Self-consistent ion-by-ion growth model for kinetic isotopic fractionation during calcite precipitation. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2012.02.009>
- Ohno, S., Kadono, T., Kurosawa, K., Hamura, T., Sakaiya, T., Shigemori, K., Hironaka, Y., Sano, T., Watari, T., Otani, K., Matsui, T., Sugita, S., 2014. Production of sulphate-rich vapour during the Chicxulub impact and implications for ocean acidification. *Nature Geosci* 7, 279–282. <https://doi.org/10.1038/ngeo2095>
- Owens, J.D., Gill, B.C., Jenkyns, H.C., Bates, S.M., Severmann, S., Kuypers, M.M.M., Woodfine, R.G., Lyons, T.W., 2013. Sulfur isotopes track the global extent and dynamics of euxinia during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110, 18407–18412. <https://doi.org/10.1073/pnas.1305304110>
- Pardo, A., Adatte, T., Keller, G., Oberhänsli, H., 1999. Paleoenvironmental changes across the Cretaceous–Tertiary boundary at Koshak, Kazakhstan, based on planktic foraminifera and clay mineralogy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 154, 247–273. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(99\)00114-5](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(99)00114-5)
- Paris, G., Adkins, J.F., Sessions, A.L., Webb, S.M., Fischer, W.W., 2014a. Neoproterozoic carbonate-associated sulfate records positive $\Delta^{33}\text{S}$ anomalies. *Science* 346, 739–741. <https://doi.org/10.1126/science.1258211>
- Paris, G., Donnadiu, Y., Beaumont, V., Fluteau, F., Godd ris, Y., 2016. Geochemical consequences of intense pulse-like degassing during the onset of the Central Atlantic Magmatic Province. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 441, 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.04.011>
- Paris, G., Fehrenbacher, J.S., Sessions, A.L., Spero, H.J., Adkins, J.F., 2014b. Experimental determination of carbonate-associated sulfate $\delta^{34}\text{S}$ in planktonic foraminifera shells. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 15, 1452–1461. <https://doi.org/10.1002/2014GC005295>
- Paris, G., Sessions, A.L., Subhas, A.V., Adkins, J.F., 2013. MC-ICP-MS measurement of $\delta^{34}\text{S}$ and $\Delta^{33}\text{S}$ in small amounts of dissolved sulfate. *Chemical Geology* 345, 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.02.022>
- Payne, J.L., Turchyn, A.V., Paytan, A., DePaolo, D.J., Lehrmann, D.J., Yu, M., Wei, J., 2010. Calcium isotope constraints on the end-Permian mass extinction. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107, 8543–8548. <https://doi.org/10.1073/pnas.0914065107>
- Paytan, A., Griffith, E.M., 2007. Marine barite: Recorder of variations in ocean export productivity. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 54, 687–705. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.01.007>
- Paytan, A., Kastner, M., Campbell, D., Thiemens, M.H., 2004. Seawater Sulfur Isotope Fluctuations in the Cretaceous. *Science* 304, 1663–1665. <https://doi.org/10.1126/science.1095258>
- Paytan, A., Kastner, M., Campbell, D., Thiemens, M.H., 1998. Sulfur Isotopic Composition of Cenozoic Seawater Sulfate. *Science* 282, 1459–1462. <https://doi.org/10.1126/science.282.5393.1459>

- Paytan, A., Mearon, S., Cobb, K., Kastner, M., 2002. Origin of marine barite deposits: Sr and S isotope characterization. *Geol* 30, 747. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)030<0747:OOMBDS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<0747:OOMBDS>2.0.CO;2)
- Paytan, A., Yao, W., Faul, K.L., Gray, E.T., 2020a. Sulfur Isotope Stratigraphy, in: *Geologic Time Scale 2020*. Elsevier, pp. 259–278. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00009-7>
- Paytan, A., Yao, W., Faul, K.L., Gray, E.T., 2020b. Sulfur Isotope Stratigraphy, in: *Geologic Time Scale 2020*. Elsevier, pp. 259–278. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00009-7>
- Pellerin, A., Antler, G., Holm, S.A., Findlay, A.J., Crockford, P.W., Turchyn, A.V., Jørgensen, B.B., Finster, K., 2019. Large sulfur isotope fractionation by bacterial sulfide oxidation. *Sci. Adv.* 5, eaaw1480. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw1480>
- Penman, D.E., Zachos, J.C., 2018. New constraints on massive carbon release and recovery processes during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Environ. Res. Lett.* 13, 105008. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aae285>
- Percival, L.M.E., Witt, M.L.I., Mather, T.A., Hermoso, M., Jenkyns, H.C., Hesselbo, S.P., Al-Suwaidi, A.H., Storm, M.S., Xu, W., Ruhl, M., 2015. Globally enhanced mercury deposition during the end-Pliensbachian extinction and Toarcian OAE: A link to the Karoo–Ferrar Large Igneous Province. *Earth and Planetary Science Letters* 428, 267–280. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.06.064>
- Perrin, J., Rivard, C., Vielzeuf, D., Laporte, D., Fonquernie, C., Ricolleau, A., Cotte, M., Floquet, N., 2017. The coordination of sulfur in synthetic and biogenic Mg calcites: The red coral case. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 197, 226–244. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.10.017>
- Petrizzo, M.R., Premoli Silva, I., Ferrari, P. (Eds.), 2006. DATA REPORT: PALEOGENE PLANKTONIC FORAMINIFER BIOSTRATIGRAPHY, ODP LEG 198 HOLES 1209A, 1210A, AND 1211A (SHATSKY RISE, NORTHWEST PACIFIC OCEAN), Proceedings of the Ocean Drilling Program. Ocean Drilling Program. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.198.2006>
- Petsch, S.T., Berner, R.A., 1998. Coupling the geochemical cycles of C, P, Fe, and S; the effect on atmospheric O₂ and the isotopic records of carbon and sulfur. *American Journal of Science* 298, 246–262. <https://doi.org/10.2475/ajs.298.3.246>
- Playà, E., Cendón, D.I., Travé, A., Chivas, A.R., García, A., 2007. Non-marine evaporites with both inherited marine and continental signatures: The Gulf of Carpentaria, Australia, at ~70 ka. *Sedimentary Geology* 201, 267–285. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2007.05.010>
- Pope, K.O., Baines, K.H., Ocampo, A.C., Ivanov, B.A., 1997a. Energy, volatile production, and climatic effects of the Chicxulub Cretaceous/Tertiary impact. *Journal of Geophysical Research: Planets* (1991–2012) 102, 21645–21664. <https://doi.org/10.1029/97JE01743>
- Pope, K.O., Baines, K.H., Ocampo, A.C., Ivanov, B.A., 1997b. Energy, volatile production, and climatic effects of the Chicxulub Cretaceous/Tertiary impact. *J. Geophys. Res.* 102, 21645–21664. <https://doi.org/10.1029/97JE01743>
- Premoli Silva, I., Petrizzo, M.R., Melloni, D. (Eds.), 2005. DATA REPORT: PLANKTONIC FORAMINIFERAL BIOSTRATIGRAPHY ACROSS THE CRETACEOUS/PALEOCENE BOUNDARY AT SHATSKY RISE (ODP LEG 198, NORTHWEST PACIFIC), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Volume 198. Ocean Drilling Program.
- Present, T.M., Adkins, J.F., Fischer, W.W., 2020. Variability in Sulfur Isotope Records of Phanerozoic Seawater Sulfate. *Geophys. Res. Lett.* 47. <https://doi.org/10.1029/2020GL088766>
- Present, T.M., Gutierrez, M., Paris, G., Kerans, C., Grotzinger, J.P., Adkins, J.F., 2019. Diagenetic controls on the isotopic composition of carbonate-associated sulphate in the Permian Capitan Reef Complex, West Texas. *Sedimentology* 66, 2605–2626. <https://doi.org/10.1111/sed.12615>
- Present, T.M., Paris, G., Burke, A., Fischer, W.W., Adkins, J.F., 2015. Large Carbonate Associated Sulfate isotopic variability between brachiopods, micrite, and other sedimentary components in Late Ordovician strata. *Earth and Planetary Science Letters* 432, 187–198. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.10.005>

- Raab, M., Spiro, B., 1991. Sulfur isotopic variations during seawater evaporation with fractional crystallization. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section* 86, 323–333. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(91\)90014-N](https://doi.org/10.1016/0168-9622(91)90014-N)
- Raup, D.M., Sepkoski, J.J., 1982. Mass Extinctions in the Marine Fossil Record. *Science* 215, 1501–1503. <https://doi.org/10.1126/science.215.4539.1501>
- Rees, C.E., 1973. A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 1141–1162. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90052-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90052-5)
- Rees, C.E., Jenkins, W.J., Monster, J., 1978. The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 377–381. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90268-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90268-5)
- Regenberg, M., 2007. Early diagenetic overprint in Caribbean sediment cores and its effect on the geochemical composition of planktonic foraminifera 17.
- Renne, P.R., Deino, A.L., Hilgen, F.J., Kuiper, K.F., Mark, D.F., Mitchell, W.S., Morgan, L.E., Mundil, R., Smit, J., 2013. Time Scales of Critical Events Around the Cretaceous-Paleogene Boundary. *Science* 339, 684. <https://doi.org/10.1126/science.1230492>
- Renne, P.R., Sprain, C.J., Richards, M.A., Self, S., Vanderkluysen, L., Pande, K., 2015. State shift in Deccan volcanism at the Cretaceous-Paleogene boundary, possibly induced by impact. *Science* 350, 76–78. <https://doi.org/10.1126/science.aac7549>
- Rennie, V.C.F., Paris, G., Sessions, A.L., Abramovich, S., Turchyn, A.V., Adkins, J.F., 2018. Cenozoic record of $\delta^{34}\text{S}$ in foraminiferal calcite implies an early Eocene shift to deep-ocean sulfide burial. *Nature Geosci* 11, 761–765. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0200-y>
- Rennie, V.C.F., Turchyn, A.V., 2014. The preservation of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{33}\text{S}$ in carbonate-associated sulfate during marine diagenesis: A 25 Myr test case using marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 395, 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.025>
- Revelle, R., Suess, H.E., 1957. Carbon Dioxide Exchange Between Atmosphere and Ocean and the Question of an Increase of Atmospheric CO_2 during the Past Decades. *Tellus* 9, 18–27. <https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1957.tb01849.x>
- Richards, M.A., Alvarez, W., Self, S., Karlstrom, L., Renne, P.R., Manga, M., Sprain, C.J., Smit, J., Vanderkluysen, L., Gibson, S.A., 2015. Triggering of the largest Deccan eruptions by the Chicxulub impact. *Geological Society of America Bulletin* 127, 1507–1520. <https://doi.org/10.1130/B31167.1>
- Ridgwell, A., Zeebe, R., 2005. The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system. *Earth and Planetary Science Letters* 234, 299–315. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.03.006>
- Ridgwell, A.J., 2003. An end to the “rain ratio” reign?: AN END TO THE RAIN RATIO REIGN. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 4, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2003GC000512>
- Robertson, D.S., Lewis, W.M., Sheehan, P.M., Toon, O.B., 2013. K-Pg extinction patterns in marine and freshwater environments: The impact winter model. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 118, 1006–1014. <https://doi.org/10.1002/jgrg.20086>
- Rosenthal, Y., Holbourn, A.E., Kulhanek, D.K., Expedition 363 Scientists, 2018. Expedition 363 summary, Proceedings of the International Ocean Discovery Program. International Ocean Discovery Program. <https://doi.org/10.14379/iodp.proc.363.2018>
- Royer, D.L., 2006. CO_2 -forced climate thresholds during the Phanerozoic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 5665–5675. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.031>
- Royer, D.L., Berner, R.A., Montañez, I.P., Tabor, N.J., Beerling, D.J., 2004. CO_2 as a primary driver of Phanerozoic climate. *GSA Today* 14, 4. [https://doi.org/10.1130/1052-5173\(2004\)014<4:CAAPDO>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/1052-5173(2004)014<4:CAAPDO>2.0.CO;2)
- Royer, D.L., Berner, R.A., Park, J., 2007. Climate sensitivity constrained by CO_2 concentrations over the past 420 million years. *Nature* 446, 530–532. <https://doi.org/10.1038/nature05699>

- Rudge, J.F., Reynolds, B.C., Bourdon, B., 2009. The double spike toolbox. *Chemical Geology* 265, 420–431. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.05.010>
- Rudnicki, M.D., Elderfield, H., Spiro, B., 2001. Fractionation of sulfur isotopes during bacterial sulfate reduction in deep ocean sediments at elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 777–789. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00579-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00579-2)
- Ruiz, F.M., Huertas, M.O., Palomo, I., Barbieri, M., 1992. The geochemistry and mineralogy of the Cretaceous-Tertiary boundary at Agost (southeast Spain). *Chemical Geology* 95, 265–281. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90016-X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90016-X)
- Russell, W.A., Papanastassiou, D.A., Tombrello, T.A., 1978. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 1075–1090. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90105-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90105-9)
- Sanyal, A., Hemming, N.G., Hanson, G.N., Broecker, W.S., 1995. Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera. *Nature* 373, 234–236. <https://doi.org/10.1038/373234a0>
- Sayles, F.L., 1981. The composition and diagenesis of interstitial solutions—II. Fluxes and diagenesis at the water-sediment interface in the high latitude North and South Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 1061–1086. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90132-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90132-0)
- Sayles, F.L., 1979. The composition and diagenesis of interstitial solutions—I. Fluxes across the seawater-sediment interface in the Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 527–545. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90163-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90163-7)
- Schoene, B., Eddy, M.P., Keller, C.B., Samperton, K.M., 2021. An evaluation of Deccan Traps eruption rates using geochronologic data. *Geochronology* 3, 181–198. <https://doi.org/10.5194/gchron-3-181-2021>
- Schoene, B., Eddy, M.P., Samperton, K.M., Keller, C.B., Keller, G., Adatte, T., Khadri, S.F.R., 2019. U-Pb constraints on pulsed eruption of the Deccan Traps across the end-Cretaceous mass extinction. *Science* 363, 862–866. <https://doi.org/10.1126/science.aau2422>
- Self, S., Schmidt, A., Mather, T.A., 2014. Emplacement characteristics, time scales, and volcanic gas release rates of continental flood basalt eruptions on Earth, in: *Volcanism, Impacts, and Mass Extinctions: Causes and Effects*. Geological Society of America. [https://doi.org/10.1130/2014.2505\(16\)](https://doi.org/10.1130/2014.2505(16))
- Sepkoski, J.J., 1996. Patterns of Phanerozoic Extinction: a Perspective from Global Data Bases, in: Walliser, O.H. (Ed.), *Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic: Results of the International Interdisciplinary Cooperation in the IGCP-Project 216 “Global Biological Events in Earth History.”* Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 35–51. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79634-0_4
- Sexton, P.F., Wilson, P.A., Pearson, P.N., 2006. Microstructural and geochemical perspectives on planktic foraminiferal preservation: “Glassy” versus “Frosty”: PLANKTIC FORAMINIFERA. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 7, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2006GC001291>
- Shen, L., Wang, L., Liu, C., Zhao, Y., 2021. Sr, S, and O Isotope Compositions of Evaporites in the Lanping–Simao Basin, China. *Minerals* 11, 96. <https://doi.org/10.3390/min11020096>
- Shimizu, N., Hart, S.R., 1982. Isotope fractionation in secondary ion mass spectrometry. *Journal of Applied Physics* 53, 1303–1311. <https://doi.org/10.1063/1.330636>
- Sibert, E.C., Hull, P.M., Norris, R.D., 2014. Resilience of Pacific pelagic fish across the Cretaceous/Palaeogene mass extinction. *Nature Geosci* 7, 667–670. <https://doi.org/10.1038/ngeo2227>
- Sim, M.S., Bosak, T., Ono, S., 2011. Large Sulfur Isotope Fractionation Does Not Require Disproportionation. *Science* 333, 74–77. <https://doi.org/10.1126/science.1205103>

- Sim, M.S., Ono, S., Hurtgen, M.T., 2015. Sulfur isotope evidence for low and fluctuating sulfate levels in the Late Devonian ocean and the potential link with the mass extinction event. *Earth and Planetary Science Letters* 419, 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.03.009>
- Sime, N.G., De La Rocha, C.L., Galy, A., 2005. Negligible temperature dependence of calcium isotope fractionation in 12 species of planktonic foraminifera. *Earth and Planetary Science Letters* 232, 51–66. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.01.011>
- Sime, N.G., De La Rocha, C.L., Tipper, E.T., Tripathi, A., Galy, A., Bickle, M.J., 2007. Interpreting the Ca isotope record of marine biogenic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3979–3989. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.06.009>
- Skulan, J., DePaolo, D.J., Owens, T.L., 1997. Biological control of calcium isotopic abundances in the global calcium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2505–2510. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00047-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00047-1)
- Song, Haijun, Song, Huyue, Tong, J., Gordon, G.W., Wignall, P.B., Tian, L., Zheng, W., Algeo, T.J., Liang, L., Bai, R., Wu, K., Anbar, A.D., 2021. Conodont calcium isotopic evidence for multiple shelf acidification events during the Early Triassic. *Chemical Geology* 562, 120038. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.120038>
- Song, Haijun, Wignall, P.B., Chu, D., Tong, J., Sun, Y., Song, Huyue, He, W., Tian, L., 2014. Anoxia/high temperature double whammy during the Permian-Triassic marine crisis and its aftermath. *Sci Rep* 4, 4132. <https://doi.org/10.1038/srep04132>
- Song, Haijun, Wignall, P.B., Song, Huyue, Dai, X., Chu, D., 2019. Seawater Temperature and Dissolved Oxygen over the Past 500 Million Years. *J. Earth Sci.* 30, 236–243. <https://doi.org/10.1007/s12583-018-1002-2>
- Sprain, C.J., Renne, P.R., Vanderkluyzen, L., Pande, K., Self, S., Mittal, T., 2019. The eruptive tempo of Deccan volcanism in relation to the Cretaceous-Paleogene boundary. *Science* 363, 866–870. <https://doi.org/10.1126/science.aav1446>
- Stanley, S.M., Hardie, L.A., 1998. Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 144, 3–19. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(98\)00109-6](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(98)00109-6)
- Starr, C., 1993. Atmospheric CO₂ residence time and the carbon cycle. *Energy* 18, 1297–1310. [https://doi.org/10.1016/0360-5442\(93\)90017-8](https://doi.org/10.1016/0360-5442(93)90017-8)
- Staudt, W.J., Schoonen, M.A.A., 1995. Sulfate Incorporation into Sedimentary Carbonates. *ACS Symposium Series* 612. <https://doi.org/10.1021/bk-1995-0612>
- Stott, L.D., Kennett, J.P., et al., 1990. THE PALEOCEANOGRAPHIC AND PALEOCLIMATIC SIGNATURE OF THE CRETACEOUS/PALEOGENE BOUNDARY IN THE ANTARCTIC: STABLE ISOTOPIC RESULTS FROM ODP LEG 113 in Proceedings of the Ocean Drilling Program, 113 Scientific Reports, Proceedings of the Ocean Drilling Program. Ocean Drilling Program. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.113.1990>
- Strauss, H., 1999. Geological evolution from isotope proxy signals — sulfur. *Chemical Geology* 161, 89–101. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00082-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00082-0)
- Strauss, H., 1997. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 132, 97–118. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(97\)00067-9](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(97)00067-9)
- Sweeney, R.E., Kaplan, I.R., 1980. Stable isotope composition of dissolved sulfate and hydrogen sulfide in the Black Sea. *Marine Chemistry* 9, 145–152. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90064-X](https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90064-X)
- Tang, J., Dietzel, M., Böhm, F., Köhler, S.J., Eisenhauer, A., 2008. Sr²⁺/Ca²⁺ and ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca fractionation during inorganic calcite formation: II. Ca isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 3733–3745. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.033>

- Thamdrup, B., Fossing, H., Jørgensen, B.B., 1994. Manganese, iron and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus bay, Denmark. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5115–5129. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90298-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90298-4)
- Thibault, N., Harlou, R., Schovsbo, N.H., Stemmerik, L., Surlyk, F., 2016. Late Cretaceous (late Campanian–Maastrichtian) sea-surface temperature record of the Boreal Chalk Sea. *Clim. Past* 12, 429–438. <https://doi.org/10.5194/cp-12-429-2016>
- Thode, H.G., Macnamara, J., Collins, C.B., 1949. NATURAL VARIATIONS IN THE ISOTOPIC CONTENT OF SULPHUR AND THEIR SIGNIFICANCE. *Can. J. Res.* 27b, 361–373. <https://doi.org/10.1139/cjr49b-038>
- Thomazo, C., Brayard, A., Elmeknassi, S., Vennin, E., Olivier, N., Caravaca, G., Escarguel, G., Fara, E., Bylund, K.G., Jenks, J.F., Stephen, D.A., Killingsworth, B., Sansjofre, P., Cartigny, P., 2019. Multiple sulfur isotope signals associated with the late Smithian event and the Smithian/Spathian boundary. *Earth-Science Reviews* 195, 96–113. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.06.019>
- Tostevin, R., Turchyn, A.V., Farquhar, J., Johnston, D.T., Eldridge, D.L., Bishop, J.K.B., McIlvin, M., 2014. Multiple sulfur isotope constraints on the modern sulfur cycle. *Earth and Planetary Science Letters* 396, 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.057>
- Toyama, K., Paytan, A., Sawada, K., Hasegawa, T., 2020. Sulfur isotope ratios in co-occurring barite and carbonate from Eocene sediments: A comparison study. *Chemical Geology* 535, 119454. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119454>
- Turchyn, A.V., Schrag, D.P., 2004. Oxygen Isotope Constraints on the Sulfur Cycle over the Past 10 Million Years. *Science* 303, 2004–2007. <https://doi.org/10.1126/science.1092296>
- Vellekoop, J., Esmeray-Senlet, S., Miller, K.G., Browning, J.V., Sluijs, A., van de Schootbrugge, B., Sinninghe Damsté, J.S., Brinkhuis, H., 2016. Evidence for Cretaceous–Paleogene boundary bolide “impact winter” conditions from New Jersey, USA. *Geology* 44, 619–622. <https://doi.org/10.1130/G37961.1>
- Vellekoop, J., Holwerda, F., Prámparo, M.B., Willmott, V., Schouten, S., Cúneo, N.R., Scasso, R.A., Brinkhuis, H., 2017. Climate and sea-level changes across a shallow marine Cretaceous–Palaeogene boundary succession in Patagonia, Argentina. *Palaeontology* 60, 519–534. <https://doi.org/10.1111/pala.12297>
- Vellekoop, J., Sluijs, A., Smit, J., Schouten, S., Weijers, J.W.H., Damsté, J.S.S., Brinkhuis, H., 2014. Rapid short-term cooling following the Chicxulub impact at the Cretaceous–Paleogene boundary. *PNAS* 111, 7537–7541. <https://doi.org/10.1073/pnas.1319253111>
- Venkatesan, T.R., Pande, K., Gopalan, K., 1993. Did Deccan volcanism pre-date the Cretaceous/Tertiary transition? *Earth and Planetary Science Letters* 119, 181–189. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(93\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90015-2)
- Vigier, N., Rollion-Bard, C., Spezzaferri, S., Brunet, F., 2007. In situ measurements of Li isotopes in foraminifera: IN SITU MEASUREMENTS OF LI ISOTOPES. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 8, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2006GC001432>
- Voigt, S., Gale, A.S., Jung, C., Jenkyns, H.C., 2012. Global correlation of Upper Campanian - Maastrichtian successions using carbon-isotope stratigraphy: development of a new Maastrichtian timescale. *nos* 45, 25–53. <https://doi.org/10.1127/0078-0421/2012/0016>
- Volk, T., Hoffert, M.I., 2013. Ocean Carbon Pumps: Analysis of Relative Strengths and Efficiencies in Ocean-Driven Atmospheric CO₂ Changes, in: Sundquist, E.T., Broecker, W.S. (Eds.), *Geophysical Monograph Series*. American Geophysical Union, Washington, D. C., pp. 99–110. <https://doi.org/10.1029/GM032p0099>
- W. Burdett, J., A. Arthur, M., Richardson, M., 1989. A Neogene seawater sulfur isotope age curve from calcareous pelagic microfossils. *Earth and Planetary Science Letters* 94, 189–198. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(89\)90138-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(89)90138-6)

- Wade, B.S., Pearson, P.N., Berggren, W.A., Pälike, H., 2011. Review and revision of Cenozoic tropical planktonic foraminiferal biostratigraphy and calibration to the geomagnetic polarity and astronomical time scale. *Earth-Science Reviews* 104, 111–142. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2010.09.003>
- Walker, J.C.G., 1986. Global geochemical cycles of carbon, sulfur and oxygen. *Marine Geology* 70, 159–174. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(86\)90093-9](https://doi.org/10.1016/0025-3227(86)90093-9)
- Wang, J., Jacobson, A.D., Zhang, H., Ramezani, J., Sageman, B.B., Hurtgen, M.T., Bowring, S.A., Shen, S.-Z., 2019. Coupled $\delta^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$, $\delta^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ geochemistry across the end-Permian mass extinction event. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 262, 143–165. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.07.035>
- Watson, E.B., 2004. A conceptual model for near-surface kinetic controls on the trace-element and stable isotope composition of abiogenic calcite crystals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1473–1488. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.003>
- Westerhold, T., Marwan, N., Drury, A.J., Liebrand, D., Agnini, C., Anagnostou, E., Barnet, J.S.K., Bohaty, S.M., De Vleeschouwer, D., Florindo, F., Frederichs, T., Hodell, D.A., Holbourn, A.E., Kroon, D., Lauretano, V., Littler, K., Lourens, L.J., Lyle, M., Pälike, H., Röhl, U., Tian, J., Wilkens, R.H., Wilson, P.A., Zachos, J.C., 2020. An astronomically dated record of Earth's climate and its predictability over the last 66 million years. *Science* 369, 1383–1387. <https://doi.org/10.1126/science.aba6853>
- Weyer, S., Schwieters, J.B., 2003. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry* 226, 355–368. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(03\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(03)00078-2)
- Wignall, P.B., 2001. Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth-Science Reviews* 53, 1–33. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00037-4](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00037-4)
- Witts, J.D., 2016. Marine biodiversity during the latest Cretaceous in Antarctica and the nature of the Cretaceous–Paleogene mass extinction 345.
- Witts, J.D., Newton, R.J., Mills, B.J.W., Wignall, P.B., Bottrell, S.H., Hall, J.L.O., Francis, J.E., Alistair Crame, J., 2018. The impact of the Cretaceous–Paleogene (K–Pg) mass extinction event on the global sulfur cycle: Evidence from Seymour Island, Antarctica. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 230, 17–45. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.02.037>
- Wolf-Gladrow, D.A., Zeebe, R.E., Klaas, C., Körtzinger, A., Dickson, A.G., 2007. Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. *Marine Chemistry* 106, 287–300. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.01.006>
- Wortmann, U.G., Chernyavsky, B.M., 2007. Effect of evaporite deposition on Early Cretaceous carbon and sulphur cycling. *Nature* 446, 654–656. <https://doi.org/10.1038/nature05693>
- Wortmann, U.G., Paytan, A., 2012. Rapid Variability of Seawater Chemistry Over the Past 130 Million Years. *Science* 337, 334–336. <https://doi.org/10.1126/science.1220656>
- Wotte, T., Shields-Zhou, G.A., Strauss, H., 2012. Carbonate-associated sulfate: Experimental comparisons of common extraction methods and recommendations toward a standard analytical protocol. *Chemical Geology* 326–327, 132–144. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.020>
- Yao, W., Millero, F.J., 1996. Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe(III) oxides in seawater. *Marine Chemistry* 52, 1–16. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00072-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00072-0)
- Yao, W., Paytan, A., Griffith, E.M., Martínez-Ruiz, F., Markovic, S., Wortmann, U.G., 2020. A revised seawater sulfate S-isotope curve for the Eocene. *Chemical Geology* 532, 119382. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119382>
- Yu, J., Elderfield, H., Jin, Z., Tomascak, P., Rohling, E.J., 2014. Controls on Sr/Ca in benthic foraminifera and implications for seawater Sr/Ca during the late Pleistocene. *Quaternary Science Reviews* 98, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.05.018>

- Yu, T.-L., Wang, B.-S., Shen, C.-C., Wang, P.-L., Yang, T.F., Burr, G.S., Chen, Y.-G., 2017. Improved analytical techniques of sulfur isotopic composition in nanomole quantities by MC-ICP-MS. *Analytica Chimica Acta* 988, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.08.012>
- Zachos, J.C., Arthur, M.A., Dean, W.E., 1989. Geochemical evidence for suppression of pelagic marine productivity at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* 337, 61–64. <https://doi.org/10.1038/337061a0>
- Zachos, J.C., Dickens, G.R., Zeebe, R.E., 2008. An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. *Nature* 451, 279–283. <https://doi.org/10.1038/nature06588>
- Zeebe, R.E., 2012. LOSCAR: Long-term Ocean-atmosphere-Sediment CARbon cycle Reservoir Model v2.0.4. *Geosci. Model Dev.* 5, 149–166. <https://doi.org/10.5194/gmd-5-149-2012>
- Zeebe, R.E., Wolf-Gladrow, D., 2001. CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes.
- Zeebe, R.E., Zachos, J.C., 2013. Long-term legacy of massive carbon input to the Earth system: Anthropocene versus Eocene. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 371, 20120006. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0006>
- Zhang, Z., Wang, J., 2022. A modified surface kinetic model for calcium and strontium isotope fractionation during calcite precipitation.
- Zhu, P., Macdougall, J.D., 1998. Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1691–1698. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00110-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00110-0)

Chapitre III

Perturbations du cycle du calcium
océanique pendant la transition
Crétacé-Paléogène : enregistrements
combinés des isotopes du calcium à
partir de foraminifères benthiques et
planctoniques dans l'océan Pacifique
équatorial

III.1. Introduction

Le calcium (Ca) est l'ion métallique majoritaire des biocarbonates synthétisés par les organismes calcifiant sous forme de tests (foraminifères), coccolithes (coccolithophoridés), squelettes (ex. coraux) ou encore coquilles (bivalves ou mollusques). Composant majeur des roches sédimentaires, le calcium est également le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre (3,6 wt %) et le troisième cation le plus concentré dans l'océan actuel après le sodium et le magnésium. C'est un élément essentiel à la biosphère, tant au niveau de la cellule qu'au niveau des grands cycles biogéochimiques. Le cycle du calcium est de fait intimement lié à celui du carbone puisque la précipitation de CaCO_3 constitue l'un des deux principaux flux de sortie de carbone de l'océan et est le principal flux de sortie du calcium.

Il apparaît donc nécessaire de s'intéresser au flux de CaCO_3 pour comprendre tant le cycle du carbone que celui du calcium et l'évolution des organismes biominéralisateurs en CaCO_3 . Or, lors de la synthèse de calcite ou d'aragonite, les deux principaux polymorphes de CaCO_3 dans l'océan actuel, il existe une incorporation préférentielle des isotopes du calcium les plus légers par rapport aux isotopes les plus lourds. En effet, le calcium possède 6 isotopes stables : ^{40}Ca (96.941 %), ^{42}Ca (0.647 %), ^{43}Ca (0.135 %), ^{44}Ca (2.086 %), ^{46}Ca (0.004 %) et ^{48}Ca (0.187 %) (de Laeter et al., 2003). L'incorporation de cet élément, présent sous forme d'ion Ca^{2+} plus ou moins hydraté dans l'océan (Shimizu and Hart, 1982) s'accompagne d'un fractionnement isotopique α défini de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{R_{\text{CaCO}_3}}{R_{\text{Ca dissout}}} \quad (\text{III.1})$$

Avec R le rapport isotopique $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ du calcium dans la phase solide (R_{CaCO_3}) ou liquide ($R_{\text{Ca dissout}}$).

De manière générale, le fractionnement associé à la précipitation des carbonates implique que leur composition isotopique est toujours inférieure ou égale à celle du fluide de précipitation. Pour caractériser la composition isotopique du calcium, la notation $\delta^{44/40}\text{Ca}$ (en ‰) est couramment utilisée et défini de la manière suivante :

$$\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{échantillon}} = \left(\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{ref}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ ‰} \quad (\text{III. 2})$$

Dans le cas de cette étude, le rapport isotopique de référence utilisé est celui du standard international NIST SRM 915a.

Le facteur de fractionnement isotopique α peut également être exprimé sous la forme $\Delta^{44/40}\text{Ca}$

$$\Delta^{44/40}\text{Ca} = \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{CaCO}_3} - \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{Ca dissout}}$$

Lors de la précipitation des carbonates biogéniques, le calcium utilisé provient in fine de l'eau de mer, que ce soit par pompage actif ou vacuolisation d'eau de mer (Bentov and Erez, 2005; Vigier et al., 2007).

Si le fractionnement entre l'eau de mer et les carbonates biogéniques marins est constant, alors la composition isotopique des carbonates constitue un outil précieux pour reconstituer les changements environnementaux passés. Cependant, l'amplitude du fractionnement isotopique du calcium entre carbonate biogénique et eau de mer est fonction des processus biologiques et physiologiques regroupés globalement sous le terme « effets vitaux » (ex. Gussone et al. 2005). Il présente également une dépendance à la température (ex. Marriott et al. 2004), au taux de précipitation (Alkhatib et Eisenhauer., 2017 ; Lemarchand et al., 2004 ; Tang et al., 2008) et à la composition de la solution (rapport Ca/CO₃ ; Mills et al., 2021 ; Nielsen et al., 2012). À ce titre, les isotopes du calcium peuvent être utilisés pour tracer des changements du cycle du calcium, mais aussi d'autres fluctuations environnementales sur des échelles de temps inférieures au temps de résidence du calcium dans l'océan (Clarkson et al., 2015; Kitch et al., 2021; Payne et al., 2010; Song et al., 2021; Wang et al., 2019).

Mais comment distinguer les signaux associés au $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de l'océan des signaux induits par la variabilité du fractionnement isotopique lors de la précipitation de carbonates ? Quelles informations peut-on retirer de l'analyse des isotopes du calcium dans les sédiments marins anciens ? Ce sont les questions que nous allons aborder dans la suite de cette introduction, en commençant par décrire les paramètres contrôlant la composition isotopique du calcium océanique.

III.1.1. Composition isotopique du calcium dans l'eau de mer

Compte tenu du temps de résidence océanique du calcium (environ 1 million d'années ; voir références dans Fantle and Tipper, 2014), l'océan est considéré comme isotopiquement homogène. Au premier ordre, la composition isotopique de l'océan (et des carbonates marins) dépend en partie des principaux flux d'entrée et de sortie et de leur composition isotopique. Le cycle océanique du calcium est ainsi contrôlé par les apports provenant de l'altération continentale (De La Rocha and DePaolo, 2000; Zhu and Macdougall, 1998) et des flux hydrothermaux (Amini et al., 2008; Holmden et al., 2012), et par l'export de calcium, lié à la précipitation et la sédimentation des sédiments carbonatés (Farkaš et al., 2007a; Ridgwell and Zeebe, 2005). La composition isotopique du calcium océanique $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{eau de mer}}$ est donc contrôlée à la fois par les variations de ces flux et/ou de leurs compositions isotopiques ainsi que par l'amplitude des fractionnements associés à la précipitation de CaCO_3 (Sime et al., 2007 ; Figure 40). L'altération continentale comme la précipitation des carbonates représentent des processus clés du cycle à long terme du carbone ; l'altération continentale des roches silicatées et carbonatées jointe à la précipitation des carbonates exerce une influence essentielle sur l'alcalinité des océans. L'étude de l'évolution du bilan océanique du calcium permet donc par extension d'avoir des informations sur l'évolution du cycle du carbone et les paramètres qui le contrôlent (ex. Komar and Zeebe, 2016; Payne et al., 2010) ainsi que sur l'évolution du climat et du système des carbonates (ex. Lasaga et al., 2013).

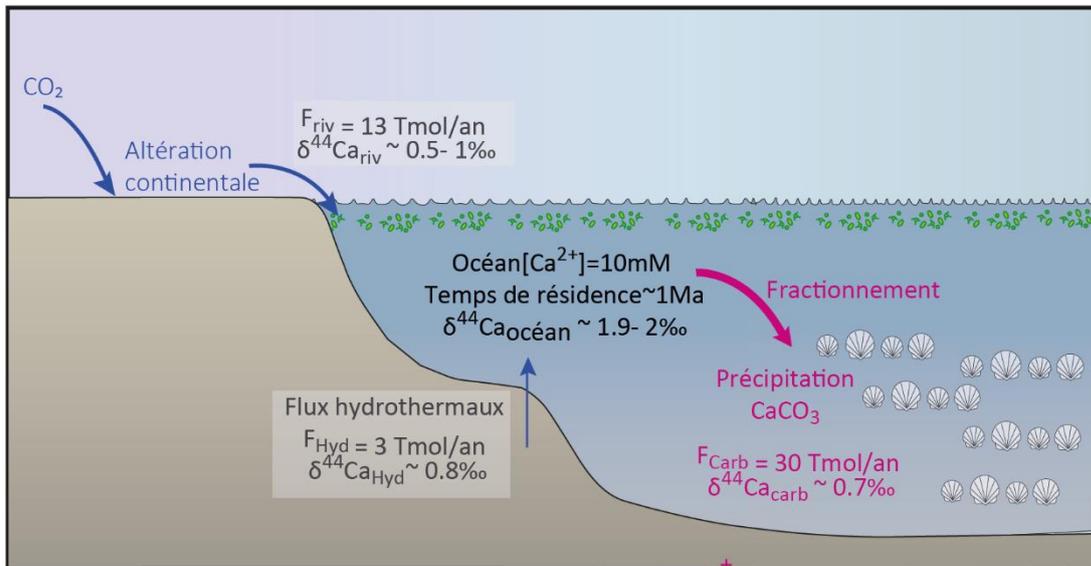


Figure 40 : Illustration simplifiée des principales composantes du cycle du calcium marin ainsi que leur composition isotopique dans l'océan moderne (notée $\delta^{44}\text{Ca}$) normalisée par rapport au NIST SRM 915a. Le temps de résidence dans l'océan moderne est d'environ 1 Ma (Broecker and Peng, 1982). Les différents flux sont basés sur les estimations du Milliman (1993), Berner and Berner (1996), et Holmden et al. (2012) pour l'océan moderne (résumé dans de DePaolo, (2004)). Abréviations: riv: rivières; Carb: carbonates.

Ces éléments sur le cycle du calcium ont donc motivé de nombreuses études visant à interpréter et quantifier les changements passés dans le bilan océanique du Ca (ex. De La Rocha and DePaolo, 2000; Fantle and DePaolo, 2005; Farkaš et al., 2007; Griffith et al., 2008; Heuser et al., 2005). Dans cette optique, le $\delta^{44/40}\text{Ca}$ des carbonates marins (roche totale, vases carbonatées, foraminifères monospécifiques, coccolithophores, coraux...) a été largement utilisé comme proxy de la composition isotopique du calcium de l'eau de mer (Figure 41; e.g; Blättler et al., 2012; De La Rocha and DePaolo, 2000; Du Vivier et al., 2015; Griffith et al., 2008; Skulan et al., 1997). Il est ainsi possible de reconstruire l'évolution du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ des sédiments carbonatés au cours de l'histoire de la Terre, notamment lors du Phanérozoïque.

La Figure 41 représente une compilation de différentes reconstructions du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de l'eau de mer durant le Phanérozoïque à partir de différents sédiments carbonatés (foraminifères, bélemnites, brachiopodes et carbonates en roche totale) ainsi que la barytine, après correction du fractionnement isotopique du calcium relative à chaque phase carbonatée. L'enregistrement du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de l'eau de mer au cours du Phanérozoïque montre de grandes oscillations sur une échelle de temps de l'ordre de 100 Ma, dont l'amplitude est plus importante au cours du Paléozoïque que du Mésozoïque-Cénozoïque (Blättler et al., 2012 ; Farkaš et al., 2007 ; Figure 2).

Il est en effet évident un shift positif majeur d'une magnitude de 2 ‰ au cours du Carbonifère, suivi d'une diminution des valeurs aboutissant à un minimum à la fin du Trias. À partir du Jurassique, les valeurs ont tendance à devenir plus positives et l'amplitude des oscillations est moins importante.

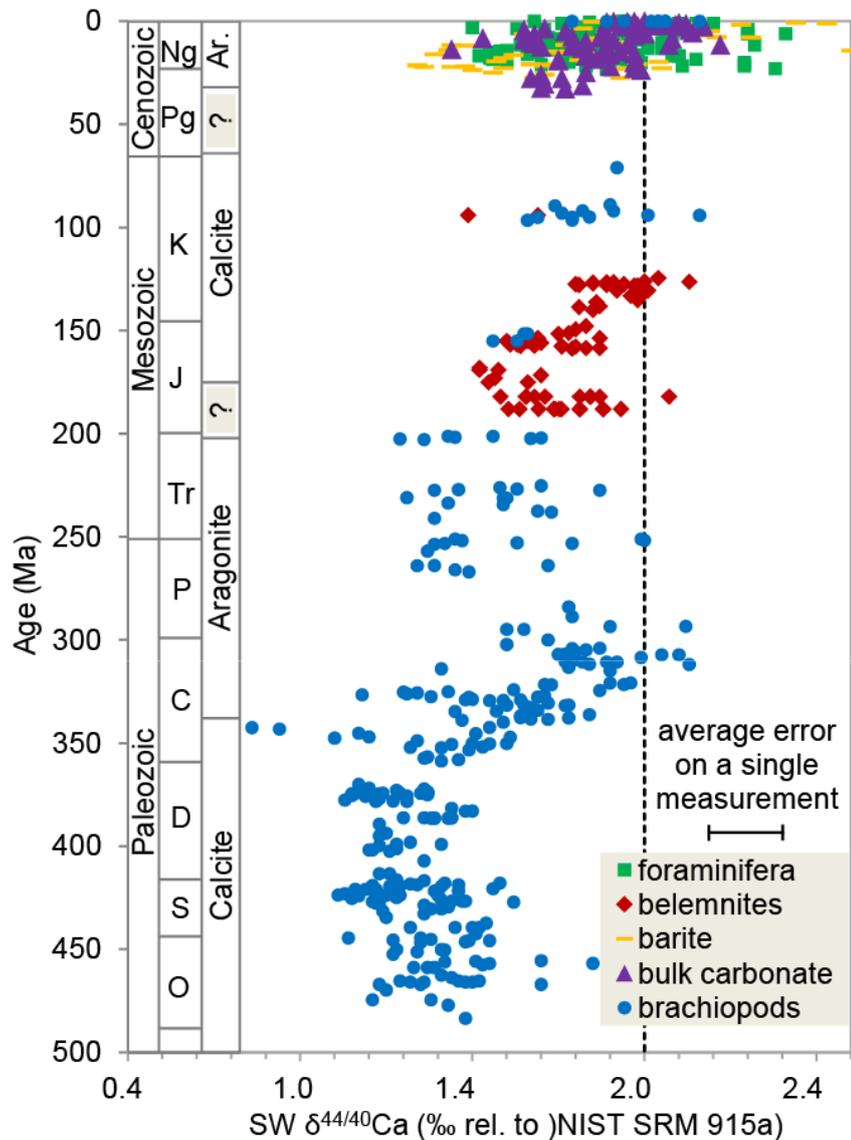


Figure 41 : Reconstruction du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de l'eau de mer durant le Phanérozoïque à partir de différents sédiments carbonatés (foraminifères, bélemnites, brachiopodes et carbonates en roche totale) ainsi que la barytine après correction du fractionnement isotopique du calcium relative à chaque phase carbonatée. Les valeurs de $\delta^{44/40}\text{Ca}$ sont normalisées par rapport au NIST SRM 915a. Les oscillations de la composition isotopique du calcium des carbonates reflètent les changements du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de l'eau de mer au cours du Phanérozoïque. Elles suivent l'alternance des mers aragonitiques et calcitiques au cours du Paléozoïque et d'une partie du Mésozoïque, tandis qu'à partir du Jurassique les valeurs sont influencées par le développement de la calcification pélagique qui pourrait largement expliquer les changements vers des valeurs plus positives. Modifié de Blättler et al, (2012).

Pour comprendre ce signal et son implication paléoenvironnementale, il est nécessaire de corriger le fractionnement isotopique du calcium entre différents carbonates biogéniques et l'eau de mer. Il faut donc supposer qu'il est connu et constant. Dans ce contexte, une problématique essentielle concerne la nature du fractionnement observé entre l'eau de mer et les carbonates. Qu'est-ce qui le contrôle? A-t-il pu varier au cours du temps ? Ces questionnements vont structurer la suite de ce chapitre et permettront de fournir les éléments nécessaires à l'interprétation du signal paléoenvironnemental du $\delta^{44/40}\text{Ca}$, que ce soit pour comprendre l'évolution du $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{eau de mer}}$ et donc du cycle du calcium ou celle du fractionnement des isotopes du calcium lors de la précipitation des carbonates et donc des paramètres associés.

III.1.2. Facteurs contrôlant le fractionnement isotopique dans les carbonates.

L'origine des fractionnements isotopiques du calcium durant la précipitation des carbonates a fait l'objet de nombreux débats au cours des vingt dernières années. Ce fractionnement isotopique provient de l'incorporation préférentielle des isotopes légers dans la phase solide, ce qui enrichit relativement la solution de précipitation en isotope lourd (ex. Skulan et al., 1997). Par conséquent, les sédiments carbonatés ont en moyenne une composition isotopique plus légère (d'environ 1 ‰/amu) que la solution à partir de laquelle ils ont précipité. Ce processus permet d'envisager diverses applications des isotopes du calcium comme traceur (paléo)-environnemental. En effet, le fractionnement isotopique du Ca est gouverné par plusieurs paramètres environnementaux et/ou biologiques (minéralogie des carbonates, taux de précipitation de CaCO_3 , composition chimique, température ou salinité du milieu de précipitation).

III.1.2.1. Différence de fractionnement entre les différents polymorphes de CaCO_3

L'effet de la minéralogie des carbonates sur le fractionnement des isotopes du calcium a été documenté par différentes études (ex. Gussone et al., 2005 ; Heuser et al., 2005 ; Böhm et al.,

2006 ; Gussone et al., 2005, 2003). Ces travaux ont montré que la calcite est isotopiquement plus lourde que l'aragonite, avec un $\delta^{44/40}\text{Ca}$ d'environ $0,95 \pm 0,3 \text{ ‰}$; ex. Gussone et al., 2005; Heuser et al., 2005), contre $0,4 \pm 0,2 \text{ ‰}$ pour l'aragonite (NIST SRM 915a ; ex. Böhm et al., 2006; Gussone et al., 2005, 2003). La calcite serait donc moins fractionnée que l'aragonite par rapport à l'eau de mer, même si des expériences inorganiques plus récentes ne confirment pas cette observation initiale en suggérant des gammes de fractionnement similaire entre calcite et aragonite (AlKhatib and Eisenhauer, 2017a, 2017b). Cette différence de fractionnement entre calcite et aragonite reflèterait la différence de coordination et des forces de liaison Ca-O dans les cristaux de calcite et d'aragonite. Les liaisons Ca-O sont en effet environ 60 % plus fortes dans la structure calcite que dans l'aragonite, engendrant un fractionnement plus important en faveur des isotopes lourds (Gussone et al., 2005). La suite de cette partie sera axée principalement sur les fractionnements associés à la précipitation de la calcite, qui représente la principale archive utilisée dans cette étude.

III.1.2.2. Dépendance du fractionnement à la température

La dépendance du fractionnement isotopique du calcium à la température est un sujet qui a été largement étudié durant les années 2000 avec l'idée que le $\delta^{44/40}\text{Ca}$ des foraminifères devenir un paléothermomètre en complément des proxys de température alors couramment utilisé ($\delta^{18}\text{O}$ et Mg/Ca ; Hippler et al., 2006). Plusieurs études ont examiné cette dépendance, à partir d'expériences de précipitation de calcite inorganique (Figure 43.A ; AlKhatib and Eisenhauer, 2017 ; Lemarchand et al., 2004 ; Marriott et al., 2004 ; Tang et al., 2008) ou de carbonates biogéniques provenant d'expériences de culture ou de calibrations *core-top* (Figure 42A ; Gussone et al., 2005 ; Hippler et al., 2009 ; Sime et al., 2005). Lorsqu'une dépendance du fractionnement à la température est observée (Gussone et al., 2003; Hippler et al., 2006a, 2009; Kasemann et al., 2008), celle-ci reste inférieure à $0,1 \text{ ‰/°C}$.

L'espèce *Globigerinoides sacculifer* constitue une exception notable, avec une dépendance du fractionnement à la température de l'ordre de $0,24 \text{ ‰/°C}$ (Gussone et al., 2003; Nägler et al., 2000). Cependant, cette relation n'a pas pu être reproduite lors de cultures ultérieures. Par exemple l'étude de (Sime et al., 2005) réalisée sur 12 espèces de foraminifères planctoniques, dont *G. sacculifer*, ne montre aucune corrélation entre le fractionnement et la température. Ces auteurs suggèrent que des effets biologiques (i.e. métaboliques et physiologiques en lien avec la

profondeur de calcification) peuvent se surimposer à celui de la température chez les foraminifères. De même, toutes les expériences de précipitation de calcite inorganique ne montrent pas une relation forte entre fractionnement isotopique et température (Marriott et al., 2004).

III.1.2.3. Une relation entre le fractionnement et le taux de précipitation

La relation entre fractionnement isotopique et taux de précipitation a été étudiée par des expériences de précipitation de calcite inorganique (Figure 43.B; Alkhatib and Eisenhauer, 2017a; Lemarchand et al., 2004; Tang et al., 2008) et de modélisation (DePaolo, 2011; Zhang and Wang, 2022). Ces études montrent que même à température constante, il existe une large gamme de $\delta^{44/40}\text{Ca}$, ce qui suggère que la température est loin d'être le seul paramètre qui contrôle le fractionnement du calcium. Ces études mettent notamment en évidence l'importance du taux de précipitation.

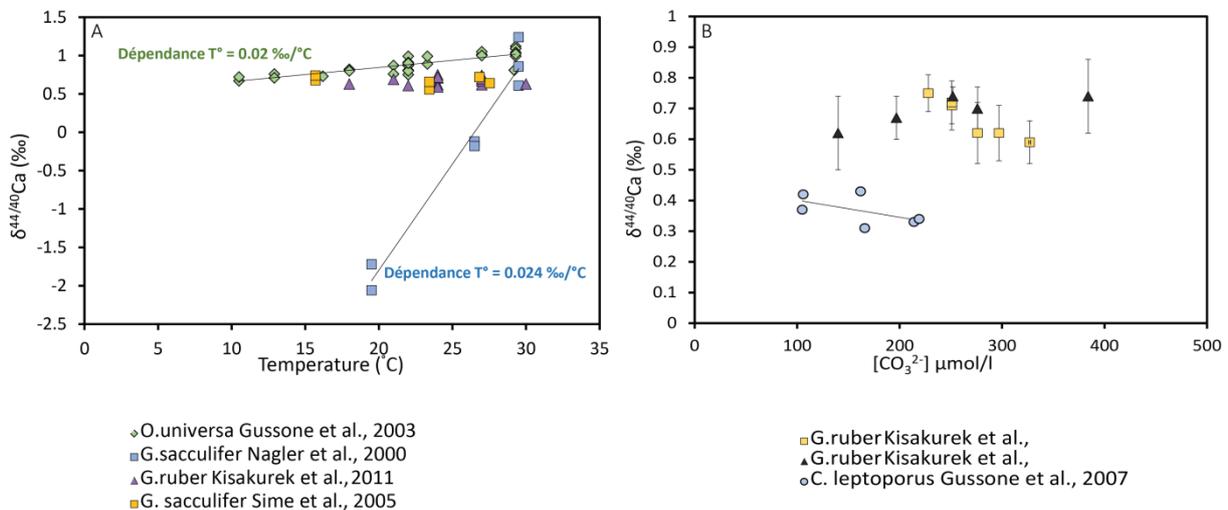


Figure 42 : Contrôle de la température et de la concentration en ion carbonate sur la composition isotopique du calcium pour différentes espèces de foraminifères planctoniques et l'espèce coccolithophore *C. leptoporus*. La dépendance du fractionnement du calcium de la température varie selon les espèces et selon les expériences, mais quand elle existe, cette dépendance reste généralement faible. La dépendance de ce fractionnement de la concentration en ion carbonate reste peu étudiée dans les carbonates biogéniques. Les valeurs de $\delta^{44/40}\text{Ca}$ sont normalisées par rapport au NIST SRM 915a.

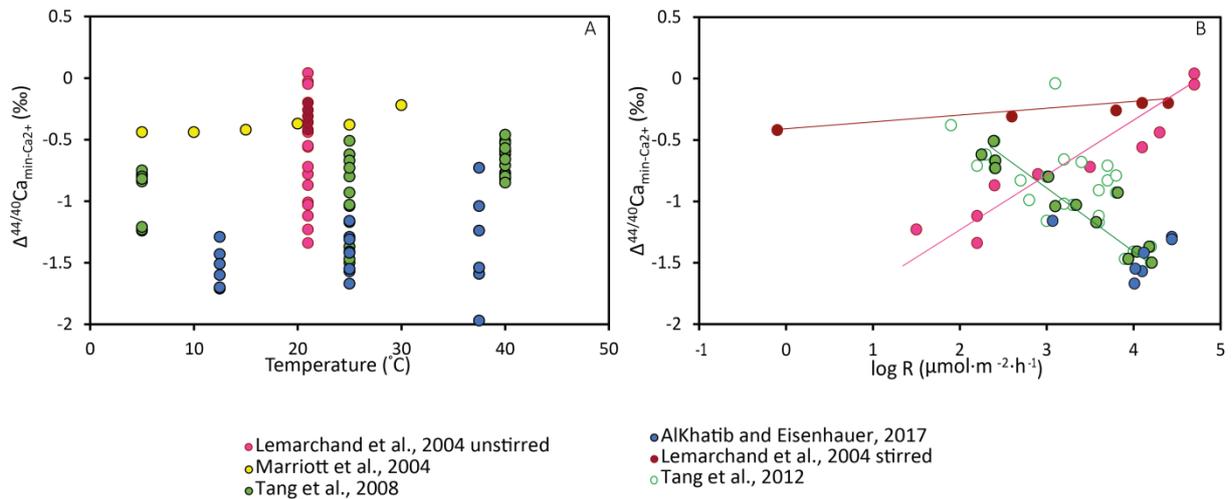


Figure 43 : Contrôle de la température et de la concentration en ion carbonate sur la composition isotopique du calcium pour les carbonates inorganiques. Ces expériences montrent une large gamme de $\delta^{44/40}\text{Ca}$ pour une température donnée suggérant que d'autres mécanismes sont susceptibles de contrôler ce fractionnement tel que le taux de précipitation et la concentration en ion carbonate. La dépendance du fractionnement du taux de précipitation varie selon les expériences. Les valeurs de $\delta^{44/40}\text{Ca}$ sont normalisées par rapport au NIST SRM 915a.

Toutefois, le fait que le lien observé entre fractionnement et taux de précipitation ne soit pas toujours le même (Figure 43 B) complique la compréhension des mécanismes à l'origine de ce phénomène. Il est généralement supposé une quasi-absence de fractionnement isotopique du calcium à l'équilibre entre CaCO_3 et phase liquide (Fantle and DePaolo, 2007). Une exception notable provient des résultats expérimentaux de Lemarchand et al., (2004) dont sont issus des facteurs de fractionnements isotopiques à l'équilibre de -1,4‰ et -0,4‰ pour les solutions non mélangée et mélangée respectivement.

III.1.2.4. Comment relier le taux de précipitation et les variations du fractionnement isotopique? Les effets cinétiques lors de la précipitation de la calcite

Les premières expériences de précipitation de calcite inorganique suggèrent que la croissance de la calcite se produit suite au changement de l'état de saturation (sursaturation) à la surface du cristal grâce à la diffusion des ions carbonates vers la surface du cristal en croissance (Lemarchand et al., 2004). Cette interprétation suppose l'existence d'une couche de solution intermédiaire entre la surface du cristal et la solution à travers laquelle les ions diffusent avant leur incorporation à la surface du cristal. À des vitesses de précipitation lentes, le flux d'ions reçu

par la surface du cristal est faible en raison de la diffusion à travers la couche de solution intermédiaire, où le fractionnement isotopique se produit. Par conséquent, à de faibles taux de précipitation, la surface du cristal incorpore des matériaux fractionnés par la diffusion à travers la couche de solution intermédiaire. Dans le cas contraire (i.e. vitesse de précipitation rapide), le flux des ions arrivés à la surface du cristal est plus important et moins fractionné par la diffusion.

Des études ultérieures ont également investigué ce lien (Druhan et al., 2013; Nielsen et al., 2012; Tang et al., 2008). En général, ces études suggèrent qu'un état de saturation élevé de l'eau de mer par rapport à la calcite engendre une augmentation du taux de précipitation et donc un fractionnement plus important. La relation entre taux de précipitation et fractionnement diffère donc de celle proposée par Lemarchand et al. (2004). Pour expliquer ces effets cinétiques, deux types de modèles ont été proposés : (1) le modèle de piégeage de la croissance «Growth Entrapment Model» (Alkhatib and Eisenhauer, 2017a; Tang et al., 2008; Watson, 2004) qui suppose que la surface du cristal en croissance est en équilibre avec la solution aqueuse et que la diffusion à travers la région du cristal à la limite avec la surface de ce dernier contrôle l'incorporation des différents isotopes (i.e. fractionnement par diffusion dans la région cristalline proche de la surface de cristal nouvellement formée), et (2) le modèle de réaction de surface (DePaolo, 2011; Nielsen et al., 2012) qui suppose que le transport par diffusion au niveau de la région du cristal proche de la surface est négligeable et que le fractionnement est contrôlé par les échanges de masse à l'interface solide-liquide. Au-delà de ces expériences inorganiques, l'absence de fractionnement observé dans les milieux naturels où la précipitation de calcite s'effectue dans des conditions proches de l'équilibre (eau interstitielle (Fantle and DePaolo, 2007) ou aquifères continentaux (Jacobson and Holmden, 2008) soutient l'idée qu'il n'y a pas ou très peu de fractionnement à l'équilibre. Par conséquent, le fractionnement lors de la précipitation des carbonates serait associé à des effets cinétiques. Cependant, avant de s'en assurer, il est important de chercher à comprendre pourquoi toutes les expériences de précipitation de carbonates inorganiques ne fournissent pas les mêmes résultats.

III.1.2.5. Incohérences entre expériences

En effet, il existe de nombreuses incohérences entre les résultats des différentes études. Ainsi, Lemarchand et al, (2004) proposent l'existence d'un fractionnement à l'équilibre pour expliquer leurs résultats quand les autres expériences proposent au contraire l'absence de fractionnement

à l'équilibre (ou un très faible fractionnement). Cela étant dit, même au sein de ces dernières, le lien taux de précipitation-fractionnement isotopique peut varier. Il a été suggéré que ces résultats contradictoires pourraient être dus au passage par une phase intermédiaire (carbonate de calcium amorphe - ACC Nielsen et al., 2012). Nielsen et al. proposent ainsi que lors des expériences réalisées par Lemarchand et al, (2004) la formation de calcite pourrait être précédée par la formation d'ACC dont les mécanismes de fractionnement diffèrent de ceux de la calcite.

Une autre piste explicative pour ces incohérences provient de la diversité des protocoles utilisés. En effet, certaines études (Alkhatib and Eisenhauer, 2017b; Lemarchand et al., 2004) utilisent le carbonate d'ammonium ((NH₄)₂CO₃) comme source d'ions carbonates pour la précipitation des carbonates du calcium. Or, la complexation Ca²⁺ – NH₃ pourrait conduire à des effets isotopiques à l'équilibre qui se superposent au fractionnement isotopique cinétique (Alkhatib and Eisenhauer, 2017), ce qui impacterait donc davantage les expériences utilisant le carbonate d'ammonium. Ce problème ne s'observerait pas dans les autres expériences. Par exemple, Tang et al, (2008) se basent sur la diffusion du CO₂ dans une enceinte contrôlée (Tang et al., 2008). Dans ce cas, même si NH₄⁺ est présent sous forme de NH₄Cl dans la solution de précipitation, les concentrations en NH₃ sont bien plus faibles. Enfin, l'utilisation de chemostat (Mills et al., 2021) permet d'éviter la présence de NH₃ et donc évitent ce problème de complexations.

Néanmoins, bien que toutes les expériences ne soient pas en accord, il y existe un consensus sur le fait que, pour la calcite inorganique, l'amplitude du fractionnement isotopique augmente avec le taux de précipitation (Tang et al. 2008 ; DePaolo 2011). Le corollaire de cette observation est la validation qu'à l'équilibre, le fractionnement des isotopes du calcium entre la solution et le solide est faible, voire nul.

III.1.2.6. Taux de précipitation vs. concentration en ion carbonate

Isoler l'effet du taux de précipitation d'autres effets liés au pH, à la température et à la concentration en ion carbonate peut également s'avérer difficile. L'hypothèse de la dépendance du fractionnement du taux de précipitation est en effet dans la plupart de cas basé sur des modèles/expériences où le taux de précipitation varie avec la concentration en ion CO₃²⁻ de la solution, ce qui suggère que les effets de changement de concentrations de CO₃²⁻ s'ajoutent à celui du taux de précipitation (ex. Tang et al., 2008a ; Lemarchand et al., 2004; Alkhatib and

Eisenhauer., 2017). Cela rend délicate l'évaluation des contributions respectives des taux de précipitation en fonction de la concentration en ions carbonate. Par exemple, Nielsen et al, (2012) ont utilisé un modèle de croissance cristalline "ion par ion" pour suivre le taux de précipitation en fonction du degré de saturation de la solution. Leur modèle suggère qu'à un état de saturation donné, une augmentation du rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ conduit à une croissance de la calcite proche de l'équilibre isotopique. Cela est dû au changement du taux d'échange du calcium entre la surface du cristal et la solution. Ces résultats de modélisation sont en accord avec certains résultats expérimentaux (DePaolo, 2011; Tang et al., 2008) qui suggèrent un fractionnement isotopique moindre pour des rapports $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ élevés, bien que le degré de dépendance à la stœchiométrie de la solution reste discutable (Mills et al., 2021).

Dans le cas des carbonates biogéniques, à une température donnée, les expériences de culture des espèces *Globigerinoides ruber* et *Globigerinella sifonifera* semblent montrer un faible fractionnement des isotopes du calcium à des taux de croissance élevés (Figure 42.A, Kısakürek et al., 2011). Cependant, cette observation nécessite d'être confirmée par des mesures plus précises, car la gamme des valeurs $\delta^{44/40}\text{Ca}$ pour chaque espèce n'est que de 0,2 ‰ environ, ce qui est équivalent aux incertitudes analytiques. De plus, cette étude ne met pas en évidence de corrélation claire entre le fractionnement des isotopes du calcium et les concentrations en CO_3^{2-} . Ces résultats diffèrent d'autres expériences de culture de carbonate biogénique (ex. : espèces de coccolithophores *E. huxleyi* et *C. leptoporus* ; Gussone et al., 2007 ; Figure 42.B) , qui suggèrent que le fractionnement isotopique du calcium augmente avec la concentration en ions carbonate.

Dans l'ensemble, malgré la complexité de la dépendance du fractionnement du calcium à la chimie des carbonates, il apparaît que la concentration en CO_3^{2-} et le taux de précipitation partagent les mêmes effets sur le fractionnement isotopique du calcium. De plus, ils sont susceptibles d'être liés à une cause similaire en termes de paramètres du système carbonate. Ce lien a permis aux isotopes du calcium de servir de proxy de différentes perturbations environnementales durant des périodes où des crises de biocalcification ont été documentées (Wang et al., 2021 ; Linzmeier et al., 2020 ; Kitch et al., 2021).

Dans la partie suivante, nous utilisons cette compréhension du fractionnement des isotopes du calcium pour explorer quelques enregistrements du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ des carbonates au cours du Phanérozoïque.

III.1.3. Variations séculaires du $\delta^{44}\text{Ca}$

L'objectif de cette section est de comprendre l'origine des variations observées dans divers enregistrements du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de carbonates sédimentaires au cours des 550 derniers millions d'années (Figure 2). Nous commencerons par l'enregistrement à long terme du Phanérozoïque avant de nous intéresser à quelques exemples à plus court terme. Ces différents enregistrements, sur des échelles de temps différentes, illustrent l'importance respective du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de l'eau de mer et du fractionnement isotopique dans le contrôle du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ des carbonates sédimentaires.

III.1.3.1. Le Phanérozoïque

a- Oscillation entre mer aragonitique et mer calcitique

Nous pouvons désormais utiliser notre présentation sur le fractionnement des isotopes du calcium pour comprendre ce qui contrôle les variations observées dans la Figure 41. Les variations à long terme de l'enregistrement du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de l'eau de mer au cours du Paléozoïque sont cohérentes avec les alternances entre mer calcitique et mer aragonitique, qui reflètent les changements de composition en ions majeurs de l'eau de mer, en particulier les concentrations en Mg^{2+} , Ca^{2+} et SO_4^{2-} . En effet, les changements des rapports Mg/Ca et la concentration en sulfate de l'eau de mer impactent la minéralogie des carbonates (Barkan et al., 2020; Hardie, 1996; Morse et al., 1997). Le Mg^{2+} et le SO_4^{2-} sont plus facilement incorporés dans le réseau cristallin de la calcite que de l'aragonite, mais leurs incorporations rendent la calcite moins stable et plus soluble (Morse et al., 1997). Ainsi, pendant les périodes où les rapports Mg/Ca et les concentrations en sulfate océaniques sont élevés, la formation de calcite se retrouve inhibée et la précipitation d'aragonite et HMC (calcite à haute teneur en magnésium) est favorisée. À l'inverse, les périodes calcitiques, au cours desquelles la calcite faiblement magnésienne (LMC) est plus abondante, sont caractérisées par des rapports Mg/Ca et des concentrations en sulfate plus faibles.

En général, les périodes de mer calcitique sont caractérisées par un $\delta^{44/40}\text{Ca}$ océanique plus bas que les périodes de mer aragonitique. Ceci est attribuable au facteur de fractionnement plus faible entre l'eau de mer la calcite que l'aragonite. Ainsi, les périodes géologiques où le dépôt de

carbonate est dominé par la précipitation de calcite sont caractérisées par un enrichissement relatif de l'eau de mer en isotope léger, c.à.d. un $\delta^{44/40}\text{Ca}$ océanique plus faible que lors des périodes dominées par la précipitation d'aragonite.

Cependant, le changement de $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de l'eau de mer durant la transition entre mer calcitique et mer aragonitique au début du Cénozoïque est moindre que lors de la transition Carbonifère. Cela s'explique par le développement de la calcification pélagique à partir du Jurassique (Blättler et al., 2012). En effet, la précipitation des carbonates fonctionne d'une manière différente avant le développement de la calcification pélagique au cours du Mésozoïque. Si la production de carbonates est surtout associée aux plateformes au début du Phanérozoïque, la production est dominée par les foraminifères planctoniques et les coccolithophoridés au cours du Méso-Cénozoïque (ex. Bown et al., 2004; Martin, 1995). Dans ces organismes, la biocalcification produit un $\delta^{44/40}\text{Ca}$ intermédiaire de l'ordre $\sim 0.7 \pm 0.2$ ‰ (NIST SRM 915a) indépendant de la minéralogie des squelettes (Böhm et al., 2006; Gussone et al., 2007). Les carbonates pélagiques tamponnent alors les variations du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de l'eau de mer associée aux transitions entre les mers calcitique et aragonitique (Blättler et al., 2012).

b- Perturbation du $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{eau de mer}}$ via le changement de l'altération continentale

Différentes reconstructions du $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{eau de mer}}$ existent pour les 35 derniers millions d'années du Phanérozoïque (Figure 44). Elles ont été réalisées à partir de carbonates en roche totale (De La Rocha and DePaolo, 2000; Fantle and DePaolo, 2005), de barytine (Griffith et al., 2008) ou de carbonates biogéniques (Farkaš et al., 2007b). Ces données montrent des fluctuations du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de l'eau de mer d'une durée de quelques millions d'années indiquant que le cycle du calcium océanique fut rarement à l'équilibre (Figure 44). On peut exclure que ces variations soient liées à la transition mer calcitique-aragonitique, car comme expliqué dans le paragraphe précédent, au cours du Cénozoïque la forte production de carbonates pélagiques aurait tamponné ces changements de $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de l'eau de mer (Blättler et al., 2012).

Il a été suggéré que ce déséquilibre résulte d'une augmentation de flux de calcium issue de l'altération continentale des roches silicatées par rapport au flux de calcium issu des roches carbonatées. En effet, il existe une différence de signature isotopique du calcium des roches carbonatées ($\delta^{44/40}\text{Ca} = 0.60$ ‰, NIST SRM 915a) par rapport aux roches silicatées ($\delta^{44/40}\text{Ca} = 0.94$ ‰, NIST SRM 915a, Fantle and Tipper, 2014). Les changements du $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{eau de mer}}$ sur cette

période peuvent alors s'interpréter comme un changement de la nature des roches soumises à l'altération continentale : si davantage de carbonates que de silicates sont altérés, alors $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{Riv}}$ (Figure 40) diminue et par conséquent $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{eau de mer}}$ diminue également. Les changements de $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{eau de mer}}$ reflèteraient donc un changement dans la part respective de calcium provenant des roches carbonatées ou silicatées lors de l'altération continentale (Griffith et al., 2008). Or, l'altération des carbonates est généralement considérée comme neutre du point de vue du bilan du CO_2 atmosphérique sur le long terme. Savoir si davantage ou moins de calcium provient de l'altération des silicates est donc indispensable pour comprendre le rôle l'altération continentale dans le contrôle de la teneur en CO_2 atmosphérique.

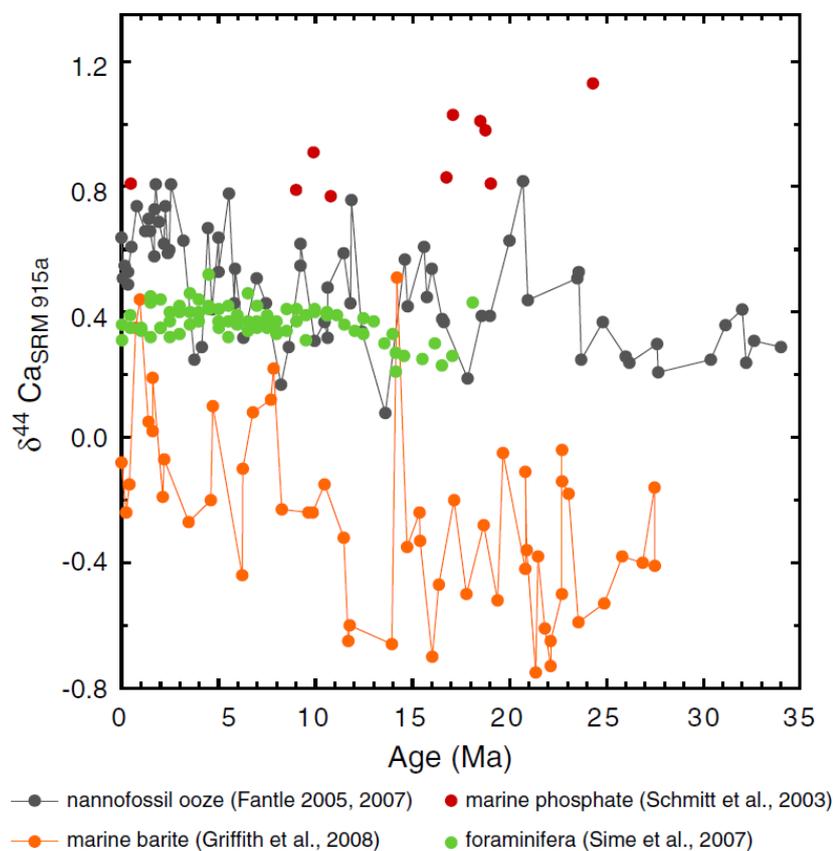


Figure 44 : Reconstruction du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de l'eau de mer au cours de la fin du Cénozoïque basé sur différentes archives sédimentaires. Les différents matériaux produisent des tendances cohérentes sur des échelles de temps supérieures à un million d'années avec une augmentation du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ à environ 13-15 Ma probablement engendré par une altération continentale accrue durant cette période (Fantle and Tipper, 2014).

Dans les deux exemples précédents, le signal est donc interprété directement comme des variations du $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{eau de mer}}$. Il apporte des renseignements sur le cycle du calcium à long terme et ses liens avec la variation séculaire de la chimie océanique et du climat ainsi que sur l'évolution des organismes biocalcificateurs. Il permet également de comprendre les transitions des concentrations du CO_2 atmosphérique et par extension du climat global.

Dans la suite, nous allons aborder des exemples où le $\delta^{44/40}\text{Ca}$ des carbonates sédimentaires est utilisé sur des échelles de temps plus courtes, comparables à l'enregistrement que nous avons réalisé pour la limite Crétacé-Paléogène.

c- Variation du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ durant les périodes de perturbations rapides de l'histoire de la Terre

Durant les périodes de perturbations rapides (< 1Ma) du cycle du carbone au cours de l'histoire de la Terre, l'interprétation du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ des carbonates en termes de variation de la composition isotopique de l'eau de mer est complexe en raison du long temps de résidence du calcium dans l'océan (~ 1 Ma dans l'océan actuel, Broecker and Peng, 1982).

Il a toujours été suggéré que, pour que ces changements de flux de calcium vers ou hors de l'océan aient un impact sur la composition isotopique en calcium de l'eau de mer, la perturbation doit être d'une ampleur et d'une durée significative (c'est-à-dire au moins égale ou légèrement inférieure au temps de résidence du calcium dans l'eau de mer). Cela a été invoqué pour certains cas d'étude comme la fin du Permien, caractérisés par une augmentation transitoire de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique (Payne et al., 2010). L'augmentation de l'altération continentale qui résulte de cette hausse de CO_2 atmosphérique semble être à l'origine des excursions transitoires de la $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{eau de mer}}$ reconstruite à partir des enregistrements des carbonates (Figure 45.B). Cependant, d'autres études ont mis en avant la difficulté de faire varier le $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de l'océan global sur de courtes échelles de temps (< 1 Myr) via la dissolution des carbonates et/ou par un déséquilibre relatif dans les flux d'entrée et de sortie (e.g Komar and Zeebe, 2016). Ce constat soulève ainsi des questions sur l'interprétation de la variabilité du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ à travers les épisodes de perturbations environnementales rapides au cours de l'histoire de la Terre.

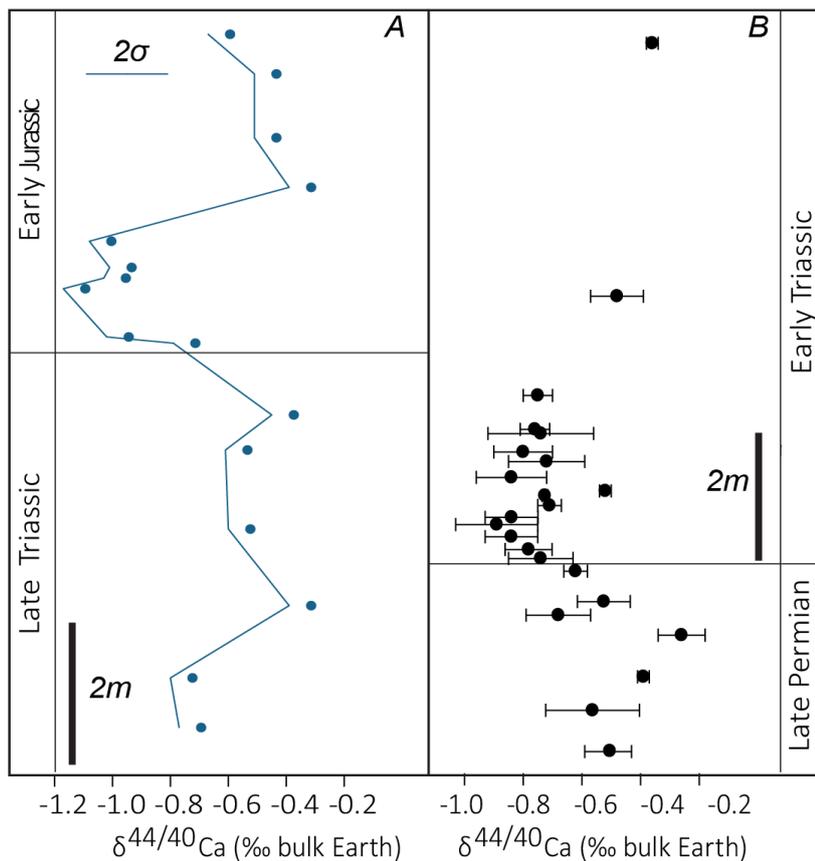


Figure 45 : Exemples de reconstruction du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de l'eau de mer durant périodes de perturbation environnementale transitoires de l'histoire de la Terre: **(A)** Évènement d'extinction de masse de la fin du Trias (Jost et al., 2017); **(B)** Évènement d'extinction de masse du Permien-Trias (Payne et al., 2010).

Pour l'évènement d'extinction de masse de la fin du Permien, Payne et al, (2010) ont proposé que l'action couplée des rétroactions de l'altération continentale et l'acidification océanique pourrait expliquer le shift négatif d'environ 0,3 ‰ du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ d'une durée de quelques centaines de milliers d'années (Figure 45.B). À l'inverse, Komar and Zeebe (2016) affirme que l'action couplée de ces deux processus ne peut pas produire une variation de plus de 0,3% de la composition isotopique du calcium de l'eau de mer. Les auteurs suggèrent que pour mieux comprendre la réponse du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de l'eau de mer lors de perturbations transitoires du budget du calcium océanique, le flux de précipitation des carbonates, le flux d'alcalinité ainsi que la variation de budget du carbone océanique doivent être conjointement observés. Ils proposent ainsi que les variations du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ sur des échelles de temps courts par rapport au temps de résidence du calcium dans l'océan sont mieux expliquées par un changement du fractionnement

entre les carbonates et l'eau de mer combinés avec une baisse de l'export du carbone dû à une baisse de la précipitation des carbonates.

Pour la limite Trias Jurassique, Jost et al. (2017) proposent également que l'excursion négative rapide de $\delta^{44/40}\text{Ca}$ de 0,8 ‰ est d'une amplitude assez importante pour qu'elle soit expliquée par un déséquilibre de flux des cycles du calcium et carbone marins (Figure 45.A). Des changements du facteur de fractionnement en réponse à un changement de la minéralogie des carbonates (transition de mer aragonitique vers mer calcitique) ainsi que la co-occurrence d'un épisode d'acidification océanique (et les changements de la chimie de l'océan associé) sont plus plausibles pour expliquer les variations observées en $\delta^{44/40}\text{Ca}$.

Cependant, il est également possible que, dans le cas d'analyse roche totale ces signaux ne reflètent la composition isotopique primaire des carbonates océaniques. Il est donc nécessaire de s'intéresser aux conséquences des processus secondaires sur les valeurs de $\delta^{44/40}\text{Ca}$ des carbonates sédimentaires analysés.

III.1.4. Diagenèse et processus secondaires

De manière générale, la composition géochimique des sédiments carbonatés peut être altérée lors de la diagenèse, qui regroupe un grand nombre de processus permettant de passer d'un sédiment meuble à une roche. Pour les phases calcaires qui nous intéressent, ces processus incluent la précipitation de carbonates authigènes, le rééquilibrage et/ou la recristallisation des carbonates.

III.1.4.1. Précipitations de carbonates authigéniques dans les sédiments

Il a été proposé que ces excursions positives puissent être le fruit de la précipitation de carbonates authigéniques, c'est-à-dire ayant précipité directement au sein des sédiments analysés et non pas dans l'eau de mer. En effet, la composition des carbonates authigéniques est déterminée d'une part par la composition isotopique du calcium de l'eau de mer qui est plus élevée que celle des carbonates océaniques, et d'autre part la quasi-absence de fractionnement lors de la précipitation des carbonates authigéniques, proche de l'équilibre (DePaolo 2011 ; Fantle et DePaolo 2007). Par conséquent, la précipitation de carbonates authigéniques peut

engendrer une augmentation du $\delta^{44/40}\text{Ca}$ dans la roche totale n'ayant rien à voir avec la composition isotopique de l'eau de mer. Fantle and Ridgwell (2020) auteurs ont mis en évidence la possibilité d'un tel processus dans des sédiments du PETM (Paleocene-Eocene Thermal Maximum). Suite à l'acidification océanique observée au PETM, une superalcalinisation (i.e. une augmentation de l'alcalinité océanique) a pu entraîner la précipitation de carbonates secondaires dans les sédiments. Dans un tel cas, les variations isotopiques ne peuvent être directement interprétées comme un signal reflétant des changements de $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{eau de mer}}$.

III.1.4.2. Diagenèse précoce : influence du rapport fluide/roche des sédiments

En tant que constituant majeur des sédiments carbonatés, les isotopes du calcium sont relativement résistants à l'altération diagénétique, en comparaison avec un certain nombre d'autres proxys géochimiques. Cependant, le $\delta^{44/40}\text{Ca}$ des carbonates marins peut être influencé par l'interaction post-déposition avec les fluides diagénétiques sur des échelles de temps de l'ordre du temps de résidence du Ca (~1 Ma). En effet, le $\delta^{44/40}\text{Ca}$ des carbonates marins peut être impacté lors de processus diagénétiques lorsqu'il y a un apport suffisant de Ca^{2+} par advection ou diffusion de fluide dans les fluides interstitiels, effaçant ainsi la composition des sédiments carbonatés (i.e. "fluid-buffered system", Fantle et al., 2010; Fantle and Higgins, 2014; Higgins et al., 2018).

Dans le cas de la diagenèse précoce, le $\delta^{44/40}\text{Ca}$ des carbonates recristallisés dépend au premier ordre de la composition isotopique du calcium du fluide interstitiel (Blättler et al., 2015; Fantle and Higgins, 2014; Higgins et al., 2018). En effet, les faibles taux de précipitation associés à la recristallisation des sédiments carbonatés dans les eaux interstitielles engendrent peu ou pas de fractionnement des isotopes du calcium dans les carbonates recristallisés ($\alpha \sim 1 - 0.9995$, Bradbury and Turchyn, 2018; Fantle and DePaolo, 2007). Par conséquent, les carbonates ayant subi une recristallisation dans des conditions tamponnées par la composition du fluide tendent à avoir un $\delta^{44/40}\text{Ca}$ plus élevé que le $\delta^{44/40}\text{Ca}$ primaire.

III.1.4.3. Autres processus

En plus de l'altération diagénétique précoce, qui fait intervenir des fluides d'une composition isotopique proche de celle de l'eau de mer, d'autres processus impliquant des fluides diagénétiques de compositions différentes de celle de l'eau de mer peuvent également contribuer à l'altération de la composition isotopique du calcium des sédiments carbonatés. Parmi ces processus, on trouve l'interaction avec les fluides hydrothermaux et les fluides de la diagenèse d'enfouissement, ainsi que la diagenèse météoritique. Dans ce contexte, plusieurs études ont montré donc que le $\delta^{44/40}\text{Ca}$ pourrait permettre de tracer les différents modes d'altération diagénétique : système ouvert (échange de fluide important) ou système fermé (faible échanges de fluide) (Ahm et al., 2018; Higgins et al., 2018). De plus, le $\delta^{44/40}\text{Ca}$ pourrait également être appliqué pour mettre en évidence des échantillons ou des intervalles stratigraphiques ponctuels ayant été impactés par les différents processus diagénétiques, permettant ainsi de mieux contraindre les processus à l'origine des variations observées du signal isotopique du calcium.

III.1.5. Bilan

Les éléments présentés dans cette partie introductive mettent en évidence comment l'étude de la composition isotopique du calcium des minéraux carbonatés précipités dans l'eau de mer ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) offre la possibilité de reconstituer certains changements environnementaux durant des périodes critiques de l'histoire de la terre. Les changements du $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{carb}}$ peuvent refléter des changements du cycle du calcium et/ou une dépendance des paramètres du système carbonaté et donc les changements de la chimie des carbonates océaniques par extension et/ou des processus diagénétiques.

III.2. Résultats et discussion : Article en revision pour EPSL

La transition Crétacé-Paléogène est une période de changements environnementaux majeurs mais dont la cause reste débattue. Comme exposé en introduction, elle est caractérisée par un évènement d'extinction de masse, qui se traduit dans le système océanique par une crise de production des carbonates impactant préférentiellement les bio-calcifians planctoniques, une période de réchauffement global et une période transitoire d'acidification océanique ont été documentées. Ce chapitre vise à mieux comprendre la séquence des événements associés à cette crise paléo-environnementale emblématique grâce aux isotopes du calcium. Apporter des contraintes supplémentaires sur l'évolution des cycles biogéochimiques et de la chimie océanique à travers la limite K-Pg est impératif pour mieux comprendre comment l'environnement en général, et le système océan-atmosphère en particulier, réagit à une perturbation forte sur des échelles de temps rapides par rapport au temps géologique. Dans ce but, nous présentons ici de nouveaux enregistrements à haute résolution en $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{carb}}$ et Sr/Ca des foraminifères planctoniques et benthiques à travers la transition K-Pg au niveau du Pacifique équatorial (Leg 198 ; forage 1209C). Ces données mettent en évidence des épisodes des changements rapides dans la chimie des carbonates océaniques en lien avec le volcanisme du Deccan. Ces travaux sont présentés sous forme d'un article en révision pour le journal Earth and Planetary Science Letters.

Constraining oceanic carbonate chemistry evolution during the Cretaceous-Paleogene transition: combined benthic and planktonic calcium isotope records from the equatorial Pacific Ocean

Arbia JOUINI^{1*}, Guillaume PARIS¹, Guillaume CARO¹, Annachiara BARTOLINI², Sivia GARDIN²

¹ Université de Lorraine - CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France 54000, France²

² CR2P, CNRS – MNHN - Sorbonne Université, 8 rue Buffon CP38, 75005 Paris, France

*Corresponding author E-mail address: arbia.jouini@univ-lorraine.fr

Abstract

The Mesozoic-Cenozoic transition is a period of biogeochemical cycle perturbations. The strongest of them is the Cretaceous-Paleogene boundary (K-Pg) crisis, characterized by one of the most important extinction of planktonic marine calcifiers in Earth's history. One of the primary drivers of this biocalcification crisis is thought to be the increase in atmospheric CO₂ concentration and ocean acidification triggered by the Chicxulub Impact, and/or Deccan volcanism. Because it reflects changes of the calcium cycle and/or depends on parameters of the carbonate system, the Ca isotope composition of carbonate minerals precipitated from seawater ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) offers the potential to reconstruct some of the environmental changes that occurred. Here we present new high-resolution planktonic and benthic foraminiferal $\delta^{44/40}\text{Ca}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, and Sr/Ca records across the K-Pg transition from Shatsky rise (Leg 198; ODP Site 1209, Hole C). The $\delta^{44/40}\text{Ca}$ record displays a succession of rapid shifts of ca. -0.4 ‰ across the K-Pg transition. They are similar though not identical between the planktonic and benthic records. These shifts took place on a timescale significantly shorter than the residence time of Ca in the oceans and are therefore unlikely to result from global disequilibrium in the oceanic Ca budget. Instead, changes in the fractionation factor between carbonate minerals and seawater in response to changes in precipitation rates may explain the observed $\delta^{44/40}\text{Ca}$ and Sr/Ca record. The benthic and planktonic $\delta^{44/40}\text{Ca}$ records show a late Maatstrichtian and an early Danian negative excursions best explained by a succession of episodes of ocean alkalinity increases related to increased continental weathering caused by CO₂ emissions from Deccan volcanism and the aftermath of the K-Pg biocalcification crisis. Carbonate compensation via carbonate

sediment dissolution, reduced biocalcification, and/or an increase in continental weathering must have occurred to offset the excess CO₂, ultimately resulting in rapid changes in ocean carbonate chemistry, in combination with reduced surface alkalinity export in response to the early Paleogene planktonic biomineralization crisis.

Keywords: Calcium isotopes, K-Pg transition, planktonic and benthic foraminifera, Deccan

III.2.1. Introduction

The transition from the late Maastrichtian to the Paleogene is a period of major environmental changes. During the late Maastrichtian, a period of global warming known as the Late Maastrichtian Warming Event (LMWE, e.g. Li and Keller, 1998) and a transient period of ocean acidification are observed and attributed to the onset of Deccan volcanism (Dameron et al., 2017a; Henehan et al., 2019). These environmental disruptions precede the Cretaceous-Paleogene (K-Pg) boundary crisis (-66 Ma, Renne et al., 2013), one of the most important mass extinctions of the Phanerozoic. This extinction is reflected in the oceanic system by a carbonate production crisis that preferentially impacted planktonic biocalcifiers (foraminifera and calcareous nannofossils), reducing the exportation of pelagic calcite and organic matter to the deep ocean (Alegret et al., 2021). Two major geological events are often considered as triggers to the mass extinction: the Chixculub impact or a paroxysmal peak of activity of the Deccan (Alvarez et al., 1980; Arenillas et al., 2016). However, the exact trigger and timing of events of the K-Pg crisis remain heavily disputed (e.g. Hull et al., 2020; Sprain et al., 2019; Schoene et al., 2021, 2019).

Both events released large quantities of CO₂ and SO₂ into the ocean-atmosphere system (Beerling et al., 2002). The bolide impact created a dust cloud that blocked photosynthesis and instantaneously vaporized the surrounding sediments and released vast amounts of CO₂ and SO₂ (Pope et al., 1997). Contrastingly, the Deccan volcanism emitted CO₂ and SO₂ in amounts orders of magnitude above those of the impact, but on a time scale of tens of thousands of years. Accordingly, volcanic emissions probably had a longer-term influence on oceanic chemistry (Gilabert et al., 2021b; Hernandez Nava et al., 2021), although their ability to generate an environmental stress depends on the specific timing of the pulses (e.g. Keller et al., 2020; Paris et al., 2016). Additional constraints on the evolution of biogeochemical cycles and oceanic chemistry across the K-Pg transition are thus needed to help understand the broad paleoenvironmental sequence around this emblematic paleo-environmental crisis.

The calcium isotopic composition of biogenic carbonates can be a valuable tool to reconstruct past environmental changes because of its sensitivity to different aspects of seawater chemistry and the carbonate system. Conceptually, the evolution of the calcium isotopic composition of marine carbonates can reflect either changes in seawater composition and/or changes in the isotopic fractionation factor associated with calcium carbonate precipitation. The isotopic

fractionation between carbonate minerals and seawater is believed to be kinetically controlled, with CaCO_3 preferentially incorporating light calcium isotopes (Skulan et al., 1997). As a result, seawater is isotopically heavier than marine carbonates, and its isotopic composition (reported in ‰ as $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{sw}}$, defined as $[(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{sw}}/(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{NIST SRM915a}}]-1$; e.g. Hippler et al., 2003) can change in response to an imbalance between continental and hydrothermal inputs to the ocean and precipitation of calcium carbonate (e.g. Blättler et al., 2011). Furthermore, the isotopic fractionation factor can vary in response to changes in biological activity (e.g. Gussone et al., 2005), temperature (e.g. Marriott et al., 2004), precipitation rate (e.g. Lemarchand et al., 2004; Tang et al., 2008), and seawater carbonate chemistry (Ca/CO_3 ratio; Nielsen et al., 2012). Despite the relatively long residence time of Ca in the ocean (ca. 1 Myr), calcium isotopes can thus be a valuable tool for tracking short-lived environmental changes such as ocean acidification or alkalization. Investigating high-resolution $\delta^{44/40}\text{Ca}$ records at periods of significant environmental changes, such as the K-Pg boundary, may thus aid in understanding how these factors influence the isotopic composition of marine carbonates and inform environmental changes during such events (e.g. Du Vivier et al., 2015; Linzmeier et al., 2020).

The $\delta^{44/40}\text{Ca}$ composition of carbonates has been investigated for various critical events such as the end-Permian (e.g. Hinojosa et al., 2012), the end-Triassic (e.g. Jost et al., 2017), and the K-Pg (Linzmeier et al., 2020) mass extinctions, as well as for hyperthermal (e.g. PETM; Kitch et al., 2021) and different Oceanic Anoxia Events (OAEs, Blättler et al., 2011; Du Vivier et al., 2015). However, the interpretation of the Ca isotopic composition of bulk sediments can be complicated by the presence of authigenic carbonates (Fantle and Ridgwell, 2020). Records based on single-species biogenic carbonates are thus preferable because these authigenic phases can be eliminated. The only published calcium isotope record spanning the transition from the Maastrichtian to early Danian is based on aragonitic bivalve and gastropod mollusk shells from the López de Bertodano Formation on Seymour Island, Antarctica (Linzmeier et al. 2020). This record corresponds to a nearshore shallow water environment and shows two negative excursions from each side of the K-Pg boundary that are interpreted in terms of local changes in the seawater saturation state, separated by $\delta^{44/40}\text{Ca}$ positive excursion interpreted as episodes of ocean acidification. Additional $\delta^{44/40}\text{Ca}$ data from diverse locations, ideally with a higher resolution, could thus contribute to a better understanding of the consequences of the K-Pg crisis on marine chemistry.

Because of their abundance in Phanerozoic marine carbonates, foraminifera have often been used as an archive for reconstructing past changes in the Ca isotopic composition of seawater

and/or use calcium isotopes from foraminiferal calcite as a way to reconstruct of seawater chemistry (Hippler et al., 2006; Kitch et al., 2021, 2022; Sime et al., 2005, 2007). To establish a high-resolution record spanning the K-Pg transition in the open ocean, we analyzed the Ca isotope composition of monospecific foraminifers spanning the Maastrichtian-Danian transition from ODP Site 1209, Hole C.(Shatsky Rise) in the central North Pacific Ocean (e.g. Nakanishi et al., 1999). Because surface and deep waters can be impacted by different processes, we report $\delta^{44/40}\text{Ca}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, and Sr/Ca data for both planktonic and benthic species. This multiproxy record is interpreted in terms of the evolution of the carbonate system across the K-Pg transition, shedding new light on paleoenvironmental conditions of the deep and surface water masses of the Equatorial Pacific during the K-Pg transition.

III.2.2. Materials and methods

III.2.2.1. Study sites

The multiproxy geochemical record described in this study was obtained from the equatorial Pacific deep water ODP Site 1209, Hole C on the Southern High of Shatsky Rise (Figure 46). Shatsky Rise is a basaltic oceanic plateau (Nakanishi et al., 1999), with an estimated paleo-depth of 2387 m (Bralower et al., 2006), located near the equator in the Early Cretaceous. We selected the more abundant and better-preserved foraminiferal species for geochemical analysis based on previously established biostratigraphic patterns of ODP Site 1209, Hole C (Premoli Silva et al., 2005). This location is characterized by the presence of a dissolution interval during the last Maastrichtian, from ~246.3 to ~236.3 mbsf (meters below seafloor), as defined by (Dameron et al., 2017a) using the fragmentation index and the planktonic to benthic foraminifer ratio. However, the boundaries of this interval can be further narrowed down based on the steady qualitative deterioration of taxa induced by dissolution (Fig. A shows scanning electron microscope (SEM) views of the samples). Qualitative reexamination of uppermost Maastrichtian and Danian assemblages and preservation state were therefore realized from section 1209C_16H_1W to section 1209C_15H_1W, allowing a more precise definition of the stratigraphic level where dissolution is most severe, from 242 to 238 mbsf (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). These new qualitative biostratigraphic observations are detailed in Appendix B.

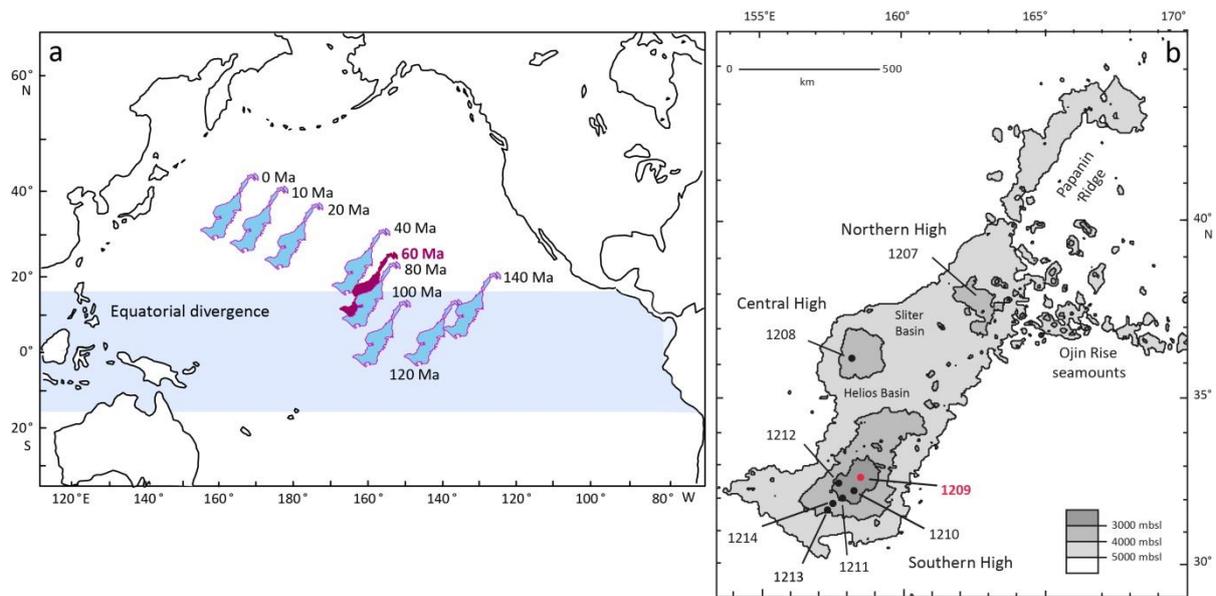


Figure 46: **(a)** Paleogeographic map of Shatsky Rise with present-day continental configuration. **(b)** Bathymetric map of Shatsky Rise showing in red the position of ODP Sites 1209 in the Southern High (modified from Bown, 2005).

III.2.2.2. Foraminifera species

To obtain enough tests for geochemical analyses ($\delta^{44/40}\text{Ca}$, Me/Ca), we selected the most abundant species through different sections of the core (Figure 55). In the uppermost Maastrichtian (from 249.73 to 239.73 mbsf), we selected the planktonic species *Pseudoguembelina costulata* (250-125 μm size fraction) to reconstruct surface seawater $\delta^{44/40}\text{Ca}$. *P. costulata* has been described as an upper mixed layer species, recording environmental conditions of near-surface water masses (Abramovich and Keller, 2003). Between 238.98 and 234.68 mbsf, planktonic foraminifer assemblages are characterized by low diversity and the test size is generally small. In this interval, we selected tests of the biserial taxa *Woodringina claytonensis* from the 125-63 μm fraction, which also occupies near-surface habitats (MacLeod, 1993). The stratigraphic distribution of this species in ODP Site 1209, Hole C is further discussed in Appendix B. Further up in the section, the mixed layer species *Chiloguembelina morsei* (MacLeod, 1993) collected from a larger size fraction (250-125 μm) was used up to 231.23 mbsf. Finally, the uppermost Danian (from 230.48 to 227.73 mbsf) is marked by an increase in trochospiral taxa. We selected the mixed layer species *Praemurica inconstans*

(Norris, 1996) from 250-125 μm size fraction, but a minor contribution from *P. pseudoinconstans* is possible as these two species can be easily confused under a binocular microscope. For benthic foraminifera, we used exclusively the shallow infaunal taxa *Oridorsalis umbonatus* (Rathburn and Corliss, 1994; >250 μm size fraction), which lives at or near the water/sediment interface and is thus a good indicator of the characteristics of deep water masses.

For carbon and oxygen isotope records, additional tests were picked from the same mixed layer species (i.e. *Woodringina claytonensis*, *Chiloguembelina morsei* and *Praemurica inconstans*) around the K-Pg transition and the Danian (from 238.23 to 227.73 mbsf). However, for the base of the Maastrichtian record (from 249.73 to 242.24 mbsf), the samples did not contain enough specimens of *Pseudoguembelina costulata*. Therefore, another Cretaceous species (*Pseudoguembelina excolata*) was used to produce the carbon and oxygen isotope records.

III.2.2.3. Sample preparation

After picking, the selected carbonate shells were gently crushed between two glass slides under the binocular microscope and mixed to homogenize the sample. Samples that contained secondary calcite fillings were discarded. The shells were then cleaned using the trace element cleaning protocol developed by (Boyle, 1981) and slightly modified by (Rennie et al., 2018). Such a process is suitable for calcium isotope analyses (Gussone et al., 2009). Samples are subsequently dissolved in 500 μl of 1% HCl. After complete dissolution, 500 μl of ultra-pure water was added to obtain a total volume of 1 ml. Two sub-samples of 20 μl each were aliquoted for the determination of calcium and trace elements concentrations (Mg, Mn, Sr, and Fe). The remaining solution was mixed with a ^{42}Ca - ^{43}Ca double spike for Ca isotope analysis. The spike-sample mixtures were equilibrated at 60°C on a hotplate overnight and then dried down in a laminar flow hood. The spiked samples were finally dissolved with ultra-pure water and passed through a cation exchange resin AG1X8 (Bio-Rad) to separate the cation and anion fractions. The cation fraction (referred to as samples residue) was dried down and stored in a Teflon beaker for Ca isotope analysis and the anion fraction was saved for later analyses. A blank aliquot spiked in ^{42}Ca was processed with each batch of samples (typically 7 to 10 samples per batch). Total procedural blanks estimated by isotope dilution yielded values between 20 and 30 ng, representing less than 0.5% of the total Ca. For carbon and oxygen measurements, foraminifer's

shells were crushed and then cleaned by adding 10 drops of methanol, ultrasonicated for 30 seconds, and finally dried down in a laminar flow hood.

III.2.2.4. Analytical methods

a- Calcium isotopes

Ca isotope analyses were performed on a Thermo Scientific Triton Plus Thermal Ionization Mass Spectrometer using a conventional double ^{42}Ca - ^{43}Ca spike technique to correct for instrumental mass fractionation. The double spike solution was prepared from two individual single spikes (Oak Ridge National Laboratory) to obtain a $^{43}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ ratio close to the natural ratio. The solution was then calibrated by repeated measurements of mixed standard-spike solutions using the NIST SRM 915a standard, yielding a $^{43}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ ratio of 0.216380.

The spiked samples (5 to 7 μg of Ca) were loaded onto zone-refined Rhenium filament in 1 μL of concentrated nitric acid, dried out at an applied current of 0.9 A, and flashed at 2 A for a few seconds before being introduced in the thermal ionization source in a double filament assembly. Samples loaded into the mass spectrometer were heated using an automatic heating sequence. The ionization filament current was first increased to approximately 3000-3500 mA at a rate of 300 mA/min until a 7V ^{40}Ca signal over a $10^{11} \Omega$ amplifier was obtained. During analysis, the evaporation filament was kept at 0 mA as the heat generated by the ionization filament was generally sufficient to induce the evaporation of Ca, most likely as a high-mass Ca-rhenate (Davenport et al., 2022). The beam was then centered and focused and intensity was adjusted until a stable beam was obtained. The data were collected in static mode, with ^{40}Ca , ^{42}Ca , ^{43}Ca , and ^{44}Ca measured on the L2, C, H1, and H3 cups respectively, allowing simultaneous acquisition of $^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$, $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$, and $^{43}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$. Each measurement consisted of 7 blocks of 10 cycles each with an integration time of 1s and 50 integrations per cycle. At the beginning of each block, a 60 seconds baseline measurement was performed. Lens focus and peak centering were performed every two blocks. Amplifier rotation was performed between each block, allowing all isotopes to be measured on the same "virtual" amplifier after a complete rotation cycle. The isobaric interference of ^{40}K on ^{40}Ca was monitored using the ^{41}K isotope and corrected online using $^{40}\text{K}/^{41}\text{K} = 1.7384 \times 10^{-3}$. However, these corrections were always negligible ($^{40}\text{K}/^{40}\text{Ca} < 10^{-6}$).

The iterative correction algorithm of (Heuser et al., 2002) was used to correct $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ samples ratio from instrumental mass fractionation. Corrected $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratios are reported here in the conventional delta notation in permil (‰) relative to the NIST SRM 915a standard. The instrumental reproducibility during a session was estimated from repeated measurements of the NIST SRM 915a standard during each analytical session, yielding values between ± 0.09 to ± 0.11 ‰ (2 S.D.).

Finally, the accuracy of the measurements (Figure 47) is assessed by repetitive measurements ($n=3$) of the seawater standard (OSIL). The average value obtained for all the measurements of the $\delta^{44/40}\text{Ca}$ of seawater is 1.84 ± 0.01 ‰ (2 S.D.). This value is in agreement with the values reported for seawater by TIMS analyzes (e.g. Farkaš et al., 2007).

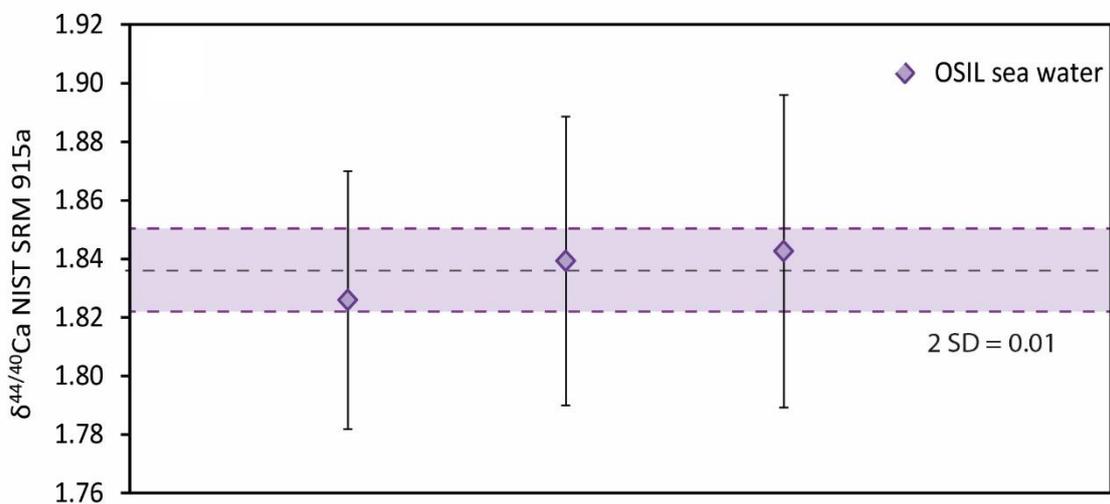


Figure 47: The accuracy of the measurements is assessed by repetitive measurements ($n=3$) of the seawater standard (OSIL).

b- Carbon and oxygen isotopes

The carbon and oxygen isotope analyses were performed at the SSMIM (Isotope Mass Spectrometry Service) of the National Museum of Natural History, Paris, France. Between 40 and 50 μg of carbonate fragments were analyzed using a Delta V Advantage isotope ratio gas mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific) directly coupled to Kiel-IV carbonate preparation device (reaction at 70 °C under vacuum). The external precision for oxygen data carbon was better than 0.05 ‰ and 0.03 ‰ respectively. The external precision was based upon repeated

measurements (n = 16) of internal lab standard (Carrara marble) calibrated via NIST 19 to the V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite) scale. The external precision represents Carrara marble measurement done during our measurement session. The data are reported in delta notation ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) relative to V-PDB.

c- Major and trace elements concentration

For the determination of Ca, Mg, Mn, Sr and Fe concentrations, samples aliquots were diluted with 2ml of 2 % HNO_3 , and elemental concentrations were measured using a Thermo Fisher Scientific Xseries II quadrupole ICP-MS at CRPG Nancy coupled to a Cetac ASX-110 autosampler. The reproducibility of Mg/Ca, Mn/Ca, Sr/Ca and Fe/Ca measurements was determined by repeated measurement of an in-house multi-elemental standard prepared from mono-elemental standards (SCP Science) to fit the typical composition of foraminiferal shells. Calibrations were run with each session to ensure the accuracy of both the Me/Ca ratios and the Ca concentration measurement. The relative standard deviations of Mg/Ca, Mn/Ca, Sr/Ca, and Fe/Ca ratios range from ~3 to ~19 %, ~1 to ~14 %, ~1 to ~10 %, and ~2 to 15%, respectively, and were found to be primarily dependent on sample size. The relative standard deviations were calculated based on repetitive measurement of our in-house standard.

III.2.2.5. Age model

The age model applied in this study is based on planktonic foraminiferal and calcareous nannofossil biostratigraphy from ODP sites 1209 Hole A and C (Dameron et al., 2017a; Petrizzo et al., 2006; Premoli Silva et al., 2005). The absolute age of the planktonic foraminifer bio-events was estimated based on the Geomagnetic Polarity and Astronomical Time Scale calibrations of Cretaceous and Cenozoic planktonic foraminifer biostratigraphic zonal schemes (Coccioni and Silva, 2015; Wade et al., 2011). The numerical ages of the Palaeocene bio-events relative to those of Wade et al. 2011 have been updated according to the latest numerical calibration of the K-Pg boundary at 66.022 Ma (Gale et al., 2020). Based on the known ages of the different bio-events and the average depth at which each event occurs, a constant sedimentation rate was assumed to obtain a relative age for each sample (Table 3).

III.2.3. Results

III.2.3.1. Calcium isotopes

The calcium isotopic results for planktonic and benthic species are listed in Appendix C.1 and C.2 and illustrated in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

The offset in $\delta^{44/40}\text{Ca}$ between different planktonic species has been corrected based on different samples where the two different species could be used to generate $\delta^{44/40}\text{Ca}$ values. Over the analyzed core section, $\delta^{44/40}\text{Ca}$ varies between 0.37 and 0.80 ± 0.1 ‰ (2 S.D.) and between 0.25 and 0.82 ± 0.1 ‰ for species-specific planktonic ($\delta^{44/40}\text{Ca}_p$) and benthic ($\delta^{44/40}\text{Ca}_b$) foraminifera, respectively. From the base of the $\delta^{44/40}\text{Ca}$ record until ~ 241 mbsf, $\delta^{44/40}\text{Ca}_b$ remains nearly constant, at $\sim 0.75 \pm 0.1$ ‰. $\delta^{44/40}\text{Ca}_p$ is also constant but with a slightly lighter average value of $\sim 0.60 \pm 0.1$ ‰. Based on the $\delta^{44/40}\text{Ca}_b$ record, two isotopic intervals can be distinguished across the uppermost Maastrichtian and lowermost Danian, between ~ 239 and ~ 234 mbsf. Interval I (from ~ 238 to 236.5 mbsf) and interval II (from 235.5 to 234 mbsf) are characterized by two consecutive negative shifts where $\delta^{44/40}\text{Ca}_b$ decreases by ~ 0.4 ‰. The two negatives excursions are separated by $\delta^{44/40}\text{Ca}$ positive excursion and the K-Pg boundary is located at the base of interval II and is characterized by transient heavier $\delta^{44/40}\text{Ca}$ values. Both the benthic and planktonic records display the largest amplitude fluctuations across the K/Pg transition, although the timing of the negative excursions is slightly asynchronous. Finally, for the last three meters of the record, both $\delta^{44/40}\text{Ca}_p$ and $\delta^{44/40}\text{Ca}_b$ show a decrease of approximately 0.3 ‰. Overall, the benthic $\delta^{44/40}\text{Ca}_b$ record seems to show larger variations (~ 0.6 ‰) than the noisier planktonic record which seems to follow a long-term decrease of ~ 0.4 ‰. For these last three meters of the record, the $\delta^{44/40}\text{Ca}_p$ values present in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** are corrected from isotopic offset.

Nevertheless, during the studied period, the two curves exhibit broadly similar trends, implying similar first-order controls on the $\delta^{44/40}\text{Ca}$ composition of foraminifers in deep and shallow environments.

Apport des isotopes du calcium

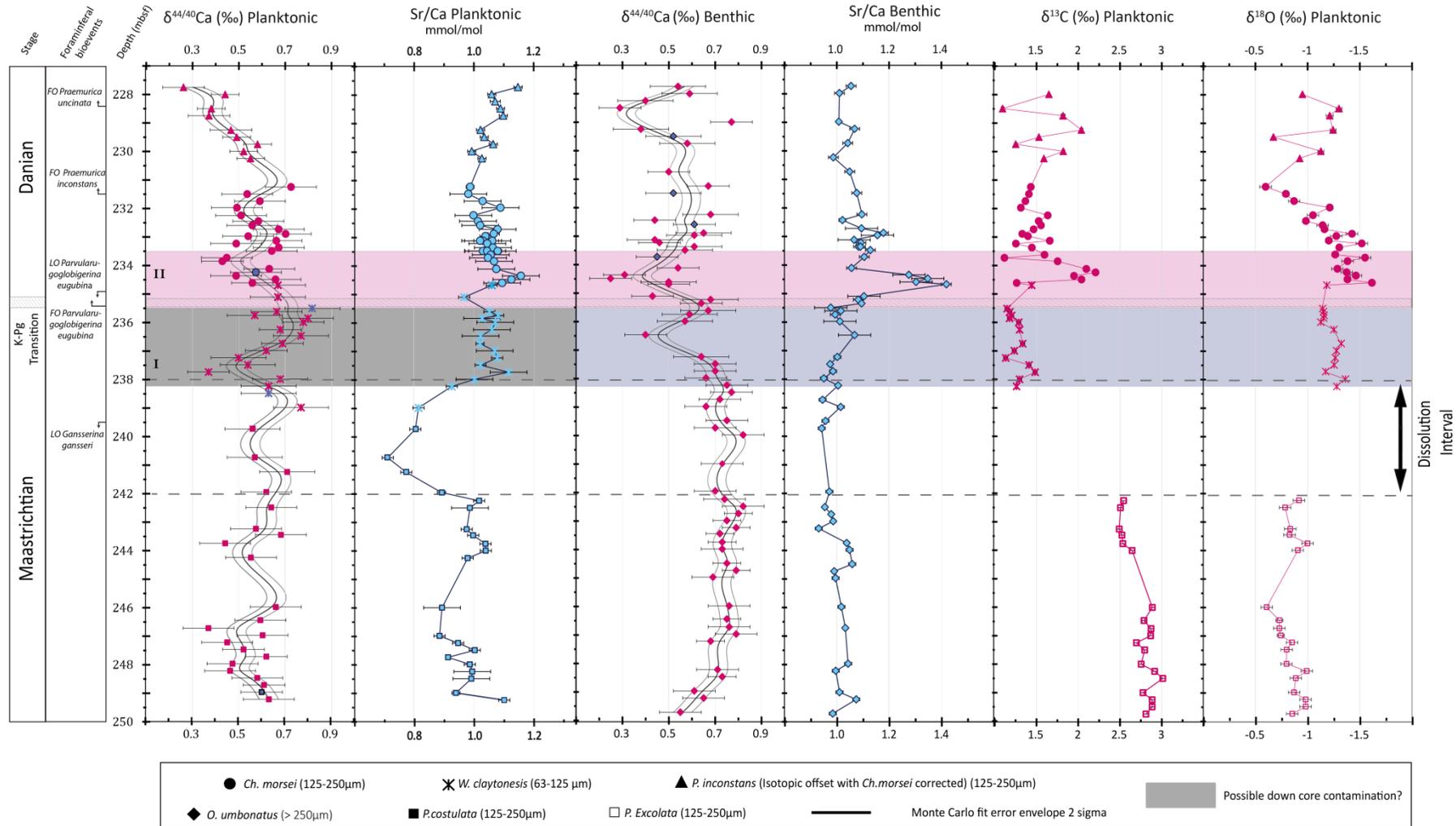


Figure 48: The $\delta^{44/40}\text{Ca}_p$ and $\delta^{44/40}\text{Ca}_b$ records along with Sr/Ca_p , Sr/Ca_b , $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ records of planktic foraminifera. The major Ca isotopic shifts are delimited by colored bands (Intervals I and II). Different foraminiferal species are represented by different symbols. Dark blue samples on the $\delta^{44/40}\text{Ca}_p$ and $\delta^{44/40}\text{Ca}_b$ records represent samples susceptible to be diagenetic overprinted (i.e high Mg/Ca or/and high Mn/ratios, see Appendix C.1 and C.2).

III.2.3.2. Carbon and oxygen isotopes

Carbon and oxygen isotopic composition for planktonic species are shown in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** and summarized in Appendix C.1. Over the analyzed core section, $\delta^{13}\text{C}$ varies between 1 and 3 ± 0.03 ‰ (2 S.D), and $\delta^{18}\text{O}$ varies -0.25 and -1.75 ± 0.05 ‰ (2 S.D). From the base until 242 mbsf, both $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ show heavier values compared to the rest of the record. $\delta^{13}\text{C}$ ranges from 3 to 2.5 ± 0.03 ‰ and $\delta^{18}\text{O}$ between -1 and -0.6 ± 0.05 ‰. During interval I, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ are relatively uniform, respectively at 1.25 ± 0.03 ‰ and -1.25 ± 0.05 ‰. This interval is characterized by the lowest carbon isotope values of the studied period. During interval II, the $\delta^{13}\text{C}$ record shows a rapid increase and reaches its maximum value of 2.25 ± 0.03 ‰ at 234.6 mbsf. Concurrently, the $\delta^{18}\text{O}$ record decreases to reach a minimum value of -1.5 ± 0.05 ‰ at 235 mbsf. Higher up in the section, the $\delta^{13}\text{C}$ record is marked by a return to lighter compositions 1.5 ± 0.03 ‰ and $\delta^{18}\text{O}$ decreases from -1.25 to -0.6 ± 0.05 ‰.

III.2.3.3. Trace elements

Trace element data are summarised in Appendix C.1 and C.2. For planktonic foraminifera, Mg/Ca ranges from 4 to 19 mmol/mol, with most samples lying below 10 mmol/mol. Mn/Ca ranges from 7 10^{-3} to 2 10^{-1} mmol/mol (except one sample at 2.03 mmol/mol), and Sr/Ca from 0.6 to 1.2 mmol/mol. For benthic foraminifera, Mg/Ca ranges from 3 to 19.79 mmol/mol (excluding one sample at 47 mmol/mol), with a majority of samples falling below 6 mmol/mol. Mn/Ca ranges from 4 10^{-3} to 2 10^{-1} mmol/mol, Sr/Ca from 0.8 to 1.4 mmol/mol, and Fe/Ca from 6.6 10^{-4} to 3.5 10^{-2} mmol/mol.

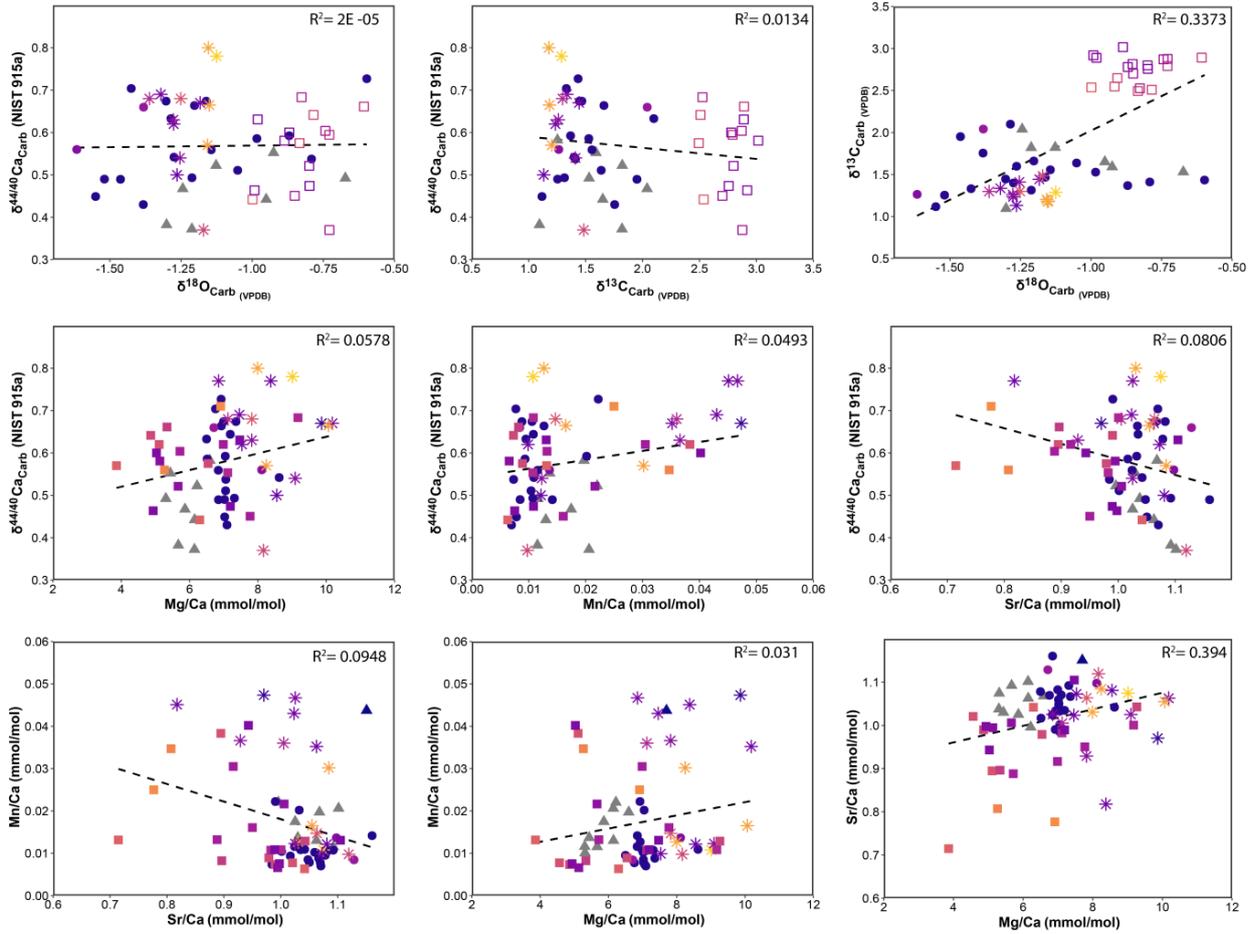
Crossplots of trace element ratios with $\delta^{44/40}\text{Ca}$ and different Me/Ca were used to evaluate the effect of diagenesis on the isotopic signals. As shown in Figure 49, no obvious correlation was found between isotopic compositions and trace element ratios diagnostic of diagenesis, with R^2 always < 0.09. The scatter plot of $\delta^{44/40}\text{Ca}$ vs Sr/Ca is the only noticeable exception, with $R^2 > 0.3$. Figure 49 shows that planktic and benthic Sr/Ca records (Sr/Ca_p and Sr/Ca_b) exhibit significant fluctuations, the most notable being a negative excursion of 0.3 mmol/mol in Sr/Ca_p during the dissolution interval.

Furthermore, the Sr/Ca record shows a coupled evolution with $\delta^{44/40}\text{Ca}_p$ and $\delta^{44/40}\text{Ca}_b$ in some stratigraphic intervals. In particular, during interval II, a clear positive excursion in Sr/Ca_B and Sr/Ca_P is observed together with the second negative excursion in $\delta^{44/40}\text{Ca}_b$. A similar positive excursion in Sr/Ca_B is also observed during interval I, although this excursion is of lesser magnitude and constrained by a single point.

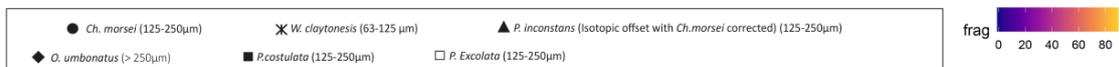
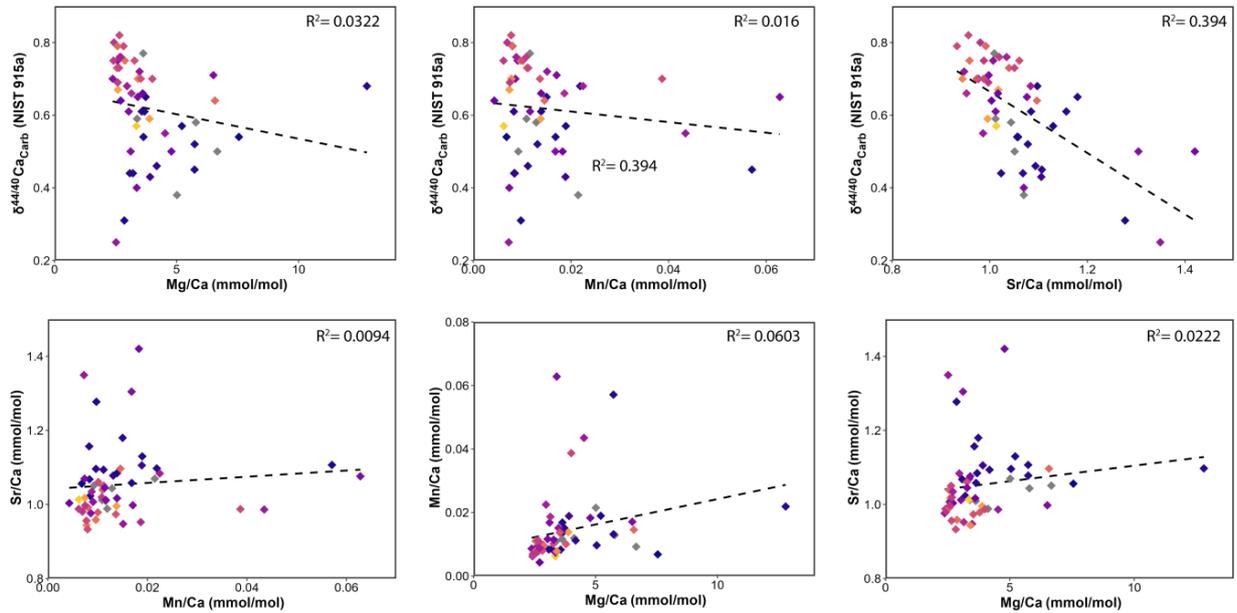
Figure 49: Isotopic and elemental cross-plot for $\delta^{44/40}\text{Ca}_p$ and $\delta^{44/40}\text{Ca}_b$ vs, Sr/Ca, Mn/Ca, Mg/Ca (mmol/mol), $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$. Different foraminiferal species are represented by different symbols. Samples susceptible to be diagenetically overprinted (i.e. with outlier Mg/Ca or/and Mn/Ca or/and Sr/Ca) are not plotted here. (See Appendix C1 and C2 and appendix D for all data values).

Apport des isotopes du calcium

Planktonic signal



Benthic signal



III.2.4. Discussion

III.2.4.1. Diagenetic overprint: open vs. closed system conditions

Secondary processes such as authigenic carbonate precipitation and/or isotopic equilibration during recrystallization can lead to modifications of the primary geochemical signal. These diagenetic effects must therefore be assessed before exploring the paleoenvironmental implications of the calcium isotope record. As our samples are hand-picked foraminifera, we likely avoided the substantial contribution of authigenic calcite (Fantle and Ridgwell, 2020). The examination of test preservation using SEM images revealed signs of nano-scale cemented overgrowths over the tests as well as the presence of coccoliths attached to planktonic foraminifera (Appendix Fig. A). However, this non-foraminiferal calcite was likely removed during the cleaning steps. In some rare cases, we also observed secondary calcite overgrowth filling the tests of some benthic foraminifera and these tests were eliminated during picking. Lastly, SEM observations revealed signs of recrystallization typical of pre-Quaternary samples. However, the benthic and planktonic signals are not strictly identical at a given stratigraphic level, arguing against complete equilibration during recrystallization, despite possible fast reequilibration of calcium isotopes in biogenic calcite (Chanda et al., 2019).

The impact of early marine diagenesis on the chemical and isotopic compositions of carbonate sediments depends on the extent to which diagenesis is dominated by the chemistry of the fluid (fluid-buffered) or the chemistry of the sediments (sediment-buffered). In an open system, under fluid-buffered conditions, if alteration involves seawater or seawater-derived fluids, the recrystallization of carbonate minerals is expected to produce an increase in $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$ (Higgins et al., 2018). This is because recrystallization likely occurs at isotopic equilibrium with the diagenetic fluid, with little to no Ca isotopic fractionation (DePaolo, 2011; Fantle and DePaolo, 2007; Higgins et al., 2018). Overall, the current dataset reveals significantly lower $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$ than values measured from carbonate minerals interpreted to have formed under fluid-buffered condition (with $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$ values altered by up to +1.5 ‰; Ahm et al., 2018) and show a good agreement with calcite $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$ values reported through the Neogene (from 0.3 to $\sim 1 \pm 0.1$ ‰; Farkaš et al., 2007 and reference therein) and in the late Paleocene *Morozovella* specie (Kitch et al., 2021).

Carbonate sediments that undergo open-system diagenetic alteration tend to be characterized by Sr/Ca ratios lower than primary calcite (e.g. Baker et al., 1982; Kozdon et al., 2013; Regenber, 2007). During calcite dissolution in the sediment column Sr^{2+} is released from marine carbonates into pore

fluids and then excluded during subsequent inorganic calcite re-precipitation from the same pore fluids (Edgar et al., 2015)). This leads to progressively lower Sr/Ca ratios in marine carbonates with increasing diagenetic alteration. Despite being slightly lower than existing K-Pg data (Henehan et al., 2019), the measured Sr/Ca_B and Sr/Ca_P are in most cases higher than 1 mmol/mol, suggesting little to no diagenetic overprint (Edgar et al., 2015; Kozdon et al., 2013). This with the exception of the dissolution interval where planktonic foraminifers show a Sr/Ca ratios lower than 1 mmol/mol (Figure 49). Alteration under fluid-buffered conditions is also expected to produce lower $\delta^{13}\text{C}$, as well as high Mg/Ca (e.g. Dutton et al., 2005), Mn/Ca (e.g. Brand and Veizer, 1980), and lower $\delta^{18}\text{O}$ (e.g. Regenber, 2007). However, with the exception of a few isolated samples with anomalously high Mn/Ca and/or high Mg/Ca, ratios that were discarded from the dataset, crossplots of $\delta^{44/40}\text{Ca}$ with isotopic/elemental tracers ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Sr, Mg, Mn) did not reveal any prominent diagenetic signal (e.g. Lau et al., 2017). The measured Mg/Ca ratios are also in agreement with existing data and show no evidence for a diagenetic overprint (e.g. Henehan et al., 2019; Figure 49). Collectively, these observations suggest that the tests recrystallized under sediment-buffered conditions in deep sea carbonate-rich sediments rather than under open system fluid-buffered conditions (Fantle and DePaolo, 2007). Alteration under such conditions likely preserved the primary geochemical signal as the diagenetic phase is expected to inherit the isotopic composition of the primary sediment (Higgins et al., 2018). As a result, we conclude that the observed trends in $\delta^{44/40}\text{Ca}$ reflect primary calcite signals.

III.2.4.2. Seawater calcium isotope changes across the K-Pg transition?

In the discussion section, we first focus on the benthic signal as a possible Danian contamination of the uppermost Maastrichtian at the ODP Site 1209, Hole C (Dameron et al. 2017). The second reason is that the benthic signal is more likely to be representative of broader scale processes than the planktonic signal.

The most prominent feature of our benthic record consists of a succession of two rapid (ca. 100 to 400 kyr long) negative excursions in $\delta^{44/40}\text{Ca}_B$ (intervals I and II) from the late Maastrichtian to the early Paleogene, while the K-Pg transition itself is characterized by transient heavier values of $\delta^{44/40}\text{Ca}_B$ (Figure 50). These excursions can be viewed as reflecting either the variations of $\delta^{44/40}\text{Ca}_{sw}$ or changes in the Ca isotopic fractionation factor between calcite and seawater. Using the $\delta^{44/40}\text{Ca}$ record as a proxy for $\delta^{44/40}\text{Ca}_{sw}$ to constrain changes in the oceanic Ca cycle is, however, challenging

on short timescales (≤ 100 ka) because of the long residence time of Ca in the ocean (~ 1 Ma; Broecker and Peng, 1982). As a result, calcium isotopes are unlikely to respond to transient disequilibrium in the oceanic Ca budget unless the forcing is large enough to produce extreme variations in the Ca concentration of seawater (Du Vivier et al., 2015; Hinojosa et al., 2012; Jost et al., 2017; Kitch et al., 2021; Linzmeier et al., 2020). To explore the possibility that the $\delta^{44/40}\text{Ca}$ record reflects changes in the calcium isotopic composition of seawater, we use a simplified box model of the global calcium cycle. In this model, calcium inputs to the ocean are combined as a single flux (F_{in}) and deposition of biologically precipitated calcium carbonates in sediments is considered the sole output (F_{out}). The size of the calcium reservoir (N_{Ca}) and calcium isotopic composition ($\delta^{44/40}\text{Ca}_{sw}$) change with time according to the following equations:

$$\frac{dN_{Ca}}{dt} = F_{in} - F_{out} \quad \text{Eq. (III.1)}$$

$$\frac{d(N_{Ca}\delta^{44/40}\text{Ca}_{sw})}{dt} = F_{in}\delta^{44/40}\text{Ca}_W - F_{carb}(\delta^{44/40}\text{Ca}_{sw} + \Delta_{carb}) \quad \text{Eq. (III.2)}$$

Following (Sime et al., 2007), these equations can also be rewritten as:

$$\frac{dN'_{Ca}}{dt} = \frac{-1}{\Delta_{carb}} \left(\frac{\delta^{44/40}\text{Ca}_W - \delta^{44/40}\text{Ca}_{sw} - \Delta_{carb}}{\tau} \right) + \left(\frac{N'_{Ca}}{\Delta_{carb}} \right) \left(\frac{d\delta^{44/40}\text{Ca}_{sw}}{dt} \right) \quad \text{Eq. (III.3)}$$

$$\frac{F_{out}}{F_{in}} = 1 - \tau \left(\frac{dN'_{Ca}}{dt} \right) \quad \text{Eq. (III.4)}$$

where N'_{Ca} is the oceanic calcium reservoir relative to the initial state ($N'_{Ca} = N_{Ca}(t)/N_{Ca}(t_0)$), Δ_{carb} represents the isotopic fractionation between seawater and precipitated carbonate, τ is the residence time of Ca in the ocean ($\tau = N_{Ca}/F_{out}$) and $\delta^{44/40}\text{Ca}_W$ is the isotopic composition of the weathering flux. The calcium isotopic composition of seawater ($\delta^{44/40}\text{Ca}_{sw}$) is given by:

$$\delta^{44/40}\text{Ca}_{sw} = \delta^{44/40}\text{Ca}_B + \Delta_{carb} \quad \text{Eq. (III.5)}$$

A smoothed version of the data, produced using a Monte Carlo approach, was used in the model calculations. $\delta^{44/40}\text{Ca}_W$ was considered constant and equal to the mean of the $\delta^{44/40}\text{Ca}_B$ fitted curve between 240 and 223 mbsf (i.e. $\delta^{44/40}\text{Ca}_W = 0.54$ ‰). We further assume that the carbonate $\delta^{44/40}\text{Ca}$

record is representative of the long-term average isotopic composition of carbonate sediment during the late Cretaceous-early Paleogene. Finally, Δ_{carb} was set at 1.12 ‰ (e.g. Du Vivier et al., 2015).

Equations (3) and (4) were solved numerically using a 4th-order Runge Kutta method and the results are shown in Figure 50. Using the lowest possible value of τ (0.7 Ma; Table 4), our results show that a fluctuation of at least 40 % in the calcium concentration of seawater would be needed to explain the rapid excursions in the $\delta^{44/40}\text{Ca}$ signal around the K-Pg boundary. This change in concentration requires major fluctuations of the $F_{\text{out}}/F_{\text{in}}$ ratio, from -0.5 to +2, which is well beyond any plausible variation of either F_{in} or F_{out} . Assuming that F_{in} remained constant (even within 50%) throughout the studied period, such a change would require an inversion of F_{out} , which is to say a massive worldwide dissolution event. Only a residence time shorter than 300 ky produces reasonable F_{out} fluctuations, but this is much lower than the proposed range of τ values (Table 2). We therefore conclude that the $\delta^{44/40}\text{Ca}$ record cannot be explained by global changes in the oceanic Ca budget.

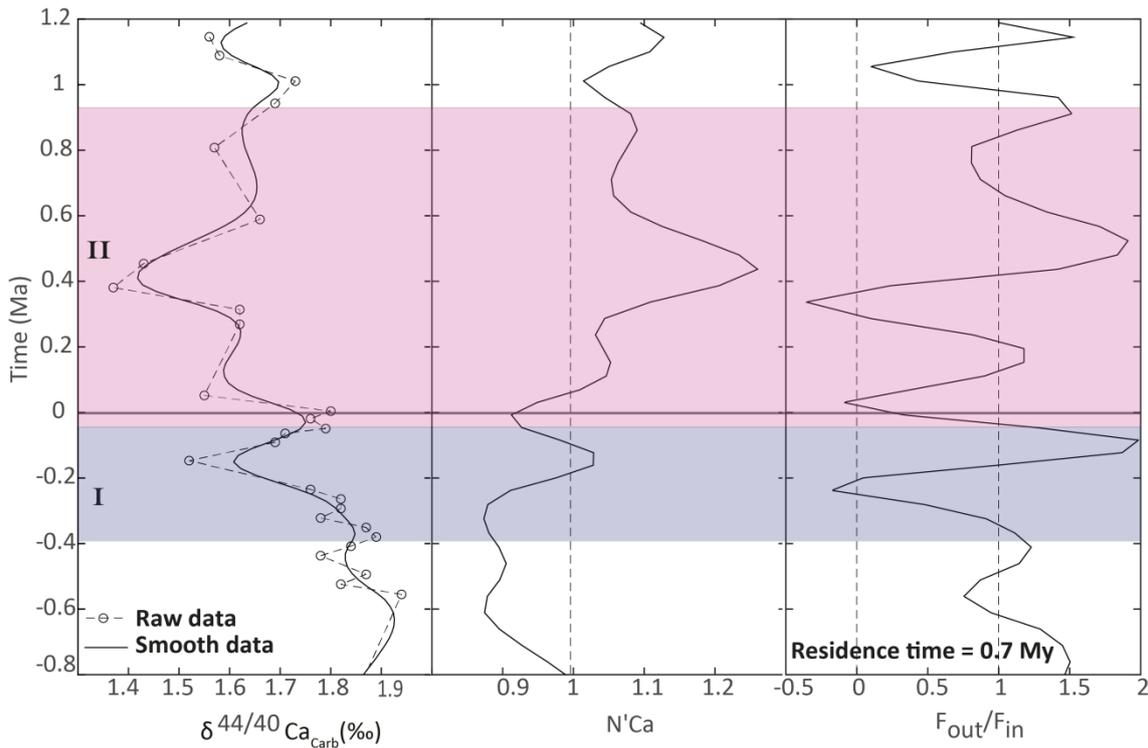


Figure 50: The $\delta^{44/40}\text{Ca}_B$ record across the K-Pg transition together with the modeled evolution of the oceanic Ca reservoir ($N'\text{Ca}$) and carbonate sedimentation flux (i.e. F_{carb}/F_w) assuming a Ca residence time of 0.7 Myr.

III.2.4.3. Factors influencing the calcium isotopic fractionation factor between seawater and calcite

Calcium isotopes were initially suggested to be a paleotemperature proxy based on paleoenvironmental investigations of glacial-interglacial cycles (Hippler et al., 2006). The link between temperature and $\delta^{44/40}\text{Ca}$ was observed in synthetic calcium carbonates (Gussone et al., 2003; Marriott et al., 2004), culture experiments (e.g. Gussone et al., 2003), and in core top calibrations (Hippler et al., 2009).

Two ranges of calcium isotope sensitivity to temperature are documented in the literature. The first one is documented for some planktonic foraminiferal species and is around ~ 0.02 ‰ per °C (e.g. *Orbulina universa*; Gussone et al., 2003). However, a much higher sensitivity up to ‰ per °C has been documented for the planktonic foraminifera species *Globigerinoides sacculifer* (Gussone et al., 2003; Nägler et al., 2000). According to Gussone et al., (2003), such a difference in calcium isotope sensitivity to temperature between *Orbulina universa* and *Globigerinoides sacculifer* can be related to the fact that *Globigerinoides sacculifer* actively dehydrates the Ca_2^+ -aquocomplex before calcification takes place. Because no of calcium isotope sensitivity to temperature exists for the studied foraminiferal species here, we test the two range of temperature sensitivity.

Assuming a temperature effect of ~ 0.02 ‰ per °C (Gussone et al., 2003), a $\delta^{44/40}\text{Ca}$ decrease of 0.4 ‰ would require a temperature decrease of 20°C, which is inconsistent with paleotemperature estimates during the studied period (e.g. Barnett et al., 2018; Li and Keller, 1998). Using a temperature dependence of 0.24 ‰ per °C (Gussone et al., 2003), a decrease of 0.4 ‰ in $\delta^{44/40}\text{Ca}$ could be explained by a temperature decrease of about 1.7 °C in the tropical Pacific ocean, which suggests that this higher sensitivity of Ca isotopes to temperature could produce the observed $\delta^{44/40}\text{Ca}$ decrease of 0.4 ‰. However, in general, major temperature changes are not expected in the deep ocean. Thus, having the same amplitude of $\delta^{44/40}\text{Ca}$ change between the planktonic and benthic foraminifera leads us not to favour the hypothesis of the effect of temperature. The temperature hypothesis may be possible if the difference in sensitivity of Ca isotopes to temperature is large between planktonic and benthic foraminifera. However, such a difference in Ca isotopes sensitivity to temperature is not yet documented.

Furthermore, $\delta^{44/40}\text{Ca}$ is positively correlated with temperature, while $\delta^{18}\text{O}$ is negatively correlated with temperature (Gussone et al., 2003) so that an anti-correlation of their values should be expected in ODP 1209, hole C, if both are considered as temperature proxies. However, comparison of our

$\delta^{44/40}\text{Ca}_B$ values with published $\delta^{18}\text{O}$ values (Dameron et al., 2017; Westerhold et al., 2011) does not always show such anti-correlation (Figure 51). In conclusion, the observed $\delta^{44/40}\text{Ca}_B$ variations cannot be explained by temperature variations regardless of which slope of calcium isotopes sensitivity to temperature we use. Finally, more recent culture experiments suggest that the temperature dependence of $\delta^{44/40}\text{Ca}$ is not always observed (Kısakürek et al., 2011). We therefore conclude that the observed $\delta^{44/40}\text{Ca}$ variations do not result from temperature changes.

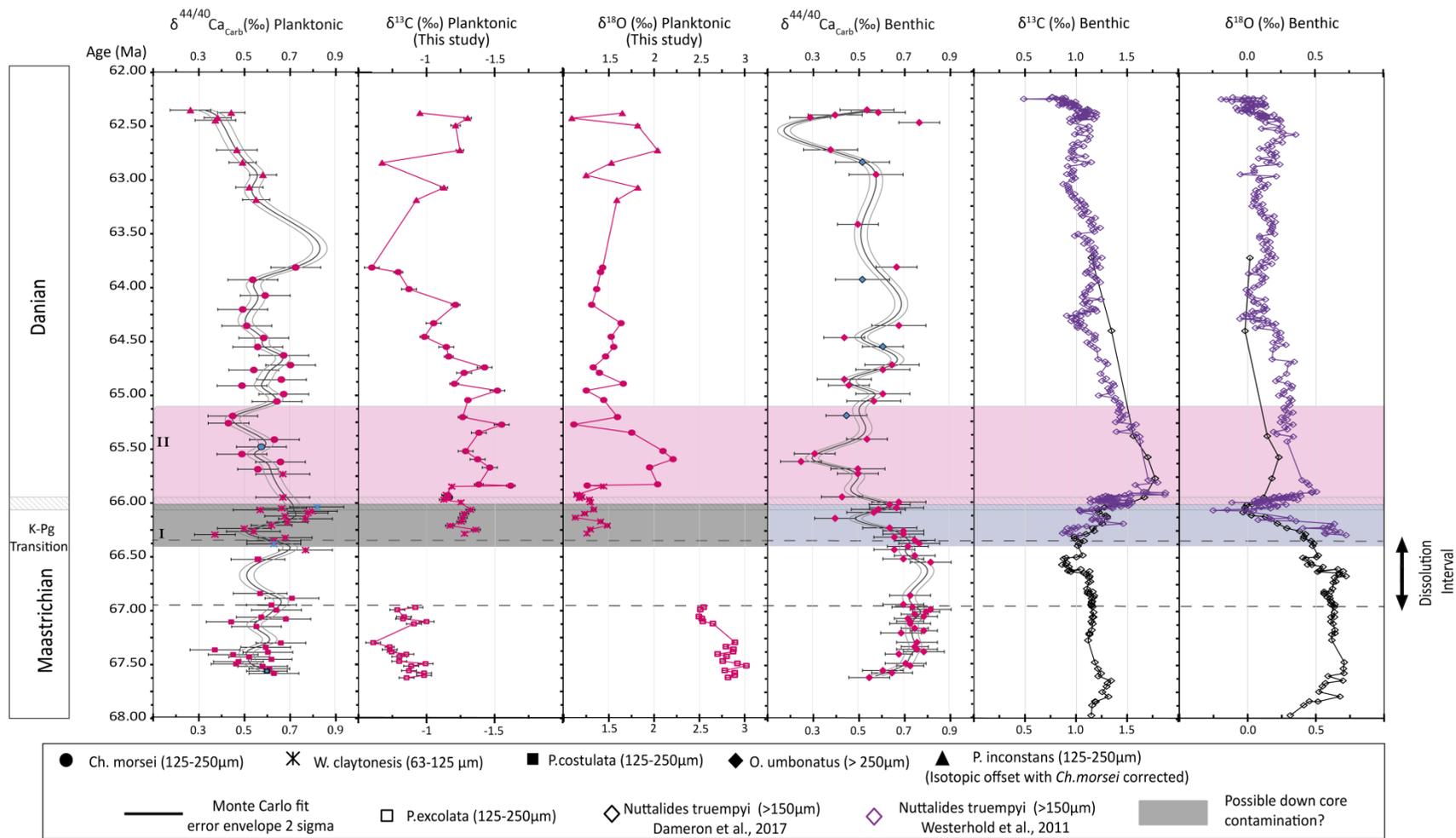


Figure 51: Comparison between our δ^{44/40}Ca, δ¹³C and δ¹⁸O with δ¹³C_B and δ¹⁸O_B data from Dameron et al., 2017 and Westerhold et al., 2011. Different foraminiferal species are represented by different symbols. Dark blue samples on the δ^{44/40}Ca_P and δ^{44/40}Ca_B records represent samples susceptible to be diagenetic overprinted (i.e. high Mg/Ca or/and high Mn/Ca ratios, see Appendix C.1 and C.2).

A second parameter that could explain a change in $\delta^{44/40}\text{Ca}$ values is the presence of different vital effects. Vital effects include all the kinetic and physiological processes associated with biomineralization. As a result, different organisms can produce calcium carbonates with different $\delta^{44/40}\text{Ca}$ values from a homogeneous seawater reservoir (Farkaš et al., 2007a; Gussone et al., 2005; Kısakürek et al., 2011). A control on $\delta^{44/40}\text{Ca}$ exists depending on whether organisms produce calcite or aragonite, and a wide range of values has been reported for foraminifera. Our planktonic record consists of calcitic monospecific assemblages. As a result, the present record cannot be impacted by changes in carbonate mineralogy (calcite vs. aragonite). In addition, vital effects can only affect this $\delta^{44/40}\text{Ca}$ record if each species fractionates calcium isotopes differently, an effect that we have corrected for when possible for the planktonic record. The offset between *Chiloguembelina morsei* and *Praemurica inconstans* was corrected based on paired $\delta^{44/40}\text{Ca}$ measurements ($n=2$), yielding an offset value of 0.3 ± 0.1 ‰. However, no suitable sample was found to correct for possible offsets between *Pseudoguembelina costulata* and *Woodringina claytonensis* on the one hand and *Woodringina claytonensis* and *Chiloguembelina morsei* on the other hand. As a result, it is not entirely ruled out that some variations in the planktonic signal might be caused by vital effects. In contrast, because the benthic record is composed of the same species throughout, vital effects cannot account for changes in $\delta^{44/40}\text{Ca}_B$.

If temperature and vital effects do not explain the observed changes in $\delta^{44/40}\text{Ca}$ values, it can prove useful to rely on different investigations of calcium isotope fractionations during inorganic and biogenic carbonate precipitation. The relationship between Δcarb and precipitation rate has been widely studied through inorganic calcite precipitation experiments (e.g. Lemarchand et al., 2004; Tang et al., 2008) and modeling (e.g. DePaolo, 2011). Though not all experiments agree, there tends to be an agreement on the lack of significant isotopic fractionation at equilibrium (e.g. Harrison et al., 2023). When the precipitation rate increases, however, the system approaches a kinetic limit where the magnitude of Δcarb increases (DePaolo, 2011). Under such conditions, both inorganic and biogenic calcite exhibit negatively correlated $\delta^{44/40}\text{Ca}$ and Sr/Ca (Kısakürek et al., 2011; Tang et al., 2008), which is consistent with the coupled Sr/Ca- $\delta^{44/40}\text{Ca}$ excursions observed during interval I and II.

The $\delta^{44/40}\text{Ca}$ value of calcite is also sensitive to changes in carbonate ion concentration, though the respective contributions of precipitation rates vs. carbonate ion concentration can be difficult to evaluate. In most experiments, the rate is estimated based on $[\text{CO}_3^{2-}]$ and both parameters are correlated in inorganic carbonate precipitation experiments (e.g. Lemarchand et al., 2004, Tang et al., 2008). Inorganic experimental studies also show a direct control of the $[\text{CO}_3^{2-}]$ concentration on

$\delta^{44/40}\text{Ca}$, with higher fractionation occurring at higher CO_3/Ca ratios (e.g. Nielsen et al., 2012). In biogenic benthic foraminiferal calcite, $\text{Sr}/\text{Ca}_\text{B}$ has also been shown to be sensitive to carbonate ion concentration (Yu et al., 2014). Collectively, these observations suggest that fluctuations of the $\delta^{44/40}\text{Ca}$ records can plausibly relate to carbonate ion concentration and/or precipitation rate and thus to the parameters controlling the saturation state of the solution. These parameters share the same effects on calcium isotopes and are likely to be correlated in the ocean carbonate system. Such an interpretation is also consistent with previous interpretations of the marine calcium isotopic records during biocalcification crises (Du Vivier et al., 2015; Kitch et al., 2022, 2021; Linzmeier et al., 2020).

III.2.4.4. Evolution of the seawater chemistry across The K-Pg transition

As shown in Figure 52, two negative excursions are observed in the benthic record across the K-Pg transition. Interval I, just before the boundary, is characterized by a negative $\delta^{44/40}\text{Ca}_\text{B}$ excursion, possibly associated with a positive peak in Sr/Ca . This interval is also distinguished by a local minimum in the foraminifer fragmentation index, which indicates a decrease in planktonic carbonate dissolution and/or an increase in calcification intensification. Together with the negative $\delta^{44/40}\text{Ca}_\text{B}$ excursion, the data suggest an increase in deep water carbonate ion concentrations. Because the lysocline is defined by the depth at which the saturation state of calcite equals 1, it is logical to interpret such negative excursion of $\delta^{44/40}\text{Ca}_\text{B}$ as a deepening of the lysocline, and thus of the CCD. Though the two limits do not necessarily evolve simultaneously, they evolve similarly on timescales of more than 10 ky (Zachos et al., 2005)). The end of this negative excursion coincides with an increase in the fragmentation index, as the deep water saturation state returns to the level observed during the Maastrichtian dissolution interval. Despite the respective approximations in the age models, we note a first order agreement between the calcium isotope records from Shatski Rise and Seymour Island (

Figure 53, Linzmeier et al., 2020). It should also be noted that the $\delta^{44/40}\text{Ca}$ positive shift between intervals I and II, recorded by both planktonic and benthic foraminifera could correspond to the ocean acidification at the end of the Cretaceous (

Figure 53).

During interval II, the fragmentation index decreases again and a clear negative excursion in $\delta^{44/40}\text{Ca}_\text{B}$ coupled with a major positive excursion in Sr/Ca is observed while a long-term decrease is observed

in $\delta^{44/40}\text{Ca}_p$. Such a relationship between $\delta^{44/40}\text{Ca}$ and Sr/Ca is consistent with a change in precipitation rates (Kisakürek et al., 2011; Tang et al., 2008) or carbonate concentration (Yu et al., 2014), suggesting that, like interval I, the negative $\delta^{44/40}\text{Ca}$ excursion of interval II may reflect an increase in the saturation state of seawater.

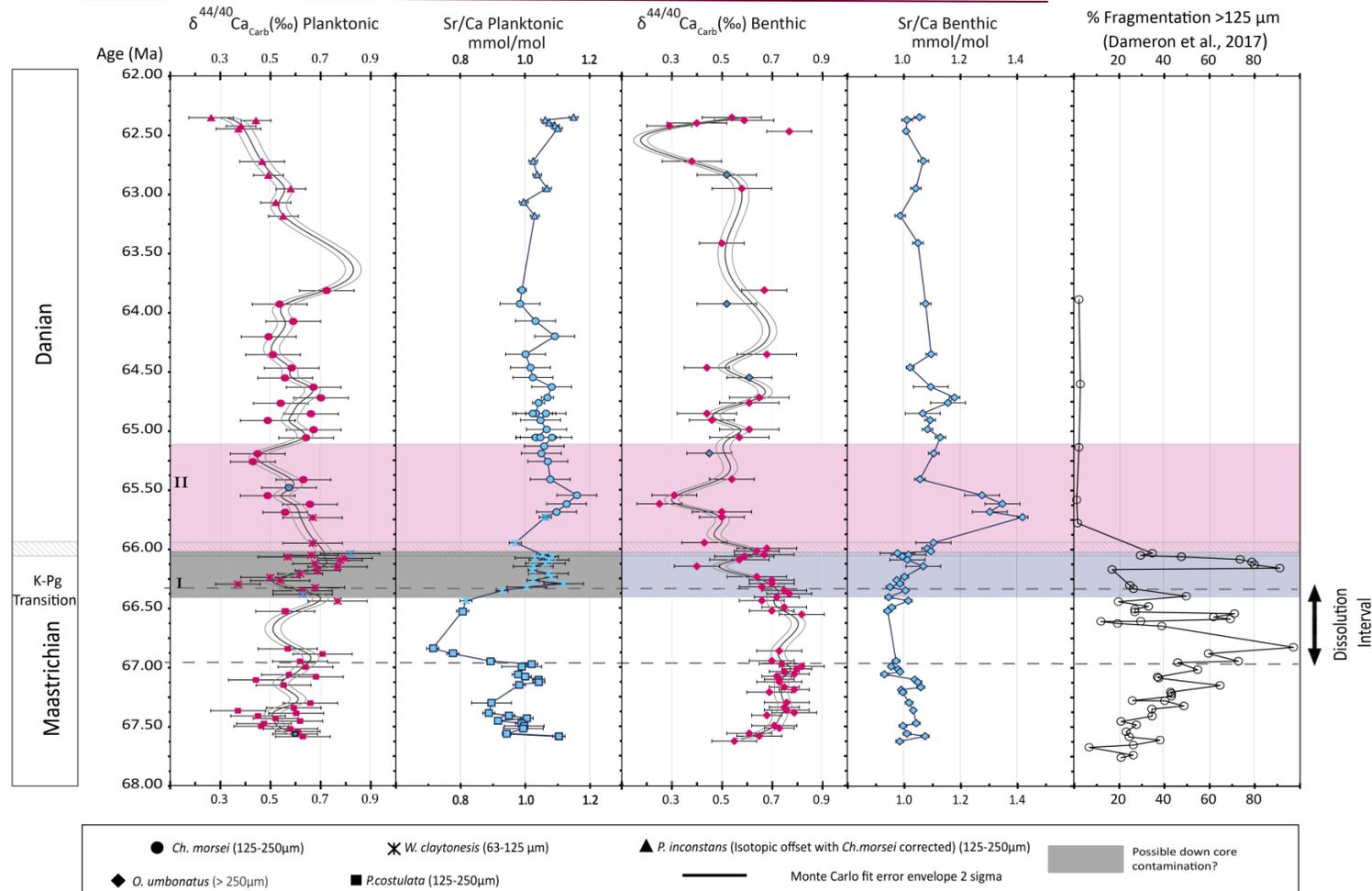


Figure 52: The $\delta^{44/40}\text{Ca}_p$ and $\delta^{44/40}\text{Ca}_b$ records along with Sr/Ca records and fragmentation index (Dameron et al. 2017) across the K-Pg transition. The main shifts in $\delta^{44/40}\text{Ca}$ are delimited by colored bands and are numbered from interval I to II. Different foraminiferal species are represented by different symbols. Dark Blue samples on the $\delta^{44/40}\text{Ca}_p$ and $\delta^{44/40}\text{Ca}_b$ records represent samples susceptible to be diagenetic overprinted (i.e high Mg/Ca or/and high Mn/Ca or/and lower Sr/Ca (see Appendix C.1 and C.2).

Though the lack of magneto-cyclostratigraphic or absolute geochronological constraints limits the accuracy of our age model, the timing of $\delta^{44/40}\text{Ca}_B$ and Sr/Ca_B excursions (400 kyr before and after the K-Pg boundary) is consistent with a scenario controlled by the Deccan pulses through the Cretaceous-Paleogene transition (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, Schoene et al., 2019; 2021). This, in turn, suggests that the Deccan trap eruptions played a central role in controlling the marine carbonate chemistry during this period of transition between the Mesozoic and the Cenozoic.

It could appear counterintuitive to interpret episodes of alkalization as a consequence of increased volcanism. On geologically rapid time scales (< 10 Kyr), injection of atmospheric CO_2 into seawater lead to a decrease seawater pH and CO_3^{2-} concentrations (e.g. Hinojosa et al., 2012; Zeebe, 2012). An transient episode of oceanic acidification should thus be expected during each Deccan volcanic eruption, as CO_2 is actively emitted into the atmosphere. However, as trap emplacement likely occurred as discrete rapid pulses (Chenet et al., 2007; Keller et al., 2020), the acidification itself would likely be short-lived, lasting only about 10 ky. We argue that such short-term acidification events, if they occurred, cannot be resolved in our record. This appears similar to what is modeled for seawater chemistry changes in response to the CAMP eruptions at the Triassic-Jurassic boundary (Paris et al. 2016): the acidification itself only lasts for the first few thousand years, before weathering feedbacks sustained by higher atmospheric $p\text{CO}_2$ and consequent increase in temperature and precipitation) compensate for the drop in pH and saturation state, leading to an alkalization of the ocean. Thus, we suggest that the $\delta^{44/40}\text{Ca}$ record reflects alkalization events of a few hundred of thousand years that followed major volcanic pulses. On such time scales, the atmosphere would be left with a higher level of $p\text{CO}_2$ (Zachos et al., 2008) promoting weathering of carbonate and silicate rocks on land (e.g. Zeebe and Zachos, 2013). The latter must have induced an increase in weathering influx of Ca^{2+} and CO_3^{2-} into seawater leading to a period of ocean alkalization, the combination of which resulted in an increase of the saturation state (Paris et al., 2016; Penman and Zachos, 2018). As a result, deep water masses are expected to become more saturated with respect to calcite. This would likely induce a deepening of the lysocline, consistent with the evolution of the fragmentation index and the benthic $\delta^{44/40}\text{Ca}_B$ and Sr/Ca_B records at Shatsky Rise. An increase in the calcite saturation state can then lead to changes in the calcium fractionation factor as a response to changes in precipitation rate or carbonate ion concentration and ultimately produce the observed negative shifts in the $\delta^{44/40}\text{Ca}$ record.

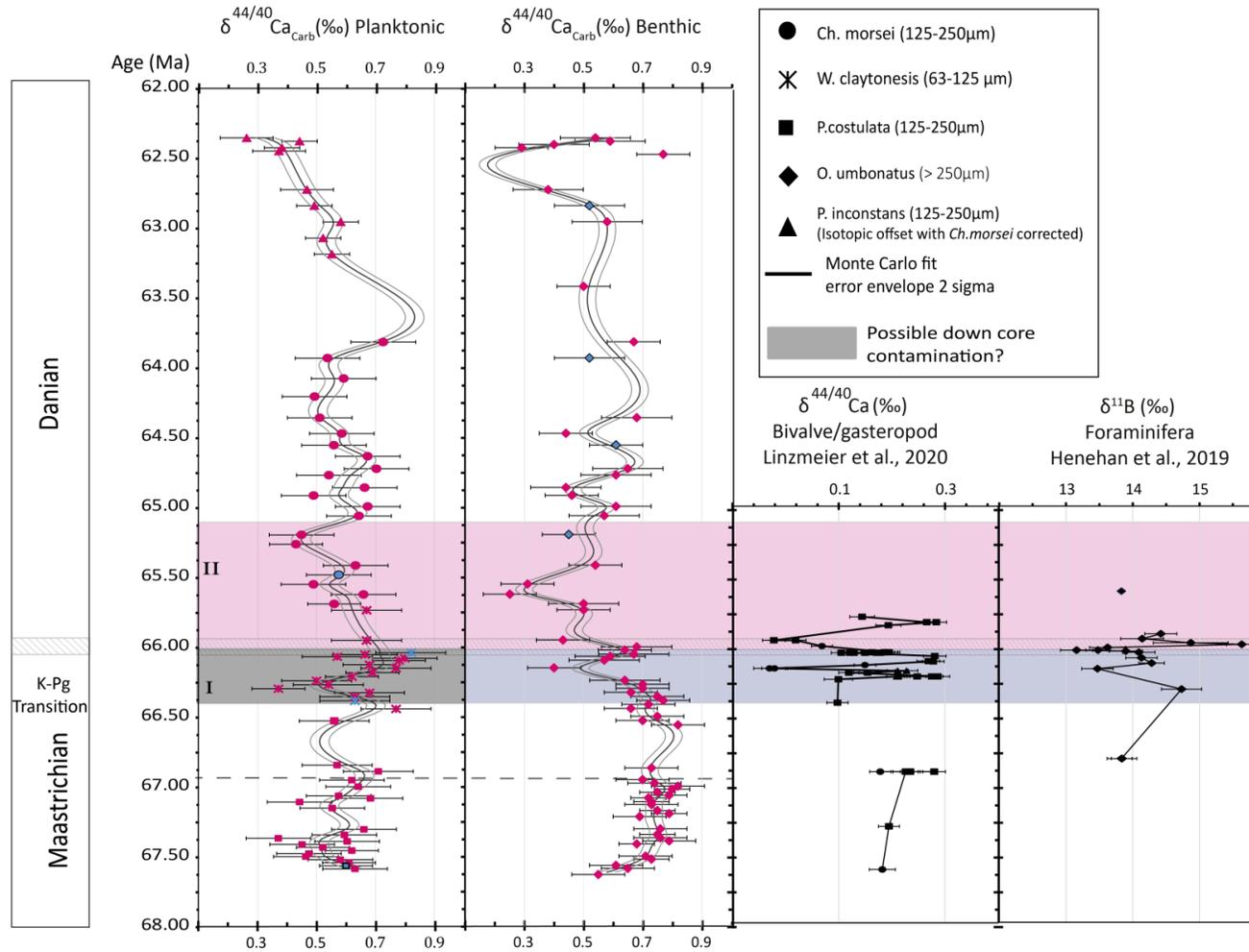


Figure 53: Comparison between our $\delta^{44/40}\text{Ca}$, $\delta^{44/40}\text{Ca}$ (Linzmeier et al., 2020) and $\delta^{11}\text{B}$ data (Henehan et al., 2019). Different foraminiferal species are represented by different symbols. Dark blue samples on the $\delta^{44/40}\text{Ca}_P$ and $\delta^{44/40}\text{Ca}_B$ records represent samples susceptible to be diagenetic overprinted (i.e. high Mg/Ca or/and high Mn/ratios, see Appendix C.1 and C.2).

It is also interesting to note that, if we follow Schoene et al. (2021) scenario, the only Deccan peak, associated to an increase in $\delta^{44/40}\text{Ca}_B$ record is the peak occurring very close to the K-Pg boundary. This positive $\delta^{44/40}\text{Ca}_B$ is also concomitant with the decrease in pH suggested by Henehan et al. (2019) boron isotope composite record, that occurs at the K-Pg boundary and thus as the meteorite impact occurs.

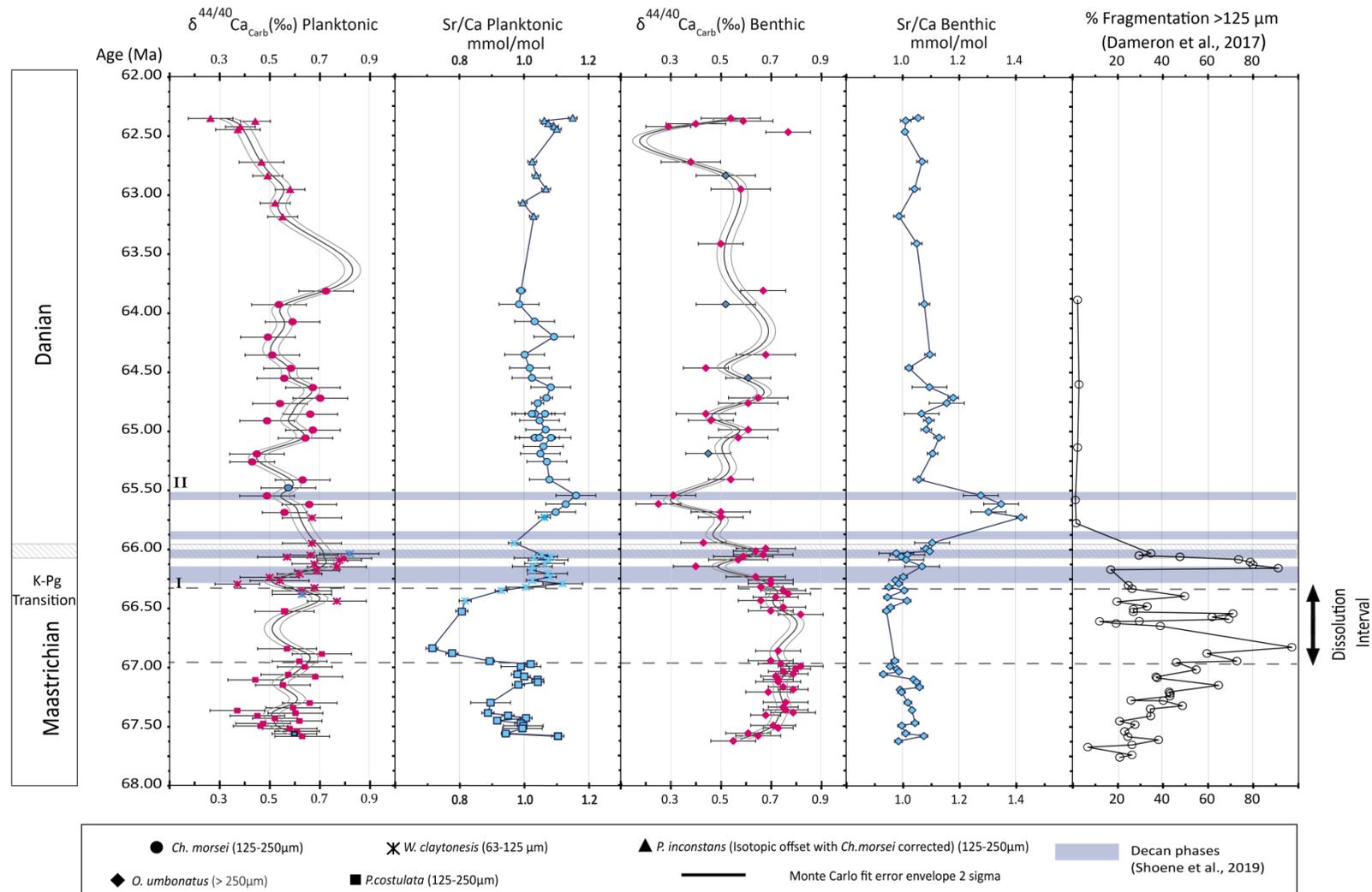
Although the planktonic signal is noisier than the benthic, $\delta^{44/40}\text{Ca}_p$ and Sr/Ca_p are overall similar to the benthic records, the Maastrichtian dissolution interval asides. The most notable Sr/Ca_p feature is a negative excursion during the dissolution interval, consistent with a poorer preservation state and high fragmentation index. Thus, Sr/Ca_p possibly reflects a decrease in the surface water saturation state and/or increased dissolution of planktonic foraminifera as they sink to the bottom of the ocean. The latter is consistent with the $\delta^{44/40}\text{Ca}_B$ record, which suggests that the saturation state of the deep ocean remains relatively low at the end of the dissolution interval. During the end-Cretaceous (interval I), the $\delta^{44/40}\text{Ca}$ negative excursion occurs in the surface ocean before the deep ocean. This desynchronization may be explained by a faster response of the surface ocean to the environmental perturbations and its lower stability compared to the deep ocean, combined with the recovery from the oceanic changes at the origin of the late Maastrichtian dissolution interval (Dameron et al. 2017). In addition, surface processes associated with the Deccan and the Chixculub impact might preferentially affect planktonic foraminifera (Hernandez Nava et al., 2021; Pope et al., 1997). During the Lower-Paleocene (post-K-Pg extinction interval, i.e. interval II), the long-term decrease in $\delta^{44/40}\text{Ca}_p$ could reflect a rebound in the surface seawater super-saturation state following the surface ocean acidification (

Figure 53, Henehan et al., 2019). This increase in surface ocean saturation state can also be a consequence of the K-Pg calcareous planktonic mass extinction which induce a decrease in the uptake of Ca^{2+} and CO_3^{2-} from the surface ocean (e.g. Caldeira et al., 1990), a process also termed biological compensation (Boudreau et al., 2018). Thus, a long-term alkalinity accumulation could result from the pelagic calcifier extinction, which would sharply decrease the $\text{CaCO}_3/\text{C}_{\text{org}}$ rain ratio to the deep sea in combination with increasing river alkalinity delivery (Bralower et al., 2020) during periods of Deccan CO_2 emissions. Although biological compensation is relatively instantaneous by comparison to continental weathering, both compensation mechanism act in the same direction in order to counterbalance ocean acidification.

Going beyond these different scenarios, the consistent evolutions in $\delta^{44/40}\text{Ca}$ observed in benthic and planktonic foraminifera suggest that the shallow and deep oceans were impacted by alkalinization

events. Volcanic pulses associated with the emplacement of the Deccan traps and the role of the carbonate pump in exporting alkalinity from the surface to the deep ocean thus appear to be a major cause of the observed calcium isotope changes during the end-Cretaceous and the Paleocene post-extinction at Shatsky Rise.

Figure 54: Correlation of our $\delta^{44/40}\text{Ca}$, Sr/Ca data and timing of Deccan eruptions from (Schoene et al., 2019). Different foraminiferal species are represented by different symbols. Dark blue samples on the $\delta^{44/40}\text{Ca}_p$ and $\delta^{44/40}\text{Ca}_b$ records represent samples susceptible to be diagenetic overprinted (i.e. high Mg/Ca or/and high Mn/ratios, see Appendix C.1 and C.2).



III.2.4.5. Conclusions

Coupled planktonic and benthic $\delta^{44/40}\text{Ca}$ data document clear isotopic trends across the K-Pg boundary that is not the result of a strong diagenetic alteration. Numerical calculations suggest that the observed changes are too rapid to be interpreted in terms of changes in calcium fluxes. Instead, our results are better interpreted in terms of seawater chemistry, more specifically of the carbonate system, as suggested by laboratory experiments. The data presented in this study suggest a sequence of deep ocean alkalinization events induced by Deccan volcanism and during which the calcium fractionation factor changed in response to carbonate chemistry (CO_3^{2-} concentration and/or precipitation rates). The Deccan CO_2 emissions right before and after the K-Pg likely triggered episodes of deep ocean alkalinization with associated changes in the CCD due to increased continental weathering on timescales longer than 100 ky. Following the K-Pg mass extinction of the calcareous plankton, the delayed recovery of the biological carbonate pump, along with the enhanced continental weathering flux produced by the Deccan CO_2 emissions, likely caused a rise in ocean alkalinity. This scenario, combining biotic and environmental changes along the Cretaceous-Paleogene transition, explains the similarities and differences of the benthic and planktonic calcium isotope records and provides further knowledge on the consequences of the K-Pg boundary events.

Acknowledgements: Financial support for this work came from an CNRS-INSU Syster program (grant to G.P. and A.J.) as well as from the OTELo jeunes chercheurs and IODP-France programs (grants to G.P.). At CRPG, the authors would like to thank Aimeryc Schumacher, Christiane Parmentier and Catherine Zimmerman for their active analytical help with the X-series and the TIMS, respectively and their good care of the daily life in the IRISS platform. The instruments used at CRPG are part of the RÉGEF network. Maxime Piralla provided invaluable assistance with the modelling, thank you Maxime. The authors would also like to thank Raphaël Pik who provided useful feedbacks throughout this project and Francesca Falzoni for taxonomic clarifications on the species used in this work. The authors acknowledge help from Sylvain Pont (MNHN IMPMC) and Alexandre Lethiers (SU CR2P) who performed the SEM views and the plate view, respectively, as well as from Sooriadeo Dalliah (MNHN CR2P) who helped processing the ODP samples and Denis Fiorillo (MNHN SSMIM) for the acquisition of the carbon and oxygen isotope data. The authors would like to thank the editor and the reviewers whose careful reading and constructive criticism helped to improve the article. This is CRPG contribution # 2841

Table 3: Age model

Bioevents	Site	Depth (rmcd)	Age (Ma)	Age references	Bioevent references
FO Morozovella angulata	198_1209A	250.25	62.04	Wade et al. 2011 +1.012 Ma	Petrizzo et al. 2004
FO Praemurica uncinata	198_1209A	254.495	62.44	Wade et al. 2011 +1.012 Ma	Petrizzo et al. 2004
FO Praemurica inconstans	198_1209A	257.74	63.94	Wade et al. 2011 +1.012 Ma	Petrizzo et al. 2004
LO Parvularugoglobigerina eugubina	198_1209C	261.12	65.84	Wade et al. 2011 +1.012 Ma	Premolisilva et al. 2004
FO Parvularugoglobigerina eugubina	198_1209C	261.54	66.01	Wade et al. 2011 +1.012 Ma	Premolisilva et al. 2005
LO Gansserina gansseri	198_1209C	266.05	66.53	Coccionia et Premoli Silva. 2015	Dameron et al. 2017
FO A. mayaroensis	198_1209C	298.135	69.33	Coccionia et Premoli Silva. 2015	Dameron et al. 2017

Table 4: Oceanic calcium residence time estimation

Ca Reservoir size (mol)	F_{out}	Estimated resident time of Ca in the ocean (Ma) for different Ca Reservoir size
4.08E+19 (Horita et al., 2002)	1.5E+13 mol/yr (Mackenzie and Andersson, 2013)	2.7
2.16E+19 (Lasaga et al., 1985)		1.3
4.80E+19 (Stanley and Hardie, 1998)		3.3
7.20E+19 (Hardie, 1996)		4.7
1.44E+19 (Du Vivier et al., 2015)		0.7

Supplementary materials to "Constraining oceanic carbonate chemistry evolution during the Cretaceous-Paleogene transition: combined benthic and planktonic calcium isotope records from the equatorial Pacific Ocean"

Arbia JOUINI^{1*}, Guillaume PARIS¹, Guillaume CARO¹, Annachiara BARTOLINI², Sivia GARDIN²

¹ Université de Lorraine - CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France 54000, France²

² CR2P, CNRS – MNHN - Sorbonne Université, 8 rue Buffon CP38, 75005 Paris, France

*Corresponding author E-mail address: arbia.jouini@univ-lorraine.fr

Here we discuss new biostratigraphic and micropaleontological observations for ODP site 1209C, focusing on the biostratigraphic appearance range of the specie *Woodringina claytonensis*.

a- Micropaleontological observations

The ODP site 1209 is one of the much-studied deep marine K-Pg boundary sites. However, it was not possible to precisely locate the K-Pg boundary at this site, because the primary formal marker, which is the boundary clay underlying a few mm red layer containing high concentrations of iridium and nickel-rich spinels was not identified (Bralower et al., 2006) Furthermore, the dissolution event during the Late Maastrichtian disrupted the composition of the assemblages of planktic foraminifera and calcareous nannofossils, complicating the identification of stratigraphic biomarkers and preventing a precise location of the K/Pg boundary (Dameron et al., 2017).

Based on shipboard planktonic foraminifer biostratigraphy, Premoli Silva et al. (2005) placed the base of early Paleocene Pa zone at the sample 198-1209C-15H-3W, 93-94 cm (234.92 mbsf) on the basis of the first occurrence (FO) of *Parvularugoglobigerina eugubina*. According to these authors planktonic foraminifera of the P0 zone, basal Paleocene were likely present in the pale orange burrows extend up to 10 cm into the irregular surface of the white uppermost

Cretaceous ooze. They found in these burrows assemblages composed almost 100% of *Guembelitra* and very rare *Hedbergellids*.

Our examination of biserial planktonic foraminiferal assemblage composition, from the top of section 1209C-16H-1W to the top of section 1209C-15H-6W reveals a biostratigraphic distribution pattern consistent with known K-Pg distribution patterns from multiple locations (Arenillas et al., 2017; Gallala et al., 2009; Keller et al., 1996). In detail, the Late Cretaceous species *Pseudoguembelina costulata* was commonly present from sample 1209C-16H-7W, 23-25cm (249.73mbsf) to sample 1209C-16H-1W, 145-157 cm (241.95 mbsf). In this interval, the preservation of planktonic foraminifer tests varies from moderate to poor, with more or less intense micron-scale cemented overgrowths (Figure 55.1-4) and fragmentation. Within the dissolution interval, from sample 1209C-16H-1W, 145-47 cm (~241.95 mbsf) to sample 1209C-15H-5W, 148-150 cm (~237.89 mbsf), the preservation state is poor and a high percentage (> 90 %) of fragmentation is observed. Nevertheless, rare, strongly recrystallized specimens of *Pseudoguembelina costulata* (Figure 55 1-4) were observed from sample 1209C-16H-1W, 120-122 cm (241.7 mbsf) to sample 1209C-15H-6W, 147-149 cm (239.47 mbsf). Test preservation then slightly increases from sample 1209C-15H-6W, 73-75 cm (238.73 mbsf) to sample 1209C-15H-5W, 148-150 cm (237.98 mbsf), but remains low. This interval is marked by the first occurrence of the biserial specie *Woodringina claytonensis* (Figure 55;.5-8), which is characteristic of the basal Paleocene (e.g; Arenillas et al., 2004, 2017; Gilabert et al., 2021). In the dissolution interval, *Woodringina claytonensis*, like *Pseudoguembelina costulata*, is strongly recrystallized and poorly preserved (Figure 55;.5-8). Above the dissolution interval, starting with sample 1209C-15H-5W, 123-125 cm (237.73 mbsf), preservation becomes moderate to good with only 30% - 40% fragmentation in the 125-63 μm size fraction, but the tests are still covered by micron-scale cemented overgrowths (frosty-like preservation according to Sexton et al., (2006) The assemblages are characterized by abundance peaks of *Woodringina claytonensis* (Figure 55;.9-10) and the presence of *Guembelitra cretacea* and *Woodringina hornerstownensis*. *Woodringina* is very abundant and makes up nearly the entire 125-63 μm fractions. Test preservation then improves significantly from sample 1209C-15H-3W, 60-62 cm (234.6 mbsf) upward, and *Woodringina* become rare (from sample 1209C-15H-3W, _60-62 cm, 234.60 mbsf) and *Chiloguembelina morsei* (Figure 55; 11) dominates the assemblage in the 250-125 and 125-63 μm fractions up to sample 1209C-15H-1W, 23-25 cm (230.73 mbsf).

However, although the order of superposition of the earliest occurrences of biserial planktonic foraminifera seems consistent with those known in the literature, the presence of abundant

Paleocene species in Core 1209 below the K/Pg boundary, as defined by Premoli Silva et al. 2005, calls into question **(i)** a contamination of Danian sediments, **(ii)** an earlier onset of *Woodringina claytonensis* in the equatorial Pacific.

b- Danian sediment contamination

Dameron et al., (2017) suggested that peaks in abundance of planktonic foraminifer specie *Woodringina claytonensis* within the uppermost Maastrichtian (interval from section 1209C-16H-1W, 142-144 cm (241.92 mbsf) to section 1209C-15H-4W, 10-12 cm (235.1 mbsf) reflect contamination by overlying basal Danian sediments “Danian smearing” during the drilling process. This interpretation is called into doubt by our new isotopic and trace element data on biserial planktonic foraminifera as well as a reexamination of the assemblages from Section 1209C-16H-1W to Section 1209C-15H-1W. Similar geochemical compositions between the upper Maastrichtian and Lower Danian samples should be expected in the event of contamination. However, the isotopic ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{44/40}\text{Ca}$) and trace element (Mg/Ca vs Mn/Ca; Sr/Ca vs Mn/Ca) compositions of *Woodringina claytonensis* in the upper Maastrichtian differ markedly from those of *Chiloguembelina morsei* in the Lower Danian (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** and). Another argument lies in the variable preservation of *Woodringina claytonensis* in the studied interval, combined with their Sr/Ca ratio. Several works showed that the effect of dissolution and subsequent recrystallization on planktonic foraminiferal test is a decreasing in Sr/Ca (e.g. Edgar et al., 2015; Kozdon et al., 2013; Regenberg, 2007), while dissolution is not shown to have a noticeable effect on $\delta^{44/40}\text{Ca}$ (Gussone et al., 2009). As a result, *Woodringina claytonensis* in the dissolution interval has lower Sr/Ca values than those in the post-dissolution interval and of *Chiloguembelina morsei* in the lower Danian (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

Furthermore, we observed the same state of high recrystallization and poor preservation for *Woodringina claytonensis* and the Maastrichtian *Pseudoguembelina costulata* (Figure 55; 3-4 and 5-7). We also observed a gradual improvement in the preservation state of *Woodringina claytonensis* in the post-dissolution intervals. Overall, *Woodringina claytonensis* tests seem to have been strongly affected by dissolution and recrystallization during the late Maastrichtian dissolution event. This conflicts with the contamination hypothesis, where homogeneous and elevated Sr/Ca values, such as observed in the lower Danian, are expected. Furthermore,

Woodringina claytonensis is either rare (5 - 10%) or common (10 - 30%) in the assemblages corresponding to the Pa and P1a zones (Premoli Silva et al., (2005), but never dominant (>80 %) as observed in the upper Maastrichtian post-dissolution interval. Collectively, these isotopic, geochemical and biostratigraphic observations do not support a massive Danian contamination during core drilling. However, the marked lower $\delta^{13}\text{C}$ values of *W. claytonensis* in the post-dissolution interval comparing to the Maastrichtian *P. Costulata* (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) seems more consistent with the wide documented low $\delta^{13}\text{C}$ values in the Danian as consequence of the K-Pg calcareous plankton crisis and the collapse of the $\delta^{13}\text{C}_{\text{Carb}}$ gradient between the surface and the deep ocean. This data would rather support a Danian sediment contamination, as suggested by Dameron et al., (2017).

c- Earlier appearance of *Woodringina claytonensis* in the equatorial Pacific

Besides the contamination hypothesis, an alternative hypothesis is that *Woodringina claytonensis* first occurred locally in the equatorial Pacific in the uppermost Maastrichtian, earlier than previously thought at the base of the Danian (Olsson et al. 1999). However, although Cretaceous *coccoliths* are present in the dissolution interval, SEM observation of *Woodringina* tests from this interval revealed the presence of Paleogene coccoliths (such as *Coccolithus pelagicus*, *Cruciplacolithus primus*, *Toweius pertusus*, *T. eminiens*) on their test surface and within the pores. This data seems also more consistent with a Danian sediment contamination hypothesis, and would rule out a precece first occurrence of *Woodringina* hypothesis.

In summary, none of the two hypotheses can explain all of our observations. The Cretaceous-Palaeogene transition of Site 1209 is a complex stratigraphical puzzle to solve. As a precaution since the risk of contamination in planktic foraminiferal record within the interval from xx to xx is the most plausible option, we refer to palaeoenvironmental interpretations considering mostly the foraminiferal benthic record in this interval.

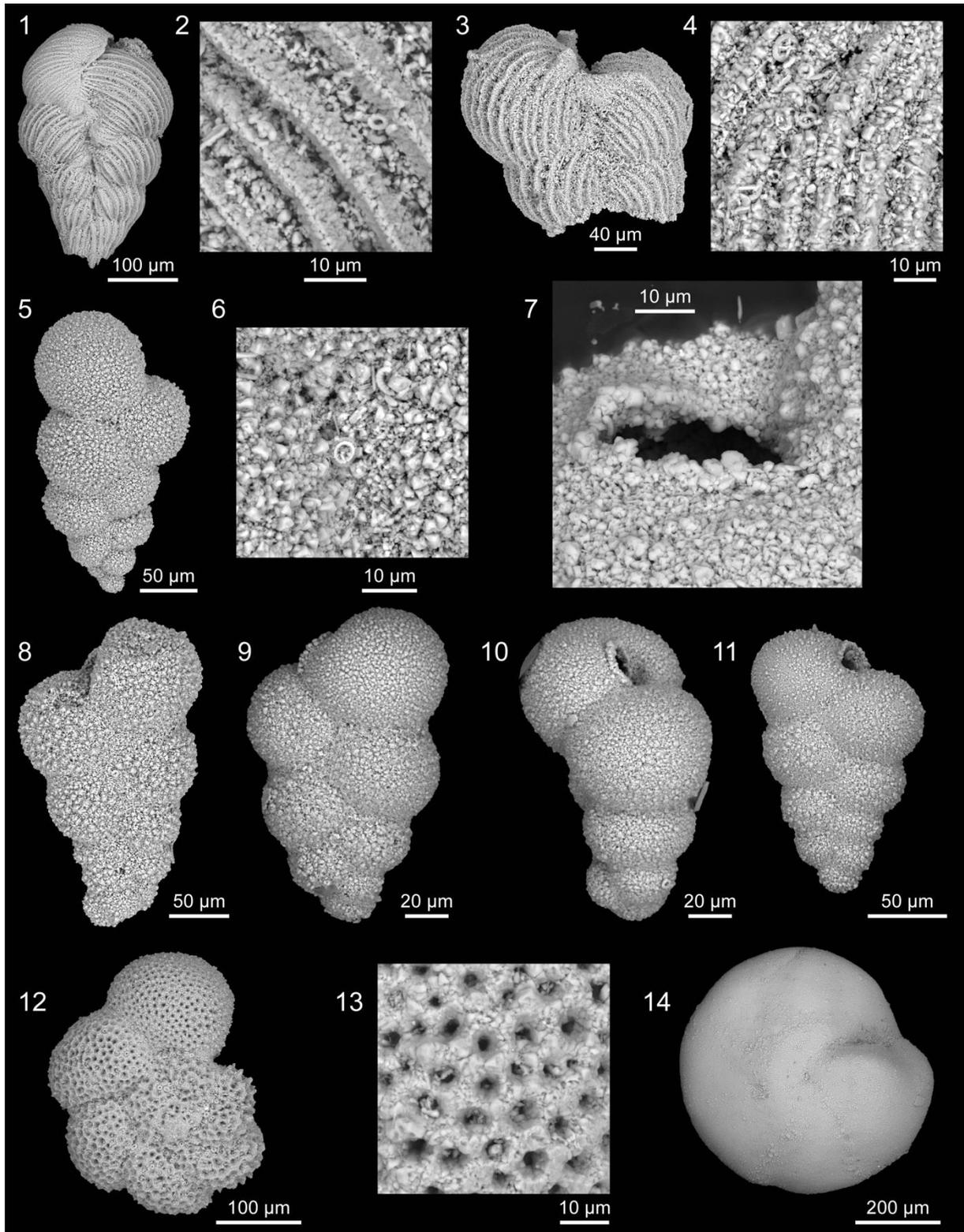


Figure 55: Scanning electron micrographs showing different degrees of preservation of selected foraminifera. 1-2) *Pseudoguembelina costulata* (Cushman, 1938), sample 1209C-16H_2W_24-26; 3-4) fragment of *P. costulata* sample 1209C-15H-7W_48-50. Higher magnification images show that the individual from the upper Maastrichtian dissolution interval (4) has a coarser recrystallisation than those from the pre-dissolution interval (3), showing frosty preservation (presence of submicron scale overgrowths); 5-7) *Woodringina claytonensis* Loeblich and Tappan 1957, sample 1209C-15H-7W_48-50, note the same state of heavy recrystallisation and poor preservation of this specimen compared to *P. costulata* (3-4) from the same sample (upper Maastrichtian dissolution interval); 8) *W. claytonensis* highly recrystallised, sample 1209C-16H-1W_74-76 (upper Maastrichtian dissolution interval); 9 -10) *W. claytonensis*, sample 1209C-15H-5W_123-125, uppermost Maastrichtian post dissolution interval; 11) *Chiloguembelina morsei* (Kline 1943) presenting a frosty preservation, sample 1209C-15H_4W_74-75, uppermost Maastrichtian post-dissolution interval; 12-13) *Praemurica inconstans* (Subbotina 1953) presenting a frosty preservation, sample 1209C-14H_5W_48-50, Danian; 14) *Oridorsalis umbonatus* (Reuss, 1851), sample 1209C-15H_2W_8-10, Danian.

Référence bibliographiques

- Abramovich, S., Keller, G., 2003. Planktonic foraminiferal response to the latest Maastrichtian abrupt warm event: a case study from South Atlantic DSDP Site 525A. *Marine Micropaleontology* 48, 225–249. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(03\)00021-5](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(03)00021-5)
- Ahm, A.-S.C., Bjerrum, C.J., Blättler, C.L., Swart, P.K., Higgins, J.A., 2018. Quantifying early marine diagenesis in shallow-water carbonate sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 236, 140–159. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.02.042>
- Alegret, L., Arreguín-Rodríguez, G.J., Trasviña-Moreno, C.A., Thomas, E., 2021. Turnover and stability in the deep sea: Benthic foraminifera as tracers of Paleogene global change. *Global and Planetary Change* 196, 103372. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103372>
- AlKhatib, M., Eisenhauer, A., 2017a. Calcium and strontium isotope fractionation in aqueous solutions as a function of temperature and reaction rate; I. Calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 209, 296–319. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.035>
- AlKhatib, M., Eisenhauer, A., 2017b. Calcium and strontium isotope fractionation during precipitation from aqueous solutions as a function of temperature and reaction rate; II. Aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 209, 320–342. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.012>
- Alvarez, L.W., Alvarez, W., Asaro, F., Michel, H.V., 1980. Extraterrestrial Cause for the Cretaceous-Tertiary Extinction. *Science* 208, 1095–1108. <https://doi.org/10.1126/science.208.4448.1095>
- Amini, M., Eisenhauer, A., Böhm, F., Fietzke, J., Bach, W., Garbe-Schönberg, D., Rosner, M., Bock, B., Lackschewitz, K.S., Hauff, F., 2008. Calcium isotope ($\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$) fractionation along hydrothermal pathways, Logatchev field (Mid-Atlantic Ridge, 14°45'N). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4107–4122. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.055>
- Arenillas, I., Arz, J., Molina, E., 2004. A new high-resolution planktic foraminiferal zonation and subzonation for the lower Danian. *Lethaia* 37, 79–95. <https://doi.org/10.1080/00241160310005097>
- Arenillas, I., Arz, J.A., Gilabert, V., 2017. Revalidation of the genus *Chiloguembelitra* Hofker: Implications for the evolution of early Danian planktonic foraminifera. *Journal of African Earth Sciences* 134, 435–456. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2017.07.011>
- Arenillas, I., Arz, J.A., Grajales-Nishimura, J.M., Meléndez, A., Rojas-Consuegra, R., 2016. The Chicxulub impact is synchronous with the planktonic foraminifera mass extinction at the Cretaceous/Paleogene boundary: new evidence from the Moncada section, Cuba. *Geologica Acta* 17.
- Baker, P.A., Gieskes, J.M., Elderfield, H., 1982. Diagenesis of Carbonates in Deep-Sea Sediments--Evidence From SR/CA Ratios and Interstitial Dissolved SR²⁺ Data 12.
- Barkan, Y., Paris, G., Webb, S.M., Adkins, J.F., Halevy, I., 2020. Sulfur isotope fractionation between aqueous and carbonate-associated sulfate in abiotic calcite and aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 280, 317–339. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.03.022>
- Barnet, J.S.K., Littler, K., Kroon, D., Leng, M.J., Westerhold, T., Röhl, U., Zachos, J.C., 2018. A new high-resolution chronology for the late Maastrichtian warming event: Establishing robust temporal links with the onset of Deccan volcanism. *Geology* 46, 147–150. <https://doi.org/10.1130/G39771.1>
- Beerling, D.J., Lomax, B.H., Royer, D.L., Upchurch, G.R., Kump, L.R., 2002. An atmospheric pCO₂ reconstruction across the Cretaceous-Tertiary boundary from leaf megafossils. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99, 7836–7840. <https://doi.org/10.1073/pnas.122573099>
- Bentov, S., Erez, J., 2005. Novel observations on biomineralization processes in foraminifera and implications for Mg/Ca ratio in the shells. *Geol* 33, 841. <https://doi.org/10.1130/G21800.1>

- Blättler, C.L., Henderson, G.M., Jenkyns, H.C., 2012. Explaining the Phanerozoic Ca isotope history of seawater. *Geology* 40, 843–846. <https://doi.org/10.1130/G33191.1>
- Blättler, C.L., Jenkyns, H.C., Reynard, L.M., Henderson, G.M., 2011. Significant increases in global weathering during Oceanic Anoxic Events 1a and 2 indicated by calcium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 309, 77–88. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.06.029>
- Blättler, C.L., Miller, N.R., Higgins, J.A., 2015. Mg and Ca isotope signatures of authigenic dolomite in siliceous deep-sea sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 419, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.03.006>
- Böhm, F., Gussone, N., Eisenhauer, A., Dullo, W.-C., Reynaud, S., Paytan, A., 2006. Calcium isotope fractionation in modern scleractinian corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4452–4462. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1546>
- Boudreau, B.P., Middelburg, J.J., Luo, Y., 2018. The role of calcification in carbonate compensation. *Nature Geosci* 11, 894–900. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0259-5>
- Bown, P.R., Lees, J.A., Young, J.R., 2004. Calcareous nannoplankton evolution and diversity through time, in: Thierstein, H.R., Young, J.R. (Eds.), *Coccolithophores*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 481–508. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06278-4_18
- Boyle, E.A., 1981. Cadmium, zinc, copper, and barium in foraminifera tests. *Earth and Planetary Science Letters* 53, 11–35. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(81\)90022-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(81)90022-4)
- Bradbury, H.J., Turchyn, A.V., 2018. Calcium isotope fractionation in sedimentary pore fluids from ODP Leg 175: Resolving carbonate recrystallization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 236, 121–139. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.040>
- Bralower, T.J., Cosmidis, J., Heaney, P.J., Kump, L.R., Morgan, J.V., Harper, D.T., Lyons, S.L., Freeman, K.H., Grice, K., Wendler, J.E., Zachos, J.C., Artemieva, N., Chen, S.A., Gulick, S.P.S., House, C.H., Jones, H.L., Lowery, C.M., Nims, C., Schaefer, B., Thomas, E., Vajda, V., 2020. Origin of a global carbonate layer deposited in the aftermath of the Cretaceous-Paleogene boundary impact. *Earth and Planetary Science Letters* 548, 116476. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116476>
- Bralower, T.J., Premoli Silva, I., Malone, M.J. (Eds.), 2006. Proceedings of the Ocean Drilling Program, 198 Scientific Results, Proceedings of the Ocean Drilling Program. Ocean Drilling Program. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.198.2006>
- Brand, U., Veizer, J., 1980. Chemical Diagenesis of a Multicomponent Carbonate System--1: Trace Elements. *SEPM JSR Vol. 50*. <https://doi.org/10.1306/212F7BB7-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Broecker, W.S., Peng, T.H., 1982. Tracers in the Sea 705.
- Caldeira, K., Rampino, M.R., Volk, T., Zachos, J.C., 1990. Biogeochemical modeling at mass extinction boundaries: Atmospheric carbon dioxide and ocean alkalinity at the K/T boundary, in: Kauffman, E.G., Walliser, O.H. (Eds.), *Extinction Events in Earth History*, Lecture Notes in Earth Sciences. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 333–345. <https://doi.org/10.1007/BFb0011156>
- Chanda, P., Gorski, C.A., Oakes, R.L., Fantle, M.S., 2019. Low temperature stable mineral recrystallization of foraminiferal tests and implications for the fidelity of geochemical proxies. *Earth and Planetary Science Letters* 506, 428–440. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.11.011>
- Chenet, A., Quidelleur, X., Fluteau, F., Courtillot, V., Bajpai, S., 2007. 40K–40Ar dating of the Main Deccan large igneous province: Further evidence of KTB age and short duration. *Earth and Planetary Science Letters* 263, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.07.011>
- Clarkson, M.O., Kasemann, S.A., Wood, R.A., Lenton, T.M., Daines, S.J., Richoz, S., Ohnemüller, F., Meixner, A., Poulton, S.W., Tipper, E.T., 2015. Ocean acidification and the Permo-Triassic mass extinction. *Science* 348, 229–232. <https://doi.org/10.1126/science.aaa0193>

- Coccioni, R., Silva, I.P., 2015. Revised Upper Albian – Maastrichtian planktonic foraminiferal biostratigraphy and magneto-stratigraphy of the classical Tethyan Gubbio section (Italy). *nos* 48, 47–90. <https://doi.org/10.1127/nos/2015/0055>
- Dameron, S.N., Leckie, R.M., Clark, K., MacLeod, K.G., Thomas, D.J., Lees, J.A., 2017a. Extinction, dissolution, and possible ocean acidification prior to the Cretaceous/Paleogene (K/Pg) boundary in the tropical Pacific. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 485, 433–454. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.06.032>
- Dameron, S.N., Leckie, R.M., Clark, K., MacLeod, K.G., Thomas, D.J., Lees, J.A., 2017b. Extinction, dissolution, and possible ocean acidification prior to the Cretaceous/Paleogene (K/Pg) boundary in the tropical Pacific. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 485, 433–454. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.06.032>
- Davenport, J., Caro, G., France-Lanord, C., 2022. Decoupling of physical and chemical erosion in the Himalayas revealed by radiogenic Ca isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 338, 199–219. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.10.031>
- De La Rocha, C.L., DePaolo, D.J., 2000. Isotopic Evidence for Variations in the Marine Calcium Cycle Over the Cenozoic. *Science* 289, 1176–1178. <https://doi.org/10.1126/science.289.5482.1176>
- de Laeter, J.R., Böhlke, J.K., De Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H.S., Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P., 2003. Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 75, 683–800. <https://doi.org/10.1351/pac200375060683>
- DePaolo, D.J., 2011. Surface kinetic model for isotopic and trace element fractionation during precipitation of calcite from aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 1039–1056. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.020>
- Druhan, J.L., Steefel, C.I., Williams, K.H., DePaolo, D.J., 2013. Calcium isotope fractionation in groundwater: Molecular scale processes influencing field scale behavior. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 119, 93–116. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.05.022>
- Du Vivier, A.D.C., Jacobson, A.D., Lehn, G.O., Selby, D., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., 2015. Ca isotope stratigraphy across the Cenomanian–Turonian OAE 2: Links between volcanism, seawater geochemistry, and the carbonate fractionation factor. *Earth and Planetary Science Letters* 416, 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.001>
- Dutton, A., Lohmann, K.C., Leckie, R.M., 2005. Insights from the Paleogene tropical Pacific: Foraminiferal stable isotope and elemental results from Site 1209, Shatsky Rise: SITE 1209-STABLE ISOTOPES AND Mg/Ca. *Paleoceanography* 20, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2004PA001098>
- Edgar, K.M., Anagnostou, E., Pearson, P.N., Foster, G.L., 2015. Assessing the impact of diagenesis on $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Sr/Ca and B/Ca values in fossil planktic foraminiferal calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 166, 189–209. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.06.018>
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2007. Ca isotopes in carbonate sediment and pore fluid from ODP Site 807A: The $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -calcite equilibrium fractionation factor and calcite recrystallization rates in Pleistocene sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2524–2546. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.03.006>
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2005. Variations in the marine Ca cycle over the past 20 million years. *Earth and Planetary Science Letters* 237, 102–117. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.06.024>
- Fantle, M.S., Higgins, J., 2014. The effects of diagenesis and dolomitization on Ca and Mg isotopes in marine platform carbonates: Implications for the geochemical cycles of Ca and Mg. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 142, 458–481. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.07.025>
- Fantle, M.S., Maher, K.M., DePaolo, D.J., 2010. Isotopic approaches for quantifying the rates of marine burial diagenesis. *Reviews of Geophysics* 48. <https://doi.org/10.1029/2009RG000306>

- Fantle, M.S., Ridgwell, A., 2020. Towards an understanding of the Ca isotopic signal related to ocean acidification and alkalinity overshoots in the rock record. *Chemical Geology* 547, 119672. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119672>
- Fantle, M.S., Tipper, E.T., 2014. Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: Implications for development of a Ca isotope proxy. *Earth-Science Reviews* 129, 148–177. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.10.004>
- Farkaš, J., Böhm, F., Wallmann, K., Blenkinsop, J., Eisenhauer, A., van Geldern, R., Munnecke, A., Voigt, S., Veizer, J., 2007a. Calcium isotope record of Phanerozoic oceans: Implications for chemical evolution of seawater and its causative mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 5117–5134. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.004>
- Farkaš, J., Buhl, D., Blenkinsop, J., Veizer, J., 2007b. Evolution of the oceanic calcium cycle during the late Mesozoic: Evidence from $\delta^{44}\text{Ca}$ of marine skeletal carbonates. *Earth and Planetary Science Letters* 253, 96–111. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.10.015>
- Gale, A.S., Mutterlose, J., Batenburg, S., Gradstein, F.M., Agterberg, F.P., Ogg, J.G., Petrizzo, M.R., 2020. The Cretaceous Period, in: *Geologic Time Scale 2020*. Elsevier, pp. 1023–1086. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00027-9>
- Gallala, N., Zaghbib-Turki, D., Arenillas, I., Arz, J.A., Molina, E., 2009. Catastrophic mass extinction and assemblage evolution in planktic foraminifera across the Cretaceous/Paleogene (K/Pg) boundary at Bidart (SW France). *Marine Micropaleontology* 72, 196–209. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2009.05.001>
- Gilabert, V., Arenillas, I., Arz, J.A., Batenburg, S.J., Robinson, S.A., 2021a. Multiproxy analysis of paleoenvironmental, paleoclimatic and paleoceanographic changes during the early Danian in the Caravaca section (Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 576, 110513. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110513>
- Gilabert, V., Arz, J.A., Arenillas, I., Robinson, S.A., Ferrer, D., 2021b. Influence of the Latest Maastrichtian Warming Event on planktic foraminiferal assemblages and ocean carbonate saturation at Caravaca, Spain. *Cretaceous Research* 125, 104844. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2021.104844>
- Griffith, E.M., Paytan, A., Caldeira, K., Bullen, T.D., Thomas, E., 2008. A Dynamic Marine Calcium Cycle During the Past 28 Million Years. *Science* 322, 1671–1674. <https://doi.org/10.1126/science.1163614>
- Gussone, N., Böhm, F., Eisenhauer, A., Dietzel, M., Heuser, A., Teichert, B.M.A., Reitner, J., Wörheide, G., Dullo, W.-C., 2005. Calcium isotope fractionation in calcite and aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4485–4494. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.06.003>
- Gussone, N., Eisenhauer, A., Heuser, A., Dietzel, M., Bock, B., Böhm, F., Spero, H.J., Lea, D.W., Bijma, J., Nägler, T.F., 2003. Model for kinetic effects on calcium isotope fractionation ($\delta^{44}\text{Ca}$) in inorganic aragonite and cultured planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1375–1382. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01296-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01296-6)
- Gussone, N., Hönisch, B., Heuser, A., Eisenhauer, A., Spindler, M., Hemleben, C., 2009. A critical evaluation of calcium isotope ratios in tests of planktonic foraminifers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 7241–7255. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.035>
- Gussone, N., Langer, G., Geisen, M., Steel, B.A., Riebesell, U., 2007. Calcium isotope fractionation in coccoliths of cultured *Calcidiscus leptoporus*, *Helicosphaera carteri*, *Syracosphaera pulchra* and *Umbilicosphaera foliosa*. *Earth and Planetary Science Letters* 260, 505–515. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.06.001>
- Hardie, L.A., 1996. Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y. *Geol* 24, 279. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1996\)024<0279:SVISCA>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024<0279:SVISCA>2.3.CO;2)
- Harrison, A.L., Heuser, A., Liebetrau, V., Eisenhauer, A., Schott, J., Mavromatis, V., 2023. Equilibrium Ca isotope fractionation and the rates of isotope exchange in the calcite-fluid and

- aragonite-fluid systems at 25 °C. *Earth and Planetary Science Letters* 603, 117985. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2022.117985>
- Henehan, M.J., Ridgwell, A., Thomas, E., Zhang, S., Alegret, L., Schmidt, D.N., Rae, J.W.B., Witts, J.D., Landman, N.H., Greene, S.E., Huber, B.T., Super, J.R., Planavsky, N.J., Hull, P.M., 2019. Rapid ocean acidification and protracted Earth system recovery followed the end-Cretaceous Chicxulub impact. *Proc Natl Acad Sci USA* 116, 22500–22504. <https://doi.org/10.1073/pnas.1905989116>
- Hernandez Nava, A., Black, B.A., Gibson, S.A., Bodnar, R.J., Renne, P.R., Vanderkluysen, L., 2021. Reconciling early Deccan Traps CO₂ outgassing and pre-KPB global climate. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 118, e2007797118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2007797118>
- Heuser, A., Eisenhauer, A., Böhm, F., Wallmann, K., Gussone, N., Pearson, P.N., Nägler, T.F., Dullo, W.-C., 2005. Calcium isotope ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) variations of Neogene planktonic foraminifera: NEOGENE CALCIUM ISOTOPE VARIATIONS. *Paleoceanography* 20, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2004PA001048>
- Heuser, A., Eisenhauer, A., Gussone, N., Bock, B., Hansen, B.T., Nägler, T.F., 2002. Measurement of calcium isotopes ($\delta^{44}\text{Ca}$) using a multicollector TIMS technique. *International Journal of Mass Spectrometry* 13.
- Higgins, J.A., Blättler, C.L., Lundstrom, E.A., Santiago-Ramos, D.P., Akhtar, A.A., Crüger Ahm, A.-S., Bialik, O., Holmden, C., Bradbury, H., Murray, S.T., Swart, P.K., 2018. Mineralogy, early marine diagenesis, and the chemistry of shallow-water carbonate sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 220, 512–534. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.09.046>
- Hinojosa, J.L., Brown, S.T., Chen, J., DePaolo, D.J., Paytan, A., Shen, S., Payne, J.L., 2012. Evidence for end-Permian ocean acidification from calcium isotopes in biogenic apatite. *Geology* 40, 743–746. <https://doi.org/10.1130/G33048.1>
- Hippler, D., Eisenhauer, A., Nägler, T.F., 2006a. Tropical Atlantic SST history inferred from Ca isotope thermometry over the last 140ka. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.07.022>
- Hippler, D., Eisenhauer, A., Nägler, T.F., 2006b. Tropical Atlantic SST history inferred from Ca isotope thermometry over the last 140ka. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.07.022>
- Hippler, D., Kozdon, R., Darling, K.F., Eisenhauer, A., Nagler, T.F., 2009. Calcium isotopic composition of high-latitude proxy carrier *Neogloboquadrina pachyderma* (sin.) 14.
- Hippler, D., Schmitt, A.-D., Gussone, N., Heuser, A., Stille, P., Eisenhauer, A., Nägler, T.F., 2003. Calcium Isotopic Composition of Various Reference Materials and Seawater. *Geostandards and Geoanalytical Research* 27, 13–19. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2003.tb00709.x>
- Holmden, C., Papanastassiou, D.A., Blanchon, P., Evans, S., 2012. $\delta^{44/40}\text{Ca}$ variability in shallow water carbonates and the impact of submarine groundwater discharge on Ca-cycling in marine environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83, 179–194. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.12.031>
- Horita, J., Zimmermann, H., Holland, H.D., 2002. Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites 24.
- Hull, P.M., Bornemann, A., Penman, D.E., Henehan, M.J., Norris, R.D., Wilson, P.A., Blum, P., Alegret, L., Batenburg, S.J., Bown, P.R., Bralower, T.J., Cournede, C., Deutsch, A., Donner, B., Friedrich, O., Jehle, S., Kim, H., Kroon, D., Lippert, P.C., Lorocho, D., Moebius, I., Moriya, K., Peppe, D.J., Ravizza, G.E., Röhl, U., Schueth, J.D., Sepúlveda, J., Sexton, P.F., Sibert, E.C., Śliwińska, K.K., Summons, R.E., Thomas, E., Westerhold, T., Whiteside, J.H., Yamaguchi, T., Zachos, J.C., 2020. On impact and volcanism across the Cretaceous-Paleogene boundary. *Science* 367, 266–272. <https://doi.org/10.1126/science.aay5055>

- Jacobson, A.D., Holmden, C., 2008. $\delta^{44}\text{Ca}$ evolution in a carbonate aquifer and its bearing on the equilibrium isotope fractionation factor for calcite. *Earth and Planetary Science Letters* 270, 349–353. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.03.039>
- Jost, A.B., Bachan, A., van de Schootbrugge, B., Brown, S.T., DePaolo, D.J., Payne, J.L., 2017. Additive effects of acidification and mineralogy on calcium isotopes in Triassic/Jurassic boundary limestones: TRIASSIC/JURASSIC CALCIUM ISOTOPES. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 18, 113–124. <https://doi.org/10.1002/2016GC006724>
- Kasemann, S.A., Schmidt, D.N., Pearson, P.N., Hawkesworth, C.J., 2008. Biological and ecological insights into Ca isotopes in planktic foraminifers as a palaeotemperature proxy. *Earth and Planetary Science Letters* 271, 292–302. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.04.007>
- Keller, G., Li, L., MacLeod, N., 1996. The Cretaceous/Tertiary boundary stratotype section at El Kef, Tunisia: how catastrophic was the mass extinction? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 119, 221–254. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(95\)00009-7](https://doi.org/10.1016/0031-0182(95)00009-7)
- Keller, G., Mateo, P., Monkenbusch, J., Thibault, N., Puneekar, J., Spangenberg, J.E., Abramovich, S., Ashckenazi-Polivoda, S., Schoene, B., Eddy, M.P., Samperton, K.M., Khadri, S.F.R., Adatte, T., 2020. Mercury linked to Deccan Traps volcanism, climate change and the end-Cretaceous mass extinction. *Global and Planetary Change* 194, 103312. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103312>
- Kitch, G.D., Jacobson, A.D., Harper, D.T., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., Zachos, J.C., 2021. Calcium isotope composition of *Morozovella* over the late Paleocene–early Eocene. *Geology* 49, 723–727. <https://doi.org/10.1130/G48619.1>
- Kitch, G.D., Jacobson, A.D., Sageman, B.B., Coccioni, R., Chung-Swanson, T., Ankney, M.E., Hurtgen, M.T., 2022. Calcium isotope ratios of malformed foraminifera reveal biocalcification stress preceded Oceanic Anoxic Event 2. *Commun Earth Environ* 3, 315. <https://doi.org/10.1038/s43247-022-00641-0>
- Kisakürek, B., Eisenhauer, A., Böhm, F., Hathorne, E.C., Erez, J., 2011. Controls on calcium isotope fractionation in cultured planktic foraminifera, *Globigerinoides ruber* and *Globigerinella siphonifera*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 427–443. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.015>
- Komar, N., Zeebe, R.E., 2016. Calcium and calcium isotope changes during carbon cycle perturbations at the end-Permian: END-PERMIAN CALCIUM CYCLE. *Paleoceanography* 31, 115–130. <https://doi.org/10.1002/2015PA002834>
- Kozdon, R., Kelly, D.C., Kitajima, K., Strickland, A., Fournelle, J.H., Valley, J.W., 2013. In situ $\delta^{18}\text{O}$ and Mg/Ca analyses of diagenetic and planktic foraminiferal calcite preserved in a deep-sea record of the Paleocene-Eocene thermal maximum: DIAGENETIC CEMENTS. *Paleoceanography* 28, 517–528. <https://doi.org/10.1002/palo.20048>
- Lasaga, A.C., Berner, R.A., Garrels, R.M., 1985. An Improved Geochemical Model of Atmospheric CO_2 Fluctuations Over the Past 100 Million Years, in: Sundquist, E.T., Broecker, W.S. (Eds.), *Geophysical Monograph Series*. American Geophysical Union, Washington, D. C., pp. 397–411. <https://doi.org/10.1029/GM032p0397>
- Lau, K.V., Maher, K., Brown, S.T., Jost, A.B., Altiner, D., DePaolo, D.J., Eisenhauer, A., Kelley, B.M., Lehrmann, D.J., Paytan, A., Yu, M., Silva-Tamayo, J.C., Payne, J.L., 2017. The influence of seawater carbonate chemistry, mineralogy, and diagenesis on calcium isotope variations in Lower-Middle Triassic carbonate rocks. *Chemical Geology* 471, 13–37. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.09.006>
- Lemarchand, D., Wasserburg, G.J., Papanastassiou, D.A., 2004. Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 4665–4678. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.05.029>
- Li, L., Keller, G., 1998. Abrupt deep-sea warming at the end of the Cretaceous 5.

- Linzmeier, B.J., Jacobson, A.D., Sageman, B.B., Hurtgen, M.T., Ankney, M.E., Petersen, S.V., Tobin, T.S., Kitch, G.D., Wang, J., 2020. Calcium isotope evidence for environmental variability before and across the Cretaceous-Paleogene mass extinction. *Geology* 48, 34–38. <https://doi.org/10.1130/G46431.1>
- MacLeod, N., 1993. The Maastrichtian-Danian radiation of triserial and biserial planktic foraminifera: Testing phylogenetic and adaptational hypotheses in the (micro)fossil record. *Marine Micropaleontology* 21, 47–100. [https://doi.org/10.1016/0377-8398\(93\)90011-L](https://doi.org/10.1016/0377-8398(93)90011-L)
- Marriott, C.S., Henderson, G.M., Belshaw, N.S., Tudhope, A.W., 2004. Temperature dependence of $\delta^7\text{Li}$, $\delta^{44}\text{Ca}$ and Li/Ca during growth of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters* 222, 615–624. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.031>
- Martin, R.E., 1995. Cyclic and secular variation in microfossil biomineralization: clues to the biogeochemical evolution of Phanerozoic oceans 23.
- Mills, J.V., DePaolo, D.J., Lammers, L.N., 2021. The influence of Ca:CO₃ stoichiometry on Ca isotope fractionation: Implications for process-based models of calcite growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 298, 87–111. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.01.016>
- Morse, J.W., Wang, Q., Tsio, M.Y., 1997. Influences of temperature and Mg:Ca ratio on CaCO₃ precipitates from seawater. *Geol* 25, 85. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1997\)025<0085:IOTAMC>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1997)025<0085:IOTAMC>2.3.CO;2)
- Nägler, T.F., Eisenhauer, A., Müller, A., Hemleben, C., Kramers, J., 2000. The $\delta^{44}\text{Ca}$ -temperature calibration on fossil and cultured *Globigerinoides sacculifer*: New tool for reconstruction of past sea surface temperatures. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 1, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2000GC000091>
- Nakanishi, M., Sager, W.W., Klaus, A., 1999. Magnetic lineations within Shatsky Rise, northwest Pacific Ocean: Implications for hot spot-triple junction interaction and oceanic plateau formation. *J. Geophys. Res.* 104, 7539–7556. <https://doi.org/10.1029/1999JB900002>
- Nielsen, L.C., DePaolo, D., Yoreo, J.D., 2012. Self-consistent ion-by-ion growth model for kinetic isotopic fractionation during calcite precipitation. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2012.02.009>
- Norris, R.D., 1996. Symbiosis as an evolutionary innovation in the radiation of Paleocene planktic foraminifera. *Paleobiology* 22, 461–480. <https://doi.org/10.1017/S0094837300016468>
- Paris, G., Donnadiou, Y., Beaumont, V., Fluteau, F., Godd ris, Y., 2016. Geochemical consequences of intense pulse-like degassing during the onset of the Central Atlantic Magmatic Province. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 441, 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.04.011>
- Payne, J.L., Turchyn, A.V., Paytan, A., DePaolo, D.J., Lehrmann, D.J., Yu, M., Wei, J., 2010. Calcium isotope constraints on the end-Permian mass extinction. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107, 8543–8548. <https://doi.org/10.1073/pnas.0914065107>
- Penman, D.E., Zachos, J.C., 2018. New constraints on massive carbon release and recovery processes during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Environ. Res. Lett.* 13, 105008. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aae285>
- Petrizzo, M.R., Premoli Silva, I., Ferrari, P. (Eds.), 2006. DATA REPORT: PALEOGENE PLANKTONIC FORAMINIFER BIOSTRATIGRAPHY, ODP LEG 198 HOLES 1209A, 1210A, AND 1211A (SHATSKY RISE, NORTHWEST PACIFIC OCEAN), Proceedings of the Ocean Drilling Program. Ocean Drilling Program. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.198.2006>
- Pope, K.O., Baines, K.H., Ocampo, A.C., Ivanov, B.A., 1997a. Energy, volatile production, and climatic effects of the Chicxulub Cretaceous/Tertiary impact. *Journal of Geophysical Research: Planets* (1991–2012) 102, 21645–21664. <https://doi.org/10.1029/97JE01743>
- Pope, K.O., Baines, K.H., Ocampo, A.C., Ivanov, B.A., 1997b. Energy, volatile production, and climatic effects of the Chicxulub Cretaceous/Tertiary impact. *J. Geophys. Res.* 102, 21645–21664. <https://doi.org/10.1029/97JE01743>

- Premoli Silva, I., Petrizzo, M.R., Melloni, D. (Eds.), 2005. DATA REPORT: PLANKTONIC FORAMINIFERAL BIOSTRATIGRAPHY ACROSS THE CRETACEOUS/PALEOCENE BOUNDARY AT SHATSKY RISE (ODP LEG 198, NORTHWEST PACIFIC), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Volume 198. Ocean Drilling Program.
- Rathburn, A.E., Corliss, B.H., 1994. The ecology of living (stained) deep-sea benthic foraminifera from the Sulu Sea. *Paleoceanography* 9, 87–150. <https://doi.org/10.1029/93PA02327>
- Regenberg, M., 2007. Early diagenetic overprint in Caribbean sediment cores and its effect on the geochemical composition of planktonic foraminifera 17.
- Renne, P.R., Deino, A.L., Hilgen, F.J., Kuiper, K.F., Mark, D.F., Mitchell, W.S., Morgan, L.E., Mundil, R., Smit, J., 2013. Time Scales of Critical Events Around the Cretaceous-Paleogene Boundary. *Science* 339, 684. <https://doi.org/10.1126/science.1230492>
- Rennie, V.C.F., Paris, G., Sessions, A.L., Abramovich, S., Turchyn, A.V., Adkins, J.F., 2018. Cenozoic record of $\delta^{34}\text{S}$ in foraminiferal calcite implies an early Eocene shift to deep-ocean sulfide burial. *Nature Geosci* 11, 761–765. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0200-y>
- Ridgwell, A., Zeebe, R., 2005. The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system. *Earth and Planetary Science Letters* 234, 299–315. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.03.006>
- Schoene, B., Eddy, M.P., Keller, C.B., Samperton, K.M., 2021. An evaluation of Deccan Traps eruption rates using geochronologic data. *Geochronology* 3, 181–198. <https://doi.org/10.5194/gchron-3-181-2021>
- Schoene, B., Eddy, M.P., Samperton, K.M., Keller, C.B., Keller, G., Adatte, T., Khadri, S.F.R., 2019. U-Pb constraints on pulsed eruption of the Deccan Traps across the end-Cretaceous mass extinction. *Science* 363, 862–866. <https://doi.org/10.1126/science.aau2422>
- Sexton, P.F., Wilson, P.A., Pearson, P.N., 2006. Microstructural and geochemical perspectives on planktic foraminiferal preservation: “Glassy” versus “Frosty”: PLANKTIC FORAMINIFERA. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 7, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2006GC001291>
- Shimizu, N., Hart, S.R., 1982. Isotope fractionation in secondary ion mass spectrometry. *Journal of Applied Physics* 53, 1303–1311. <https://doi.org/10.1063/1.330636>
- Sime, N.G., De La Rocha, C.L., Galy, A., 2005. Negligible temperature dependence of calcium isotope fractionation in 12 species of planktonic foraminifera. *Earth and Planetary Science Letters* 232, 51–66. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.01.011>
- Sime, N.G., De La Rocha, C.L., Tipper, E.T., Tripathi, A., Galy, A., Bickle, M.J., 2007. Interpreting the Ca isotope record of marine biogenic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3979–3989. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.06.009>
- Skulan, J., DePaolo, D.J., Owens, T.L., 1997. Biological control of calcium isotopic abundances in the global calcium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2505–2510. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00047-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00047-1)
- Song, Haijun, Song, Huyue, Tong, J., Gordon, G.W., Wignall, P.B., Tian, L., Zheng, W., Algeo, T.J., Liang, L., Bai, R., Wu, K., Anbar, A.D., 2021. Conodont calcium isotopic evidence for multiple shelf acidification events during the Early Triassic. *Chemical Geology* 562, 120038. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.120038>
- Sprain, C.J., Renne, P.R., Vanderkluisen, L., Pande, K., Self, S., Mittal, T., 2019. The eruptive tempo of Deccan volcanism in relation to the Cretaceous-Paleogene boundary. *Science* 363, 866–870. <https://doi.org/10.1126/science.aav1446>
- Stanley, S.M., Hardie, L.A., 1998. Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 144, 3–19. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(98\)00109-6](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(98)00109-6)

- Tang, J., Dietzel, M., Böhm, F., Köhler, S.J., Eisenhauer, A., 2008. Sr²⁺/Ca²⁺ and ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca fractionation during inorganic calcite formation: II. Ca isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 3733–3745. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.033>
- Vigier, N., Rollion-Bard, C., Spezzaferri, S., Brunet, F., 2007. In situ measurements of Li isotopes in foraminifera: IN SITU MEASUREMENTS OF LI ISOTOPES. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 8, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2006GC001432>
- Wade, B.S., Pearson, P.N., Berggren, W.A., Pälike, H., 2011. Review and revision of Cenozoic tropical planktonic foraminiferal biostratigraphy and calibration to the geomagnetic polarity and astronomical time scale. *Earth-Science Reviews* 104, 111–142. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2010.09.003>
- Wang, J., Jacobson, A.D., Zhang, H., Ramezani, J., Sageman, B.B., Hurtgen, M.T., Bowring, S.A., Shen, S.-Z., 2019. Coupled $\delta^{44}\text{Ca}$, $\delta^{88}\text{Sr}$, and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ geochemistry across the end-Permian mass extinction event. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 262, 143–165. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.07.035>
- Watson, E.B., 2004. A conceptual model for near-surface kinetic controls on the trace-element and stable isotope composition of abiogenic calcite crystals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1473–1488. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.003>
- Yu, J., Elderfield, H., Jin, Z., Tomascak, P., Rohling, E.J., 2014. Controls on Sr/Ca in benthic foraminifera and implications for seawater Sr/Ca during the late Pleistocene. *Quaternary Science Reviews* 98, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.05.018>
- Zachos, J.C., Dickens, G.R., Zeebe, R.E., 2008. An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. *Nature* 451, 279–283. <https://doi.org/10.1038/nature06588>
- Zachos, J.C., Röhl, U., Schellenberg, S.A., Sluijs, A., Hodell, D.A., Kelly, D.C., Thomas, E., Nicolo, M., Raffi, I., Lourens, L.J., McCarren, H., Kroon, D., 2005. Rapid Acidification of the Ocean During the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Science* 308, 1611–1615. <https://doi.org/10.1126/science.1109004>
- Zeebe, R.E., 2012. LOSCAR: Long-term Ocean-atmosphere-Sediment Carbon cycle Reservoir Model v2.0.4. *Geosci. Model Dev.* 5, 149–166. <https://doi.org/10.5194/gmd-5-149-2012>
- Zeebe, R.E., Zachos, J.C., 2013. Long-term legacy of massive carbon input to the Earth system: Anthropocene versus Eocene. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 371, 20120006. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0006>
- Zhang, Z., Wang, J., 2022. A modified surface kinetic model for calcium and strontium isotope fractionation during calcite precipitation.
- Zhu, P., Macdougall, J.D., 1998. Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1691–1698. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00110-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00110-0)

Chapitre IV

Perturbations du cycle du soufre
océanique pendant la transition
Crétacé-Paléogène : enregistrements
combinés des isotopes du soufre à
partir de foraminifères benthiques et
planctoniques dans l'océan Pacifique
équatorial

IV.1. Introduction

L'évolution sur le long terme de l'état redox de la surface terrestre est régie par des processus biogéochimiques qui entraînent l'oxydation et la réduction du carbone, de l'oxygène, du fer et du soufre. Le rôle important du S dans la biosphère, l'hydrosphère, l'atmosphère et la lithosphère est à mettre en lien avec son abondance et sa large gamme d'états d'oxydation (de +VI à -II). Le soufre peut en effet changer d'état de valence via des processus réducteurs et oxydants, principalement par la réduction microbienne des sulfates (RMS) et l'altération oxydante de la pyrite et des autres minéraux de soufre réduit (résumé dans Fike et al., 2015). Durant le Phanérozoïque, la RMS représente le principal mécanisme d'oxydation de la matière organique dans les sédiments marins anoxiques (ex. Paytan et al., 2020). Ce processus relie ainsi le cycle du soufre au cycle du carbone.

Au fil du temps, l'enfouissement de pyrite est considéré comme une source indirecte d'oxygène atmosphérique à la surface de la Terre (Canfield, 2005; Berner, 1982; Hayes and Waldbauer, 2006). De plus, l'exposition puis l'oxydation des sulfures lors de l'altération continentale impactent également la concentration en oxygène du système océan - atmosphère (Berner, 2009) et perturbe le rôle de l'altération continentale comme puits de CO₂ (Calmels et al., 2009 ; Torres et al., 2016). La combinaison de ces processus joue ainsi un rôle clé dans le maintien des concentrations d'O₂, du CO₂-et du DIC du système océan-atmosphère (ex. Garrels and Lerman, 1981; Maffre et al., 2021 ; Claypool et al., 1980; Holser W. T., 1977; Paytan, 2004, 1998; Petsch and Berner, 1998). L'étude du cycle du soufre fournit donc des informations importantes sur l'évolution à long terme du cycle du carbone ainsi que l'évolution l'état redox de la surface terrestre (ex. Holser W. T., 1977).

Dans ce chapitre, nous commencerons par détailler le cycle du soufre et son lien avec la composition isotopique du sulfate océanique. Nous détaillerons ensuite les archives et les grandes reconstructions de cette composition isotopique au cours du Phanérozoïque. Nous présenterons alors nos résultats de mesure de la composition isotopique du soufre à travers la transition Crétacé-Paléogène à partir de foraminifères benthiques et planctoniques du site ODP 1209.

IV.1.1. Le cycle biogéochimique du soufre

IV.1.1.1. Les isotopes du soufre : définitions et notations

Le soufre (S) est le seizième élément le plus abondant dans la croûte terrestre et possède quatre isotopes stables : ^{32}S ($94.99 \pm 0.26\%$), ^{33}S ($0.75 \pm 0.02\%$), ^{34}S ($.25 \pm 0.24\%$), et ^{36}S ($0.01 \pm 0.01\%$) (ex. Ding et al., 2001). Le rapport entre les deux isotopes stables les plus abondants (^{32}S et ^{34}S) est le plus fréquemment mesuré pour retracer les changements au cours du cycle biogéochimique du soufre. Ce rapport est reporté en notation delta (δ) normalisée au standard « Vienna-Cañon Diablo Troilite (V-CDT) (Beaudoin et al., 1994; Coplen and Krouse, 1998), et exprimée en pour mille (‰) :

$$\delta^{34}\text{S}(\text{‰}) = \left(\frac{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{VCDT}}} - 1 \right) * 1000 \quad (\text{IV. 1})$$

IV.1.1.2. Les différents flux et réservoirs du cycle du soufre marin

L'océan est l'un des plus grands réservoirs de soufre à la surface de la Terre (Claypool et al., 1980; Bottrell and Newton, 2006). Le sulfate est le deuxième anion le plus abondant dans l'océan et est un élément essentiel pour maintenir l'alcalinité des océans. Trois flux clés régulent la concentration en sulfate et sa composition isotopique dans l'océan : les apports de soufre sous forme oxydée (i.e. sulfate) par les rivières, la précipitation du sulfate sous forme d'évaporite et la réduction des sulfates marins en sulfure (Figure 56).

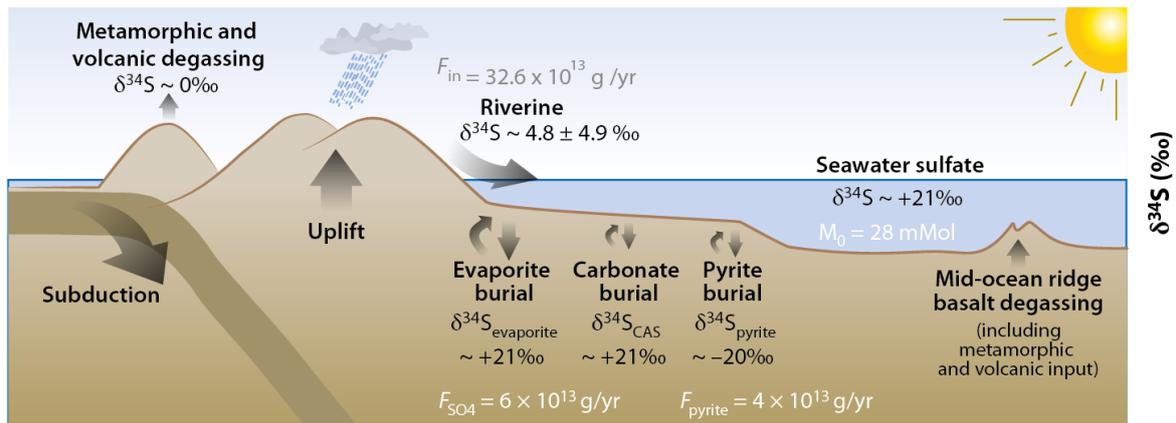


Figure 56 : Illustration simplifiée des principales composantes du cycle du soufre marin ainsi que leur composition isotopique dans l'océan moderne (notée $\delta^{34}\text{S}$) normalisée par rapport au VCDT. Le temps de résidence dans l'océan moderne est d'environ 10 à 20 Ma (Hayes and Waldbauer 2006). Les différents flux sont basés sur les estimations de (Burke et al., 2018; Canfield, 2004; Kah et al., 2004) pour l'océan moderne (modifié de Fike et al., 2015).

Les apports de sulfate par les rivières sont principalement dérivés de l'oxydation des minéraux sulfurés et de la dissolution des évaporites terrestres avec une composition isotopique moyenne ($\delta^{34}\text{S}_{\text{riv}}$) de l'ordre de $\sim 4.8 \pm 4.9\text{‰}$ (VCDT) (Burke et al., 2018). Les autres apports notables viennent du volcanisme et des systèmes hydrothermaux qui ont généralement une composition isotopique plus légère que celle des rivières ($\sim 0\text{‰}$; Arthur, 2000). Cependant, la contribution de ces flux au réservoir de sulfate océanique reste mineure par comparaison aux apports des rivières, dont l'apport est de l'ordre de $32,6 \cdot 10^{13} \text{ g/an}$ contre $3,26 \cdot 10^{13} \text{ g/an}$ pour le sulfure d'origine mantellique (ex. Burke et al., 2018). Finalement, les sulfates produits par la réoxydation des sulfures et des espèces sulfureuses intermédiaires dans la colonne sédimentaire participent également au budget du soufre océanique.

Les apports de soufre à l'océan sont donc en partie contrebalancés par l'incorporation de soufre réduit dans les sédiments (principalement la pyrite " FeS_2 " mais aussi sous forme de soufre organique (Raven et al., 2018) dans des conditions anoxiques dans la colonne d'eau et/ou dans les sédiments marins. La réduction des sulfate en sulfure se fait principalement par le biais de la RMS qui réduit $\sim 30 \cdot 10^{13} \text{ g}$ de soufre par an (Bottrell and Newton, 2006; Turchyn and Schrag, 2004; Walker, 1986). Les apports de soufre vers l'océan sont contrebalancés également par la précipitation/enfouissement des minéraux sulfatés (sous forme d'évaporites ou de barytine; Raab and Spiro, 1991), ou également sous forme de « carbonate associated sulfate » (CAS;

$\sim 0.58 \times 10^{13}$ g de soufre par an ; Strauss, 1999). De nombreux aspects du cycle du soufre restent encore mal contraints puisque les estimations de la proportion de soufre enfoui sous forme de pyrite varient fortement. Elles sont comprises entre 30 % et 90 % des apports par les rivières et l'activité volcanique vers les océans (Tostevin et al., 2014). Dans l'océan moderne, la concentration en ion sulfate est d'environ 28 mM (Hayes and Waldbauer, 2006). Cela représente un temps de résidence de l'ordre de 10 à 20 millions d'années, ce qui dépasse largement le temps de mélange de l'océan. Le sulfate dans l'océan moderne a donc une composition isotopique en soufre homogène d'environ 21‰ VCDT (Ault and Kulp, 1959; Paris et al., 2013; Rees et al., 1978, Tostevin et al., 2014; Figure 57).

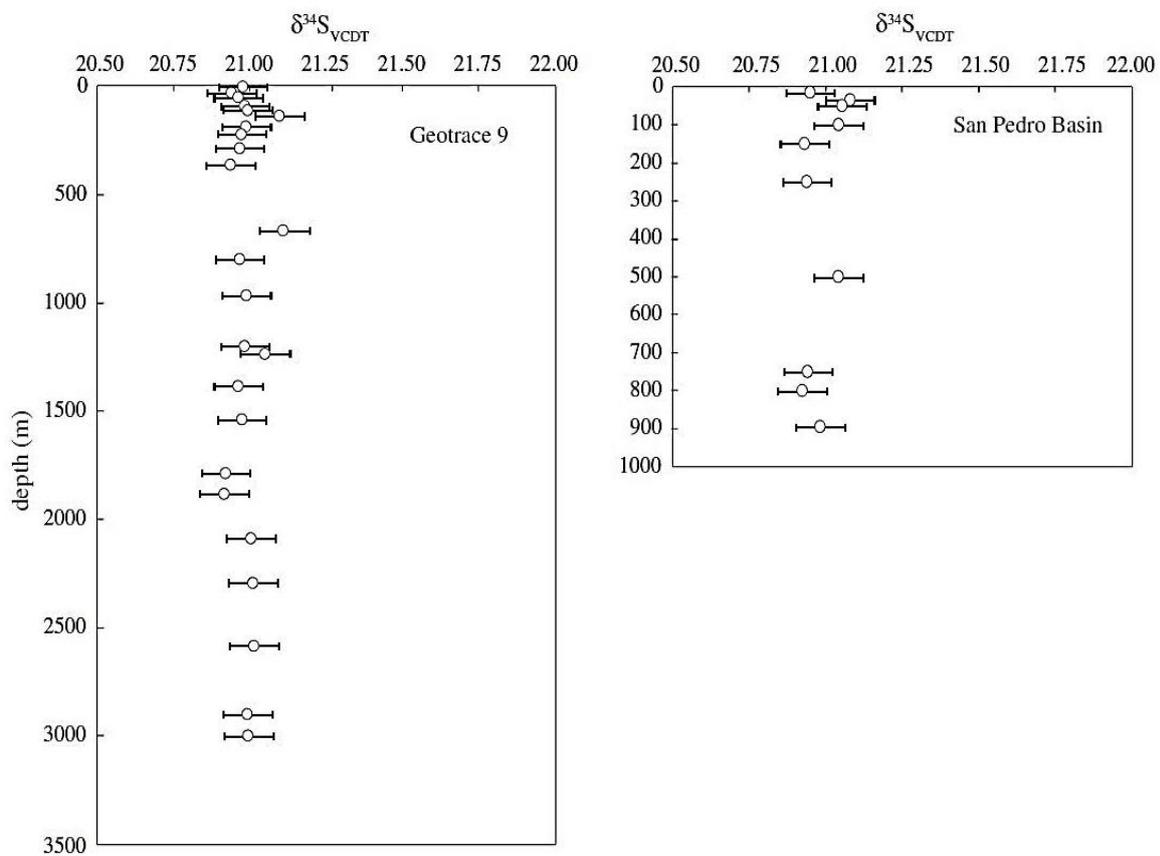
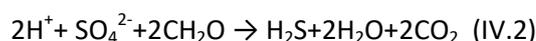


Figure 57 : Homogénéité de la signature isotopique du $\delta^{34}\text{S}$ de l'océan ouvert (exemple de l'Atlantique, transect Geotrace 9) et d'un bassin plus restreint (bassin de San Pedro dans le Pacifique), (Paris et al., 2013).

IV.1.1.3. RMS et processus de fractionnement des isotopes du soufre

a- Place de la RMS dans les processus diagénétiques

Le cycle du soufre dans les sédiments marins est contrôlé par la réduction microbienne du sulfate (RMS) (ex. Ault and Kulp, 1959). Comme présenté dans le chapitre I, la RMS est un processus de respiration anaérobie au cours duquel l'ion sulfate remplace l'oxygène comme accepteur d'électrons. En effet, l'apport d'oxygène aux sédiments marins est généralement limité aux premiers centimètres, où il est rapidement consommé par la respiration aérobie, suivie par les nitrates et le Mn (III) (Figure 13; ex. Jørgensen, 1982). La présence abondante de sulfate dissout dans les eaux interstitielles des sédiments marins, lié à la diffusion de l'eau de mer, fait du sulfate un accepteur d'électrons de quantitativement important dans la dégradation anaérobie de la matière organique sédimentaire (ex. Henrichs and Reeburgh, 1987). Durant la RMS, les sulfates sont réduits en H₂S en utilisant un donneur d'électrons tels que l'acétate, le méthane ou d'autres molécules organiques plus complexes, selon l'équation simplifiée suivante:



Environ 75 - 90% du H₂S est ré-oxydé en sulfate et retourne dans la colonne d'eau (Jørgensen, 1982). Les oxydes de manganèse et de fer ainsi que les nitrates représentent les principaux oxydants des sulfures dans la colonne sédimentaire (Chapitre I, ex. Millero and Yao, 1993; Yao and Millero, 1996). Selon la disponibilité du fer réactif, une fraction restante du H₂S produit précipite avec du fer pour former la pyrite (Fe₂S) ou avec d'autres métaux, ou encore réagit avec la matière organique avant d'être enfouie dans les sédiments marins (Figure 58).

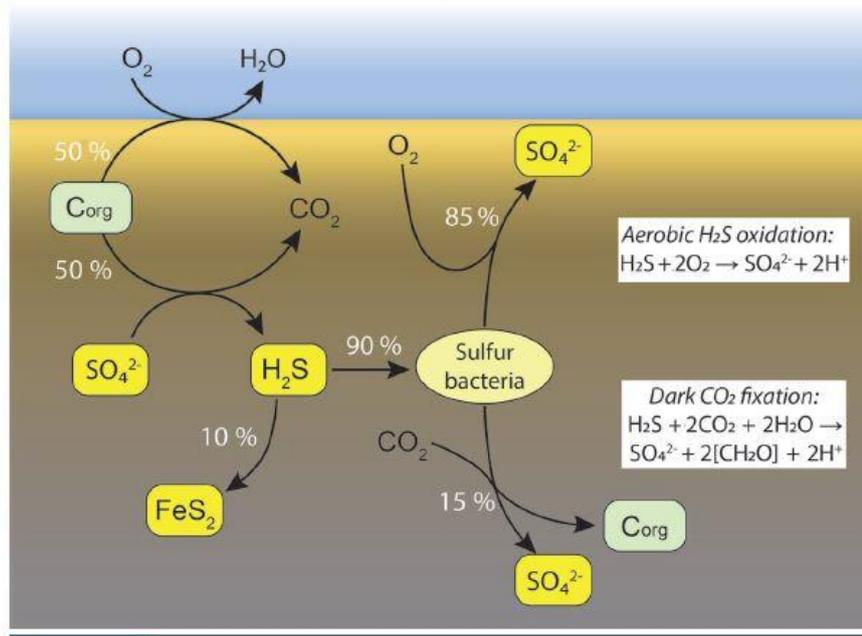


Figure 58 : Couplage des cycles du carbone et du soufre dans les sédiments marins montrant la réduction des sulfates ainsi que la ré-oxydation des sulfures. Les valeurs représentent la répartition relative des électrons lors des réactions biochimiques. Les électrons issus de la dégradation du carbone organique par RMS sont transférés vers le H_2S produit à partir de la réduction du sulfate. Ces électrons peuvent ensuite réintégrer le réservoir carbone organique lors de l'assimilation du CO_2 par les bactéries sulfureuses chimioautotrophes (Jorgensen, 2021).

b- Fractionnement des isotopes du soufre

La composition isotopique de la pyrite/minéraux sulfurés est variable, mais elle est en moyenne plus légère que la composition isotopique du sulfate de l'eau de mer (Strauss, 1997). Cette différence est liée à un fractionnement cinétique global des isotopes du soufre durant la RMS qui discriminent le ^{34}S par rapport au ^{32}S dans les sulfures précipités, enrichissant ainsi les sulfates restant dans l'océan en isotopes lourds. L'ensemble des réactions redox impliquant les espèces du soufre sont associées à un fractionnement cinétique (Canfield, 2004, 2001). La RMS est le processus qui domine le fractionnement des isotopes du soufre à la surface de la Terre. Le fractionnement α entre la phase sulfurée produite par la RMS et le sulfate d'eau de mer consommé s'écrit de la façon suivante :

$$\alpha_{sulfure-sulfate} = \frac{R_{sulfure}}{R_{sulfate}} = \frac{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{sulfure}}{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{sulfate}} \quad (IV.3)$$

Il peut également être rapporté avec la notation ϵ suivante :

$${}^{34}\epsilon_{sulfure-sulfate} = (\alpha_{sulfure-sulfate} - 1) \times 1000 \text{ ‰} \quad (IV.4)$$

Dans les sédiments marins, ce fractionnement est typiquement de l'ordre de -30 à -40 ‰ (Canfield, 2001). Cependant, des expériences de culture de bactéries sulfato-réductrices suggèrent qu'un fractionnement beaucoup plus important (jusqu'à -70‰) est possible lorsque la réduction des sulfates est couplée à la dismutation des espèces du soufre intermédiaires (i.e. les espèces de soufre inorganique avec un état d'oxydation intermédiaire entre le sulfure (-2) et le sulfate (+6); Sim et al., 2011). L'amplitude du fractionnement durant la RMS dépend de facteurs physiologiques, biologiques et environnementaux. Ce fractionnement dépend ainsi du taux net de réduction des sulfates (csSRR cell - specific sulfate reduction rate) avec un fractionnement relativement faible, proche de la valeur du fractionnement à l'équilibre (<-20 ‰) quand le SRR est élevé (de l'ordre de 100-1000 fmol/cellule/jour; (ex. Goldhaber and Kaplan, 1980; Leavitt et al., 2013). Le csSRR dépend de nombreux facteurs physiologiques dont l'efficacité est variable en réponse aux conditions environnementales (par exemple, la disponibilité des nutriments, les changements d'état redox (Canfield, 2001; Jørgensen, 1982).

D'autres facteurs contrôlent l'intensité du fractionnement isotopique du soufre, comme la disponibilité et la nature des donneurs d'électrons, c'est-à-dire de la matière organique respirée (ex. Sim et al., 2011) ou encore la concentration en sulfate (Algeo et al., 2015). Certaines études en laboratoire suggèrent que le fractionnement durant la RMS est probablement moins important dans des conditions de faible teneur en sulfate dans l'eau de mer (Habicht et al., 2002; Kah et al., 2004), bien que des fractionnements de -20 ‰ soient observés à de faibles concentrations de sulfate en milieu naturel (Crowe et al., 2014). Un faible fractionnement est également observé quand le taux d'apport de sulfate dans les sédiments marins anoxiques est plus lent que le taux de la réduction des sulfates (Jørgensen, 1979). Cela implique l'importance de l'emplacement de la zone de la RMS dans la colonne sédimentaire par rapport aux apports

des sulfates (systèmes ouverts ou fermés par rapport aux apports des sulfates; ex. Gomes and Hurtgen, 2015). D'autres facteurs peuvent également intervenir, tels que l'état physiologique des microorganismes sulfato-réducteurs (Leavitt et al., 2013) ou la voie de réaction respiratoire (Brunner and Bernasconi, 2005; Johnston et al., 2007; Rees, 1973).

Enfin, la RMS n'est pas le seul processus pouvant engendrer un fractionnement isotopique. Ainsi, la ré-oxydation du H_2S peut également jouer un rôle dans le fractionnement des isotopes du soufre (Fry et al., 1988; Pellerin et al., 2019). En effet des espèces intermédiaires tel que le S^0 et le thiosulfate issus de la ré-oxydation des sulfures représentent un décalage isotopique de l'ordre de 0 à -5 ‰ par rapport aux sulfures issus de la RMS (Brabec et al., 2012; Fry et al., 1988). Par la suite, ces espèces intermédiaires sont dismutées (Canfield and Thamdrup, 1994). Le sulfate produit par dismutation a un $\delta^{34}\text{S}$ plus élevé que celui du S^0 ou du thiosulfate, mais plus faible que celui du sulfate d'origine. Les sulfates issus de la ré-oxydation peuvent par la suite être réduits de nouveau par la RMS impactant ainsi l'ampleur du fractionnement apparent associé à la RMS. Plus la ré-oxydation des sulfures est importante dans la colonne sédimentaire, moins le fractionnement isotopique entre les sulfates et les sulfures (i.e. $^{34}\epsilon_{\text{sulfure-sulfate}}$) est important (Jorgensen, 1979).

La RMS étant néanmoins le principal processus de fractionnement des isotopes du soufre, la composition isotopique du soufre du sulfate océanique permet d'accéder en partie au flux d'enfouissement de pyrite et au fractionnement associé (ex. Rennie et al., 2018 ; Tostevin et al., 2014). Ce sont des paramètres importants pour mieux comprendre les périodes de perturbations du cycle du carbone et de l'état redox du système océan-atmosphère au cours de l'histoire de la Terre. Il est donc indispensable d'être en mesure de reconstruire de manière fiable le $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$ dans le passé.

IV.1.2. Les archives géologiques du cycle du soufre marin

Les archives géologiques du cycle du soufre marin incluent du soufre à la fois à l'état oxydé (i.e. SO_4^{2-}) ou réduit (i.e. S^2). Nous nous intéressons ici uniquement au sulfate océanique. Comme présenté dans le chapitre II, nous avons utilisé au cours de cette thèse les sulfates incorporés dans les carbonates, les Carbonate Associated Sulfates (CAS). Les deux autres types d'archives les plus fréquemment utilisés pour reconstruire la composition isotopique du sulfate océanique

sont les évaporites (Claypool et al., 1980; Strauss, 1997) et la barytine (Paytan et al., 1999; 2004). Nous allons tout d'abord détailler les avantages et inconvénients de chacune de ces archives.

IV.1.2.1. Les évaporites

Les évaporites contiennent du sulfate essentiellement comme sulfate de calcium, soit sous forme de gypse, soit sous forme d'anhydrite Figure 59. Elles ont fait l'objet de nombreuses premières études sur la variabilité isotopique du S au cours de l'histoire de la terre (Ault and Kulp, 1959; Thode et al., 1949). Le grand intérêt de l'utilisation de cette archive est, de fait, sa teneur élevée en soufre. De plus, le dépôt des évaporites se produit avec un fractionnement très faible des isotopes du soufre par rapport au SO_4^{2-} marin ($\sim 1.7\text{‰}$; Holser and Kaplan, 1966; Raab and Spiro, 1991). Ces formations se caractérisent donc potentiellement par un $\delta^{34}\text{S}$ proche de l'eau de mer contemporaine. Cependant, le dépôt des évaporites est très dépendant de la tectonique locale de leur bassin de formation et leur formation est limitée à des bassins restreints dans lesquels l'évaporation dépasse les précipitations (ex. Playa et al., 2007).



Figure 59 : Deux exemples de gypse du bassin du Langpin-Simao (Crétacé; Shen et al., 2021).

Par conséquent, ces dépôts sont généralement épisodiques et permettent uniquement des enregistrements intermittents des sulfates d'eau de mer (Claypool et al., 1980; Strauss, 1997). De plus, la composition isotopique des évaporites peut être influencée par des conditions locales liées à l'environnement de dépôt et à l'évolution de la saumure à partir de laquelle elles précipitent (Fike and Grotzinger, 2010). À cela s'ajoute également la difficulté de datation de ce

type de dépôt en raison de la faible diversité de la faune et donc à la faible présence des marqueurs biostratigraphiques.

Claypool et al, (1980) ont produit le premier enregistrement isotopique $\delta^{34}\text{S}$ à long terme basé sur les évaporites marines. Cet enregistrement documente les changements du $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$ au Phanérozoïque et montre une hausse du $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$ supérieure à 20 ‰. Cet enregistrement se caractérise toutefois par une faible résolution temporelle et des incertitudes importantes quant au moment et à l'importance globale de la variation.

IV.1.2.2. La barytine

La barytine (BaSO_4) se forme vraisemblablement dans la colonne d'eau suite à la dégradation de la matière organique dans des micro-environnements enrichis en baryum (Figure 60; Dehairs et al., 2000). Le grand intérêt de l'utilisation de cette archive est que la formation de la barytine induit un fractionnement négligeable des isotopes du soufre par rapport au SO_4^{2-} marin. De plus la détermination de l'empreinte diagénétique peut être facilement identifiée par imagerie au MEB. La barytine permet d'établir des enregistrements de $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$ avec une résolution temporelle et une continuité stratigraphique meilleurs que les évaporites.

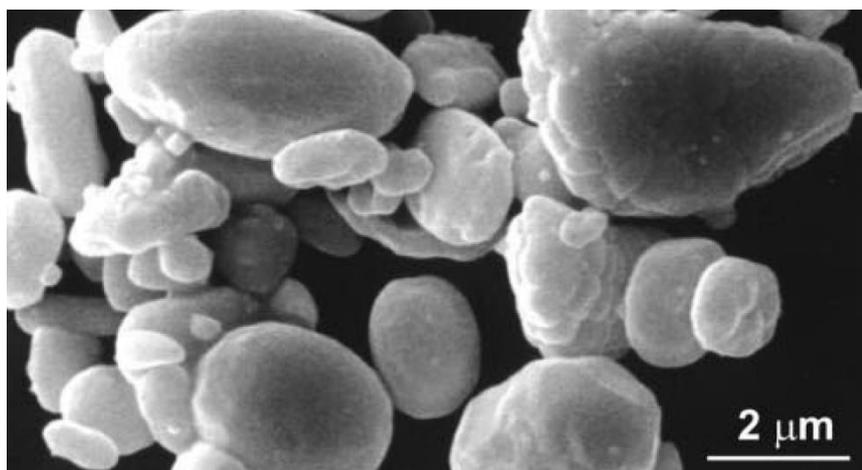


Figure 60 : Cristaux de barytine formés dans la colonne d'eau (Paytan et al., 2002)

La barytine a fourni un enregistrement fiable des isotopes du soufre de l'océan ouvert au cours des derniers 130 Ma (Paytan et al., 2004, 1998). Ces enregistrements ont par la suite servi de base pour les modélisations visant à comprendre les perturbations du cycle du soufre à travers le Cénozoïque et le Crétacé (Kurtz et al., 2003 ; Halevy et al., 2012; Wortmann and Paytan, 2012). Cependant, l'extraction de la barytine dans les sédiments dont l'âge est supérieur à 130 Ma devient problématique, car la barytine marine pélagique se trouve dans les sédiments pélagiques. Dans les sédiments du plateau continental, les barytines sont essentiellement d'origine diagénétique en raison de la forte concentration de matière organique (Rosenthal et al., 2018). Néanmoins, même les barytines pélagiques peuvent être affectées par les processus diagénétiques (Yao et al., 2020). Enfin, l'évaluation de la précision des enregistrements des isotopes du soufre basés sur la barytine reste limitée en raison de la connaissance imparfaite des microenvironnements dans lesquels la barytine se forme. Par ailleurs, le rôle joué par les microbes dans la formation de barytine dans la colonne d'eau reste incertain (Gonzalez-Muñoz et al., 2012).

IV.1.2.3. Les sulfates en trace dans les carbonates : Carbonate Associated Sulfate (CAS)

a- Concentration en sulfate des carbonates

En plus de précipiter sous forme de minéraux sulfatés, les sulfates peuvent également se substituer à d'autres anions du réseau cristallin dans les carbonates ou les phosphates. Dans les carbonates, les ions SO_4^{2-} tétraédrique se substituent à des ions CO_3^{2-} trigonaux dans le réseau cristallin (ex. Balan et al., 2014; Fernández-Díaz et al., 2010). Les premières études ont démontré que les carbonates biogéniques contiennent généralement de 500 à 10000 ppm de sulfate (w/w), tandis que les carbonates inorganiques possèdent généralement des concentrations en CAS supérieures à 10000 ppm (Busenberg and Plummer, 1985 ; Staudt and Schoonen, 1995 ; Barkan et al., 2020 ; Figure 61).

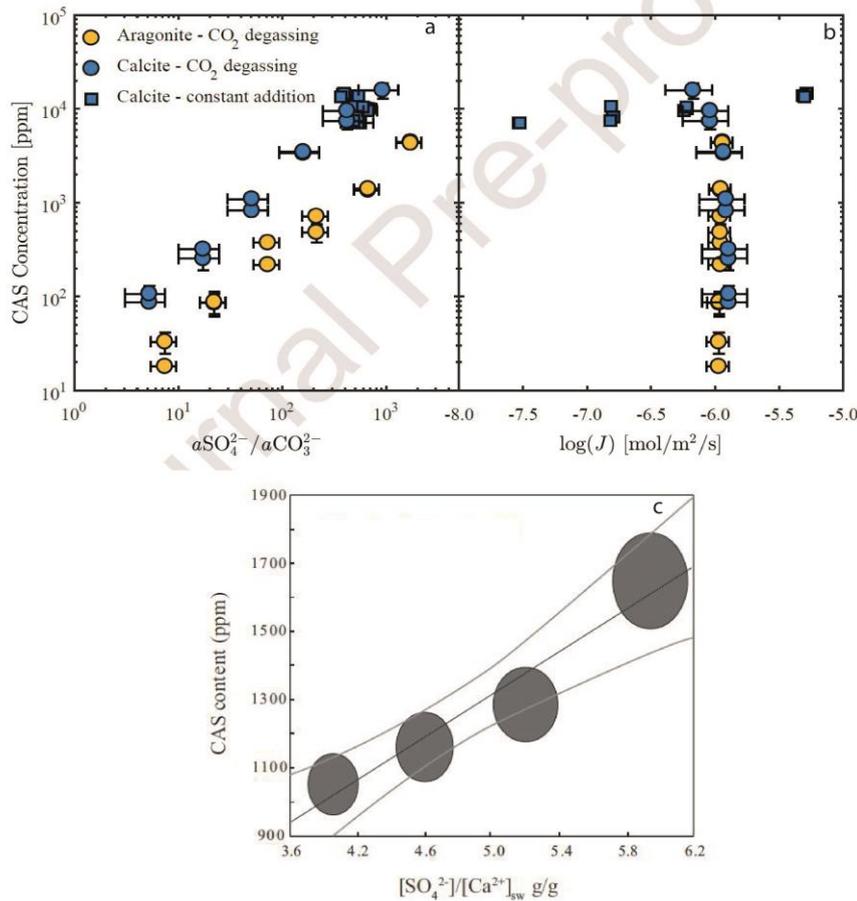


Figure 61 : **(a)** et **(b)** Exemple de l'influence de la minéralogie, de la teneur en sulfate de la solution et du taux de précipitation sur la teneur en sulfate de carbonates inorganiques précipités en laboratoire (Barkan et al 2020), **(c)** : Comparaison de la teneur en CAS entre l'espèce de foraminifère planctonique *Orbulina universa* et de l'eau de culture (Paris et al., 2014a).

L'incorporation des CAS dans les carbonates dépend de plusieurs facteurs. Tout d'abord, la teneur en sulfate des carbonates, biogéniques comme inorganiques, augmente avec la teneur en sulfate de la solution (ex. Fichtner et al., 2018; Paris et al., 2014a; Busenberg and Plummer, 1985; Barkan et al., 2020). Des taux de précipitations élevées favorisent également l'incorporation de sulfate dans les carbonates inorganiques (Busenberg and Plummer, 1985).

La minéralogie des carbonates est un paramètre important dans le contrôle de l'incorporation des CAS. Les expériences de précipitations inorganiques suggèrent que la calcite et l'aragonite n'incorporent pas les mêmes teneurs de sulfates. La calcite intègre de plus grandes quantités de sulfates que l'aragonite (ex. Busenberg et Plummer, 1985 ; Barkan et al., 2020), mais la

substitution de sulfate au carbonate affecte la stabilité thermodynamique de la calcite. En conséquence, une forte abondance des sulfates dissous a un effet inhibiteur sur la précipitation de la calcite et en retour favorise la précipitation d'aragonite (Fernández-Díaz et al., 2010 ; Bots et al., 2011). Ainsi, la minéralogie des carbonates est très influencée par la teneur en sulfate de l'eau de mer ou des eaux interstitielles. La teneur en sulfate dans l'eau de mer jouerait donc un rôle similaire à celui joué par le magnésium (Bots et al., 2011).

Les concentrations des CAS varient également en fonction de l'âge des sédiments. Les sédiments anciens sont caractérisés par des concentrations plus faibles en CAS que les sédiments modernes (10 à 100 vs. 100 à 1000 ppm respectivement (Gellatly and Lyons, 2005; Lyons et al., 2004; Paris et al., 2014a). La faible concentration des CAS dans les sédiments anciens pourrait être liée à une plus faible concentration de sulfate océanique de l'échelle globale et/ou locale. Une telle variabilité peut également être attribuée à une baisse de la teneur en CAS par altération diagénétique au fil des temps (Staudt and Schoonen, 1995). De façon générale, l'incorporation des CAS dans les carbonates est régie par un ensemble de paramètres complexes probablement influencés par l'environnement de dépôt, mais elle peut également évoluer par interaction avec différents fluides (diagénétiques, métamorphiques ou météoriques) au cours de l'histoire de la roche.

b- Composition isotopique du soufre des CAS.

Les effets isotopiques associés à l'incorporation des sulfates dans les minéraux carbonatés ont été étudiés grâce à des expériences de cultures d'organismes biocalcifians ou de précipitation inorganique de carbonates. Comme suggéré à travers les expériences de précipitation des carbonates inorganiques réalisées par (Barkan et al., 2020), un fractionnement positif et significatif des isotopes du soufre existe entre les carbonates et les sulfates dissous, que ce soit dans la calcite ou l'aragonite inorganiques (Figure 62). Dans le cas de la calcite inorganique, ces auteurs suggèrent que le fractionnement observé reflète une contribution de processus cinétique et une dépendance du fractionnement à l'équilibre aux concentrations des CAS et il varie entre $1,3 \pm 0,1$ et $3,1 \pm 0,6$ ‰. Le fractionnement des isotopes du soufre entre les carbonates et les sulfates dissous a été également documenté pour les carbonates biogéniques à travers des expériences de culture. Les sulfates incorporés ont une composition isotopique proche de l'eau de mer à partir de laquelle il a précipité, à ± 1 ‰ près (ex. Kampschulte et al., 2001; Kaplan et al., 1963; Paris et al., 2014a; Present et al., 2015).

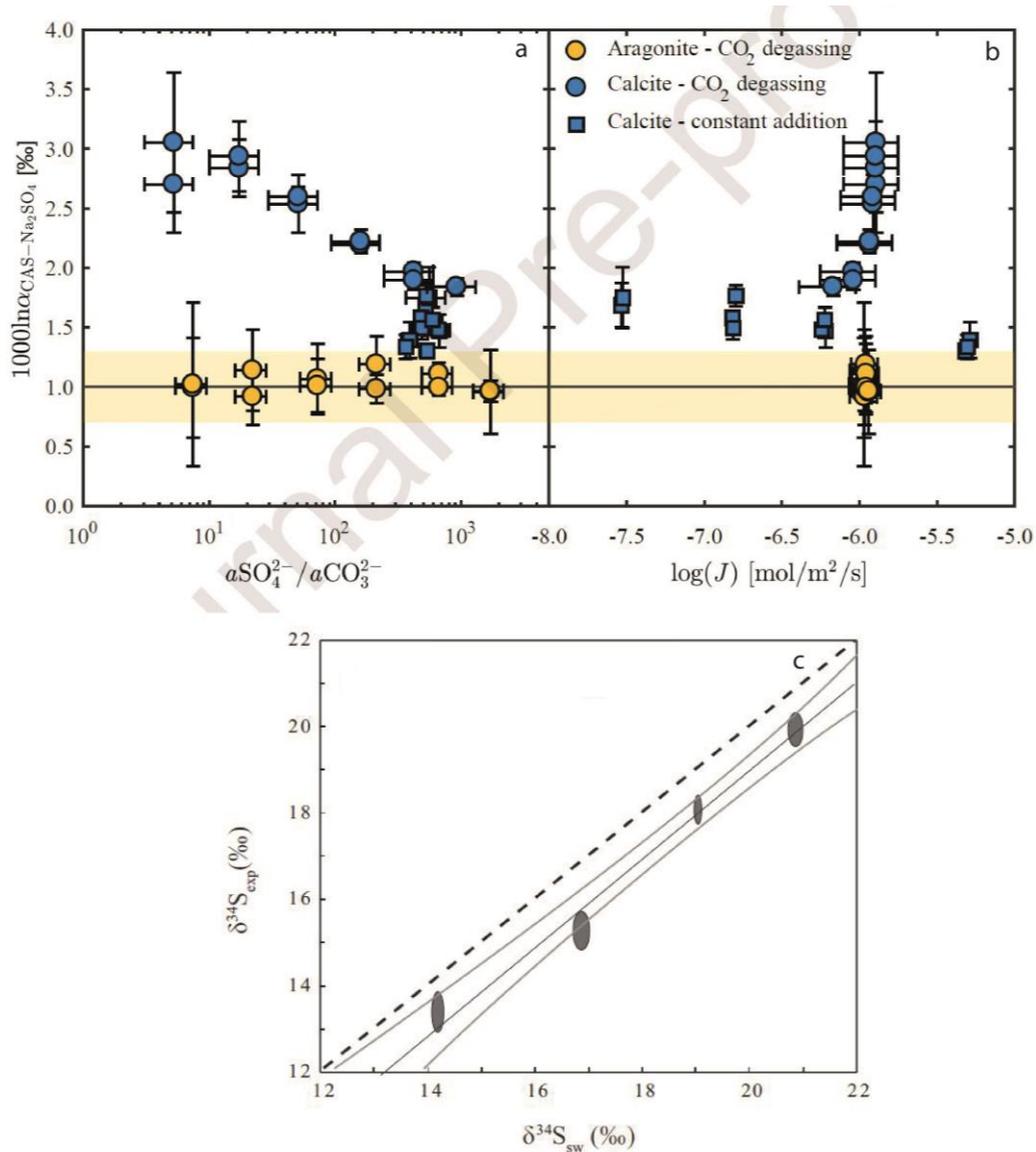


Figure 62 : **(a)** et **(b)** : Exemple de l'influence de la minéralogie, de la teneur en sulfate de la solution et du taux de précipitation sur fractionnement isotopique du soufre entre le soufre du CAS de carbonates inorganiques précipités en laboratoire et le sulfate en solution (Barkan et al 2020); **(c)** : Comparaison de la composition isotopique du soufre des CAS de l'espèce de foraminifère planctonique *Orbulina universa* et de l'eau de culture (Paris et al., 2014a).

Si les mécanismes de contrôle du fractionnement des isotopes du soufre dans les carbonates restent encore un sujet d'investigation, il semble qu'aux concentrations de l'eau de mer du Phanérozoïque (entre ~ 1 et 30 mmol/L ; ex. (Horita et al., 2002)), le fractionnement entre le sulfate de l'eau de mer et les CAS varie très peu (Barkan et al., 2020). De manière plus importante, ce fractionnement semble constant pour une espèce donnée (ici le foraminifère planctonique *Orbulina universa* ; Paris et al., 2014a). Bien que mieux contraindre ce processus pourrait permettre de mieux évaluer les reconstructions de la composition isotopique du soufre

du sulfate de l'eau de mer à partir des CAS, car ce fractionnement est corrigible pour une espèce donnée.

IV.1.2.4. Comparaisons des différentes archives : avantages et inconvénients des CAS

a- Résolution et couverture temporelles

L'un des principaux avantages des enregistrements isotopiques basés sur des CAS par rapport aux minéraux sulfatés est la meilleure résolution temporelle et la continuité stratigraphique de ces enregistrements, surtout par rapport aux évaporites. En effet les carbonates sont une archive abondante dans les sédiments, permettant ainsi des enregistrements continus à haute résolution. Ils présentent l'avantage sur la barytine de remonter plus loin dans le temps, car cette dernière est plus rare au-delà des derniers ~ 130 Ma. De plus, sur les derniers 130 millions d'années, les foraminifères sont une archive fréquemment utilisée pour mesurer de nombreux paramètres géochimiques, et ils constituent une des bases pour les cadres chronostratigraphiques. Ainsi, l'utilisation de foraminifères par Rennie et al. (2018) a permis d'améliorer la stratigraphie de l'enregistrement Cénozoïque du $\delta^{34}\text{S}$, notamment dans les périodes de changement rapide, et d'établir une meilleure comparaison avec l'enregistrement du $\delta^{13}\text{C}$ océanique basé sur les foraminifères benthiques (Rennie et al., 2018). Les résultats obtenus grâce aux échantillons monospécifiques de foraminifères ont d'ailleurs invité à une réévaluation de la stratigraphie de la courbe de la barytine (Yao et al., 2020).

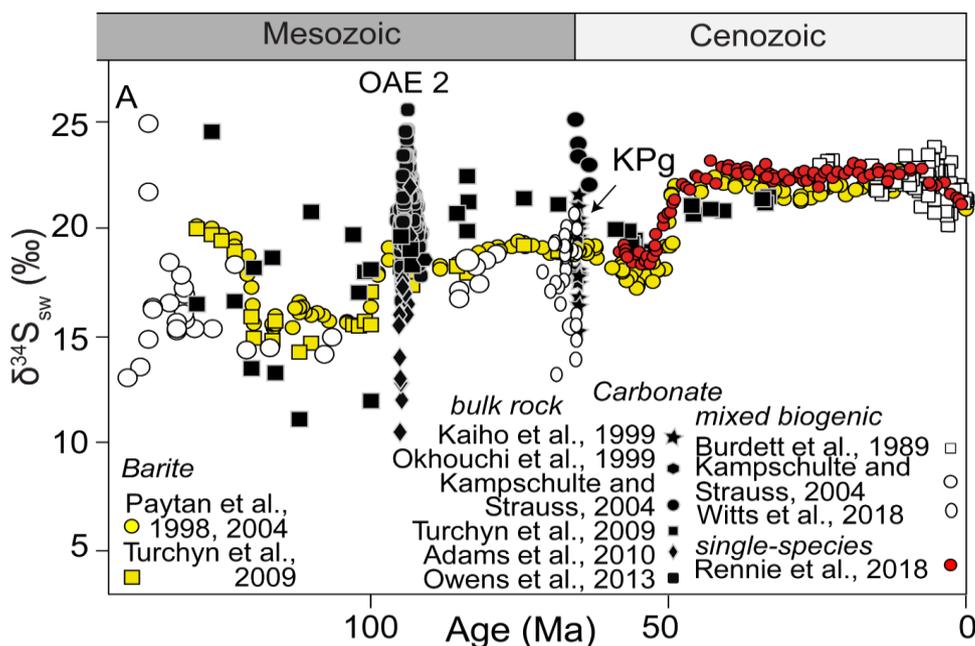


Figure 63 : Compilations des différentes reconstructions du $\delta^{34}\text{S}$ océanique au cours du Méso-Cénozoïque, à partir de barytine, d'évaporites ou de CAS (Compilation G. Paris).

b- Risques de contamination

En raison de leur présence à l'état de traces, les CAS peuvent être contaminés par des phases porteuses de soufre dont la composition isotopique est très différente. En effet, la présence de certains minéraux sulfurés, notamment la pyrite, dans les sédiments peut entraîner des contaminations des CAS durant le processus d'extraction (Marenco et al., 2008; Present et al., 2015; Wotte et al., 2012). Une telle contamination peut toutefois être détectée grâce au couplage de la composition isotopique des CAS (en soufre, carbone et oxygène) avec d'autres proxys tels que les éléments traces. Le soufre peut également être incorporé dans la matière organique, avec des proportions relatives variables et difficiles à discerner par rapport au sulfate inorganique (Balan et al., 2017; Cuif et al., 2003; Perrin et al., 2017). Ces phases contaminantes peuvent être éliminées en utilisant des protocoles de lavage des carbonates ciblant un type de contaminant précis, par exemple le protocole développé par (Wotte et al., 2012) pour éliminer le soufre organique. Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode de lavage mise au point par Rennie et al. (2018), développée à partir de protocoles établis pour les analyses de métaux traces dans les foraminifères.

c- Risque de perturbations diagénétique

De nombreuses études ont démontré que les CAS des carbonates biogéniques actuels enregistrent les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ de l'océan moderne (Kampschulte et al., 2001; Paris et al., 2014a; Rennie et al., 2018). Cependant, la composition isotopique des CAS, comme tout paramètre mesuré dans les carbonates, est sensible à l'altération diagénétique. Différents processus peuvent intervenir. Tout d'abord, une incorporation de sulfure ré-oxydés peut avoir lieu lors de la diagenèse. Tout comme l'oxydation de pyrite, cette incorporation entraînerait une déviation des $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ vers des valeurs plus négatives (Edwards et al., 2019; Fichtner et al., 2017; Present et al., 2019; Rennie and Turchyn, 2014). Par ailleurs, l'incorporation de sulfate modifiés par la RMS et donc isotopiquement plus lourd que le sulfate de l'eau de mer, ou une rééquilibration isotopique des CAS avec ce dernier peut engendrer une augmentation du $\delta^{34}\text{S}$ des CAS (Kampschulte and Strauss, 2004; Rennie and Turchyn, 2014).

D'autres processus liés à la diagenèse ou au métamorphisme peuvent également impacter la signature isotopique des CAS si les fluides impliqués sont riches en sulfates (Fichtner et al., 2017, 2018 ; Present et al., 2015). Le $\delta^{34}\text{S}$ de ces fluides peuvent être très variables, selon la multitude des sources possibles : sulfate résultant de la dégradation de la matière organique, de la dissolution d'évaporites ou de pyrites, eaux souterraines modifiées par la RMS, ou sulfate libéré par dissolution de CAS (Dogramaci et al., 2001 ; Fichtner et al., 2018 ; Murray et al., 2020 ; Present et al., 2019 ; Thode & Monstre, 1965, 1970; résumé dans Present et al., 2020).

d- Un léger décalage entre barytine et foraminifères

Il existe un léger décalage d'environ 1 ‰ entre l'enregistrement de Rennie et al., 2018) et l'enregistrement de la barytine (Paytan et al., 1998 ; 2004). L'écart isotopique observé entre les deux enregistrements peut être associé **(1)** à un biais analytique induit par les différentes méthodes d'analyse isotopique associées à chaque enregistrement (i.e. barytine vs. CAS), **(2)** à l'impact de l'altération diagénétique sur l'une ou les deux archives ou **(3)** à la différence de fractionnement isotopique du soufre entre les deux phases.

Dans le premier cas, la précision analytique associée aux différentes méthodes analytiques employées : IRMS pour les mesures de la barytine et MC-ICP-MS pour les CAS est d'environ 0,2

‰ (Rennie et al., 2018; Yao et al., 2020) ce qui reste faible par rapport à l'écart isotopique observé.

En ce qui concerne la diagenèse, les carbonates et même la barytine (qui résistent à la diagenèse tant que l'eau interstitielle est saturée en sulfate de baryum) sont sujets à la dissolution et à la recristallisation (Kampschulte and Strauss, 2004; Paytan et al., 2002) dans les sédiments où la RMS se produit. Yao et al. (2020) avancent également que les barytines ne sont pas totalement exemptes de réaction à la diagenèse. Ces conditions réduites peuvent engendrer un décalage isotopique positif du $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ et/ou $\delta^{34}\text{S}_{\text{barytine}}$ par rapport à l'eau de mer. Cependant, l'examen de l'impact diagénétique sur l'enregistrement du $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ suggère un faible/voir absence d'impact diagénétique sur cet enregistrement. De plus, l'impact de la diagenèse dépend des conditions locales des eaux interstitielles et il est donc peu probable qu'elle exerce un effet constant sur le CAS et la barytine tel que celui documenté par Rennie et al., 2018. De plus, dans cette étude dont les mesures ont été effectuées dans différentes localités, il est difficile d'imaginer un effet diagénétique qui serait aussi faible et aussi cohérent d'un site à l'autre.

Reste enfin la question du fractionnement isotopique associé à chaque traceur. Rennie et al. (2018) et Toyama et al. (2020), ont suggéré que le décalage entre les valeurs $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ et $\delta^{34}\text{S}_{\text{barytine}}$ peut être une conséquence de la différence du fractionnement isotopique du soufre pendant la biominéralisation et/ou au fractionnement isotopique liée à la précipitation de la barytine (Paytan et al., 1998; Paytan and Griffith, 2007). Dans Paytan et al. (1998) la barytine enregistre l'eau mer avec une gamme de valeur de 0,6 ‰ et pour les échantillons de foraminifères, de petites tailles, les erreurs sont plutôt de l'ordre de 0,2 à 0,4 ‰. En particulier, la calibration d'*Orbulina universa* proposée par Paris et al. (2014) est proposée à 0,7 ‰ (2 SD). Ces approximations combinées pourraient expliquer le décalage observé. Néanmoins malgré les différences en valeurs absolues, la cohérence des variations et des tendances des deux enregistrements indique que chacun d'entre eux est fiable.

IV.1.2.5. Tous les échantillons de carbonates sont-ils adaptés pour reconstruire les valeurs de $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$?

Les reconstructions du $\delta^{34}\text{S}$ de l'eau de mer basées sur les carbonates peuvent être réalisées à partir de roches totales (ex. micrite, bioclastes, ex. Kah et al., 2004; Kampschulte and Strauss, 2004; Owens et al., 2013 ; Figure 64), sur des regroupements de fossiles différents (ex.

Kampschulte and Strauss, 2004; W. Burdett et al., 1989) ou bien sur des assemblages monospécifiques (ex. Present et al., 2015 ; Rennie et al., 2018 ; Witts et al., 2018). Néanmoins, tous les enregistrements ne donnent pas des résultats indiqués (Figure 63).

Les contrôles diagénetique peuvent particulièrement impacter les analyses faites sur roches totales. En effet, dans le cas des carbonates en roche totale, la composition isotopique en soufre des différentes phases carbonatées y existant peut être influencée d'une manière différente par les processus diagénetique (Present et al., 2015). La variabilité entre les différentes phases de carbonates d'un même échantillon qui peut atteindre 20‰ (Johnson et al., 2021) réduit ainsi la fiabilité et la fidélité des carbonates en roche totale pour retracer les variations du $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$.



Figure 64 : Un exemple de roche totale (Present et al. 2015) : une analyse isotopique intégrerait notamment des coraux, des brachiopodes, de la micrite.

Dans ce contexte, les CAS biogéniques monospécifiques peuvent offrir un enregistrement $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ plus robuste que le CAS sur roche totale car le carbonate biogénique peut être séparé des autres composantes de la roche, la qualité de la préservation peut être évaluée et les effets vitaux peuvent être corrigés (ex. Paris et al., 2014 ; Present et al., 2015 ; Rennie et al., 2018 ; Johnson et al., 2021). De plus, extraire ainsi une phase précise (coquille de bivalve, test de foraminifère) permet d'obtenir une vérification visuelle de la présence de contaminants comme la pyrite.

Pour ces raisons, la reconstruction du $\delta^{34}\text{S}$ océanique de ce projet de thèse est basée sur des échantillons de carbonate biogénique monospécifiques pour pouvoir contrôler l'altération diagénétique, la présence de contaminants et mieux corriger les effets vitaux. Une telle approche est rendue possible par l'analyse des isotopes du soufre par MC-ICPMS-Neptune, qui permet d'analyser des échantillons de tailles plus réduites que les méthodes traditionnelles (Paris et al., 2013).

IV.1.3. Variations séculaires du cycle biogéochimique du soufre

Nous allons ici présenter les grandes lignes des enregistrements Phanérozoïque du cycle du soufre (par exemple, Kampschulte and Strauss, 2004; Kurtz et al., 2003; Paytan, 2004, 1998; Rennie et al., 2018; Wortmann and Paytan, 2012). Ils apportent une vision plus complète des conditions redox marines globales. Il existe par ailleurs différentes méthodes pour reconstruire les concentrations en sulfate, qui peuvent être basées sur la variabilité de $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$ (Gill et al., 2007; Wortmann and Paytan, 2012, 2012) ou non (Bernier, 2004; Brennan et al., 2004; Halevy et al., 2012; Horita et al., 2002; Lowenstein et al., 2005). Si le détail de ces méthodes n'est pas un enjeu de ce chapitre, nous en utiliserons néanmoins les principaux résultats.

IV.1.3.1. L'enregistrement Phanérozoïque : quelques exemples de crises

La Figure 65 représente une compilation des différentes données de $\delta^{34}\text{S}$ publiées avant 2020 (Figure 65.A) et une synthèse des concentrations en sulfate reconstruites entre 1989 et 2015 (Figure 65.B; Algeo et al., 2015). La concentration en sulfate est estimée avoir varié entre 10 et 30 mmol/L, avec quelques estimations suggérant des changements plus poussés. Les analyses isotopiques du soufre à travers le Phanérozoïque révèlent une importante variabilité, majoritairement sur la première moitié du Phanérozoïque (de 0 à 45 ‰ au cours du Paléozoïque, de 10 à 25 ‰ au cours du Mésozoïque).

A la limite entre le Paléozoïque et le Mésozoïque, le $\delta^{34}\text{S}$ enregistré par les CAS biogéniques ou encore les évaporites montre une des plus rapides perturbations avec une augmentation massive, d'environ 20 ‰ (de + 13 à + 30 ‰ V-CDT ; Figure 65; Kampschulte and Strauss, 2004) accompagné d'une baisse de $\delta^{13}\text{C}$ de 5 à 1 ‰ (Moreno, 2007) à travers la transition Permo-

Trias (~-250 Ma). Une telle variabilité est difficile à concilier avec la forte concentration en sulfate à cette époque. Néanmoins, une augmentation de $\delta^{34}\text{S}$ est en accord avec une période prolongée d'anoxie océanique associée à l'extinction massive de la fin du Permien (Newton et al., 2004).

Ces enregistrements suggèrent au premier ordre que les variations les plus importantes du $\delta^{34}\text{S}$ sont associées aux périodes de concentration en sulfates les plus basses dans l'océan (ex. Algeo et al., 2015; Claypool et al., 1980; Kampschulte and Strauss, 2004). Ils semblent dessiner en effet une vision d'un Paléozoïque plus pauvre en sulfate et marqué par une forte variabilité du $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$. Il y a parfois un risque de circularité puisque les concentrations peuvent être, justement, basées sur une interprétation de la variabilité de $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$.

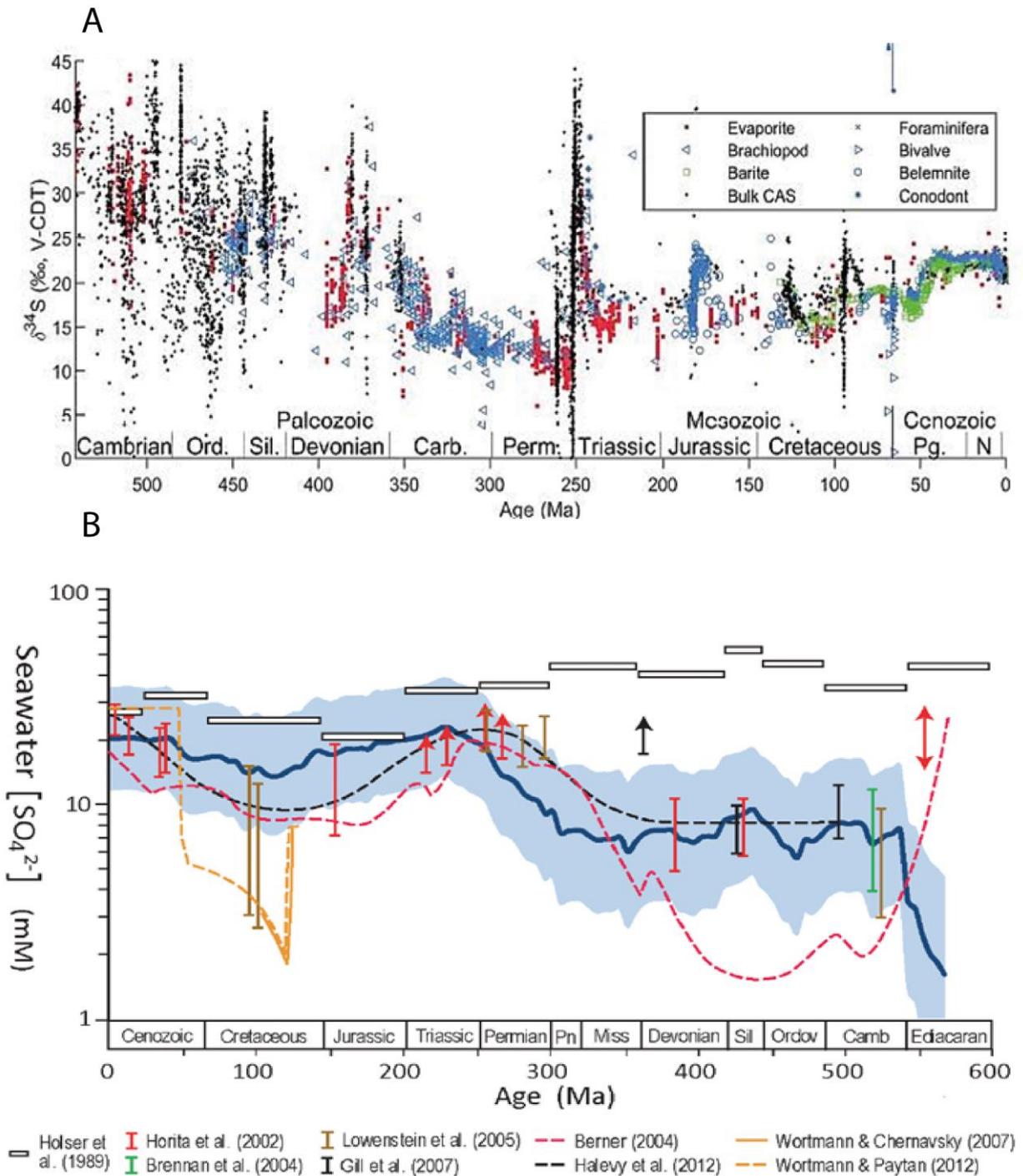


Figure 65 : **(A)** Compilations des différentes reconstructions du $\delta^{34}\text{S}$ océanique au cours du Phanérozoïque, à partir de barytine, d'évaporites ou de CAS (Present et al 2020) et **(B)** reconstruction des concentrations en sulfate (Algeo et al., 2015) basées la composition des inclusions fluides de la halite (Brennan et al., 2004; Horita et al., 2002; Lowenstein et al., 2005), la modélisation de la variabilité de $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$ (Gill et al., 2007; Wortmann and Chernyavsky, 2007; Wortmann and Paytan, 2012) ou la modélisation des cycles du carbone et du soufre (Berner, 2004; Halevy et al., 2012; Holser et al., 1989).

Les variations du $\delta^{34}\text{S}$, généralement basées sur des mesures CAS en roche totale ou mélangeant différentes espèces, sont néanmoins généralement interprétées directement en tant que variations du $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$, elles-mêmes interprétées comme le reflet de changements des conditions rédox à l'échelle globale. C'est par exemple le cas à la fin du Smithien (ex. Song et al., 2014; Thomazo et al., 2019), l'évènement d'extinction de masse de la fin du Guadalupien (Detian et al., 2013), la fin de Dévonien (Sim et al., 2015) et finalement pour différents évènements d'anoxie océanique (OAEs : Adams et al., 2010; Gill et al., 2011; Gomes et al., 2016; Owens et al., 2013, Figures 8 et 9).

Cependant, l'utilisation de carbonates biogéniques mono-taxon a montré l'absence de variations de $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$ à travers la crise de la limite Ordovicien-Silurien (-445 Ma, Present et al., 2015). Cela indique l'importance cruciale de l'archive utilisée alors que de nombreux enregistrements du Phanérozoïque sont basés soit sur des roches totales, soit sur des mélanges de carbonates biogéniques. Malheureusement, la période pré-130 Ma n'offre pas la possibilité de comparer avec l'enregistrement basé sur la barytine, supposé le plus résistant à la diagenèse.

IV.1.3.2. La fin du Mésozoïque et le Cénozoïque

Les enregistrements du $\delta^{34}\text{S}$ basés sur la barytine et les CAS sont représentés dans la Figure 63 et la Figure 66. Ces enregistrements ont aidé à élucider les facteurs affectants, sur le long terme, les cycles du soufre et du carbone et la teneur en oxygène atmosphérique au cours de cette période.

Si l'on se focalise sur la période de -70 à -65 Ma, on observe tout d'abord sur le long-terme une tendance générale à la baisse du $\delta^{34}\text{S}$ océanique entre \sim -65 et \sim -55 Ma. Celle-ci est suivie d'une des perturbations les plus marquées et les plus intrigantes du Cénozoïque : une hausse rapide à la fois du $\delta^{34}\text{S}$ océanique (d'environ 5%) et du $\delta^{13}\text{C}_{\text{Carb}}$ (d'environ 1.5 %) autour de 52 Ma.

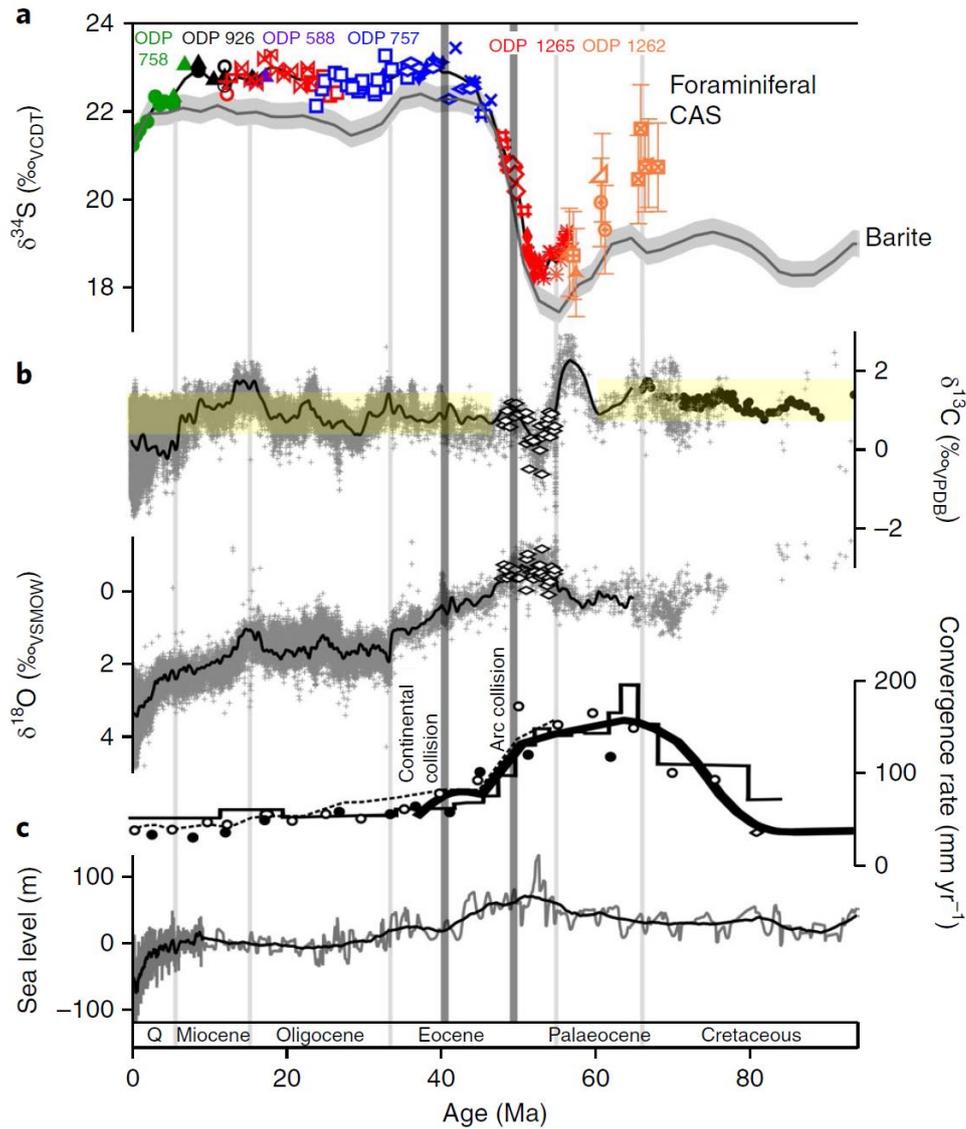


Figure 66 : Évolution (a) du $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$ à partir du CAS des foraminifères, comparée au $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$ de la barytine, (b) du $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques (c) du taux de convergence Inde-Tibet et du niveau de la mer au cours du cénozoïque. Figure tirée de (Rennie et al., 2018).

La hausse de 5 % observée autour de 52 Ma pourrait avoir été engendrée par plusieurs facteurs (Paytan, 2004, 1998). Une première possibilité est un déséquilibre entre les flux d'entrée et de sortie des sulfates de l'océan, probablement dû à une baisse des apports de sulfate par les rivières sans changement des flux de sortie via l'enfouissement de pyrite ou la précipitation d'évaporites. Une diminution du flux d'entrée pourrait se traduire par une baisse d'environ 20 % de la taille de réservoir de sulfate océanique (Paytan et al., 1998). Les changements d'apports pourraient également refléter une baisse de l'activité hydrothermale durant cette période (une

source caractérisée par un faible $\delta^{34}\text{S}$). Une hausse de l'enfouissement de pyrite, compatible avec l'augmentation des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{Carb}}$, pourrait également être la cause du shift positif de 5 ‰ observé à -52 Ma. Cependant, la comparaison entre les enregistrements des isotopes du carbone, du sulfate d'eau de mer, et des carbonates marins ne montre pas de couplage systématique entre les cycles du soufre et du carbone sur une échelle de temps de un à plusieurs millions d'années, indiquant que les changements dans le taux d'enfouissement de la pyrite n'est pas forcément la cause du décalage observé (Paytan et al., 1998).

Ces premières interprétations ont par la suite été testées par Kurtz et al, (2003). Les travaux de modélisations réalisées par ces auteurs stipulent que cette hausse de 5 ‰, rapide pour le cycle du soufre, est difficile à expliquer par une baisse d'apport en sulfate par les rivières. Selon eux, pour que l'hypothèse de Paytan et al, (1998) soit valable, il faut que le flux d'apport des sulfates par les rivières s'approche de zéro. Kurtz et al, (2003) utilisent la composition isotopique du carbone et du soufre océanique pour calculer les flux d'enfouissement de carbone organique et de pyrite afin d'établir le rapport C/S global des sédiments (Figure 67). Leurs résultats appuient l'hypothèse d'une hausse de l'enfouissement de la pyrite engendré par le développement de conditions euxiniques au cours de l'Éocène Inférieur qui entraînent un rapport C/S plus faible dans les sédiments océaniques (Figure 66). Une telle tendance corrobore l'observation d'un couplage positif entre l'enfouissement de carbone organique et de pyrite. Selon Kurtz et al, (2003), une augmentation de niveau de la mer et un réchauffement pourraient être à l'origine des changements de l'enfouissement de la pyrite à -52 Ma.

Finalement Rennie et al, (2018), grâce à la meilleure résolution stratigraphique permise par le premier enregistrement du $\delta^{34}\text{S}$ basé sur les foraminifères, confirment le couplage partiel entre cycles du carbone et du soufre au début du Cénozoïque. L'autrice et ses collaborateurs déduisent de leurs données qu'il est nécessaire de faire appel à un changement du facteur de fractionnement associé à l'enfouissement de pyrite, en plus d'une hausse du flux d'enfouissement de pyrite. Ils interprètent ce changement de fractionnement comme un reflet de la réorganisation des zones d'enfouissement de carbone organique suite à l'initiation de la collision Inde-Asie (Figure 66, Rennie et al., 2018).

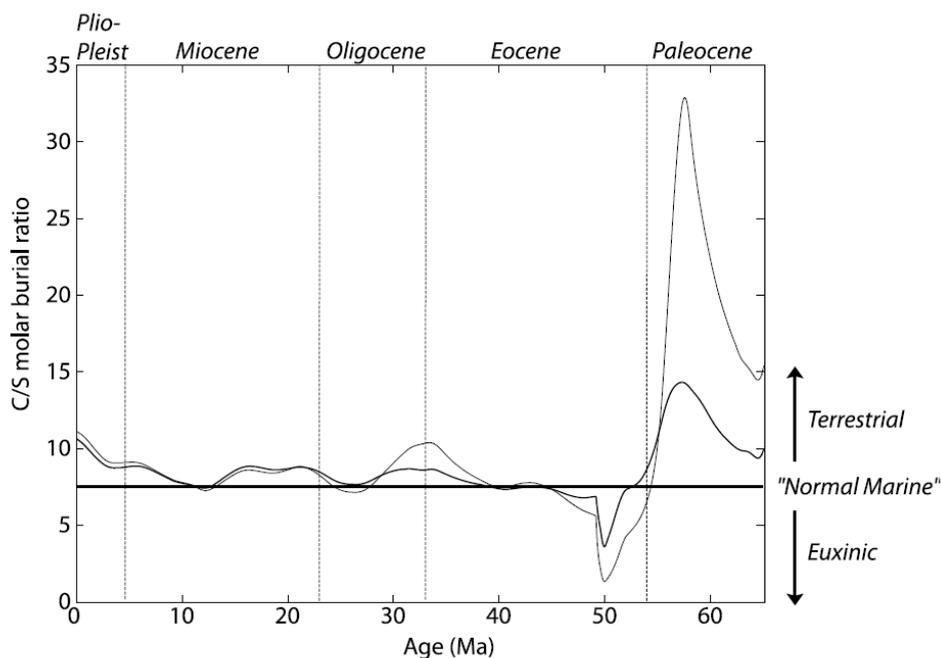


Figure 67 : Évolution du rapport C/S des sédiments (marins et continentaux) calculés par inversion des signaux $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{34}\text{S}$ du DIC et du sulfate océaniques reconstruits à partir des foraminifères benthiques et de la barytine, respectivement (Kurtz et al., 2003)

IV.1.3.3. La transition K-Pg

Les perturbations du cycle du soufre à la transition Crétacé-Paléogène ont été peu documentées. Comme présenté en détail dans l'introduction de cette thèse, l'extinction de la limite K-Pg a entraîné des changements dans le cycle global du carbone (ex. Kump, 1991; Alegret and Thomas, 2009; Barrera and Keller, 1994; Birch et al., 2016; Coxall et al., 2006). Comprendre les changements du cycle du soufre en parallèle avec les perturbations documentées du cycle du carbone pourrait ainsi permettre de mieux comprendre les changements redox durant cette période critique. Les enregistrements sur le long terme, du $\delta^{34}\text{S}$ existants couvrant la transition Crétacé-Paléogène (Paytan et al, 2004, 1998) ne permettent malheureusement pas d'extraire des informations sur d'éventuelles perturbations du cycle du soufre en raison de leur faible résolution. À ce jour, seulement trois études se sont focalisées sur les perturbations du cycle du soufre à travers la transition K-Pg (Figure 63, Kaiho et al., 1999; Kajiwara and Kaiho, 1992; Witts et al., 2018). Comme pour les événements océaniques anoxiques (voir l'OAE 2 du Cénomaniens/Turonien, Figure 63), ces enregistrements K-Pg du $\delta^{34}\text{S}$ sur les carbonates (roche totale ou bivalves) montrent des variations rapides et marquées que la barytine n'enregistre pas (Figure 63), alors que chacun de ces enregistrements est interprété comme celui de l'océan

global. Comment expliquer alors ces différences entre enregistrements ? Est-ce une question de résolution ? Quelle est la part éventuelle des processus locaux ou globaux, voire de perturbations diagénétique ?

Ces questions nécessitent des réponses que nous allons chercher à apporter par l'utilisation d'une archive encore jamais utilisée pour reconstruire le cycle du soufre à haute résolution à travers la limite K-Pg : les foraminifères. De plus, nous allons, comme pour le calcium, coupler les foraminifères planctoniques et benthiques pour obtenir des signaux reflétant potentiellement des variations différentes entre la surface et la profondeur, ce qui n'a jamais été testé. Ainsi, le principal but du travail présenté dans ce chapitre est de mieux contraindre les perturbations du cycle du soufre à travers la transition K-Pg.

De manière générale, ces résultats permettront de compléter l'enregistrement $\delta^{34}\text{S}$ des CAS biogénique déjà existant à travers le Cénozoïque (Rennie et al., 2018) pour avoir une comparaison directe avec l'enregistrement $\delta^{34}\text{S}$ basé sur la barytine (Paytan et al., 2004, 1998). Ainsi cela nous permettra d'avoir plus de confiance dans l'interprétation du cycle du soufre à travers la transition Mésozoïque – Cénozoïque, que ce soit sur les éventuelles variations rapides à travers la crise de la limite K-Pg ou sur le plus long terme.

IV.2. Matériels et méthodes

Comme détaillé dans la partie 1 du chapitre II, les données présentées dans ce chapitre de thèse sont issues à la fois du forage 1209C et 1209A au niveau du Pacifique équatorial. L'approche analytique et la technique de préparation des échantillons adoptées pour la production des données isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ ainsi que la concentration éléments traces présentées dans ce chapitre sont détaillées dans les parties 3 et 4 du chapitre II. En résumé, cette approche analytique comprend:

1. L'extraction manuelle des tests de foraminifères planctoniques et benthiques à partir des échantillons IODP.
2. Le lavage et la dissolution des échantillons selon le protocole établi par Rennie et al. (2018).
3. L'analyse des échantillons, en trois temps :
 - a- Les teneurs en sulfate sont mesurées par chromatographie ionique
 - b- Les mesures du $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ ont été réalisées sur le MC-ICP-MS Neptune Plus. Toutes les mesures de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ ont été normalisées par rapport au standard Vienna Canyon Diablo Troilite (V-CDT).
 - c- Les concentrations des carbonates en éléments traces sur l'ICPMS quadripolaire X-series II.

Dans un second temps, nous avons également mesuré la composition isotopique du carbone et de l'oxygène de foraminifères planctoniques sélectionnés. Ces mesures ont été effectuées au MNHN sur un IRMS *DELTA V*. Toutes les mesures de $\delta^{13}\text{C}_{\text{Carb}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{Carb}}$ ont été reportées au standard Vienna Pee Dee Belemnite (V-PDB).

Le modèle d'âge appliqué dans cette étude est basé sur la biostratigraphie des foraminifères planctoniques et des nanfossiles calcaires des sites ODP 1209A et 1209C (Dameron et al., 2017 ; Petrizzo et al., 2006 ; Premoli Silva et al., 2005 ; Jouini et al., en review). L'âge absolu des bioévénements de foraminifères planctoniques a été estimé sur la base des calibrations magnéto-stratigraphiques et astronomiques des schémas zonaux biostratigraphiques des

foraminifères planctoniques du Crétacé et du Cénozoïque (Coccioni et Silva, 2015 ; Wade et al., 2011). Voir la section III.2.3.4 du chapitre III pour plus de détails.

IV.3. Description des résultats

IV.3.1. Données isotopiques

IV.3.1.1. Valeurs obtenues pour les deux signaux $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$

Les compositions isotopiques du soufre mesurées à partir des CAS ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$) des différentes espèces de foraminifères planctoniques et benthiques sont présentées dans le tableau C4 (Annexes) et dans la Figure 68. Dans leur ensemble, les valeurs de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ des foraminifères planctoniques et benthiques varient entre ~ 19 ‰ et ~ 21 ‰ et entre ~ 16 ‰ et ~ 25 ‰ respectivement. Les barres d'erreur représentent la précision externe relative à la session de mesure correspondante. Elles sont basées sur la reproductibilité long-terme de nos différents standards exprimées en 1 SD, elles varient entre 0,1 et 0,8 ‰, et 0,1 et 0,4 ‰, pour les échantillons planctoniques et benthiques respectivement, selon la taille de l'échantillon.

IV.3.1.2. Correction des effets vitaux pour les foraminifères planctoniques

Les écarts de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ liés aux effets vitaux sont inférieurs à 2 ‰ entre espèces de foraminifères (ex. Rennie et al., 2018). Le décalage isotopique du $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ entre les différentes espèces planctoniques a été corrigé quand cela était possible. Ce décalage a été corrigé entre les deux espèces *Ch. morsei* et *P. incostens* de 253,13 à 253,63 rmcd (revised composite depth) en se basant sur les mesurées du $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ (n=3) au sein du même échantillon et donnant un décalage isotopique de l'ordre de $-1 \pm 0,1$ ‰. Cependant la très faible abondance de l'espèce *Ch. morsei*, entre 263,74 et 26,94 rmcd, à la fois dans les deux fractions de taille 250-125 μm et 125-63 μm ne nous a pas permis de corriger l'écart isotopique entre les espèces *W. claytonensis* et *Ch. morsei*. L'existence d'un intervalle de dissolution de carbonate au niveau du Pacifique équatorial entre 270,73 et 264,24 rmcd nous a également empêché d'établir une correspondance isotopique entre *W. claytonensis* et *P. costulata*. La différence d'effet vital est supposée nulle dans les deux cas.

La comparaison des compositions isotopiques des foraminifères benthiques et planctoniques permet de constater que les données présentent plus de variabilité dans le signal benthique que le signal planctonique. Le signal benthique varie entre 15,5 et 25 ‰, tandis que le signal

planctonique varie de 19 à 21,5 ‰ (Figure 68). De plus, les deux signaux présentent des valeurs différentes pour un même niveau stratigraphique, et ce même en prenant en compte les barres d'erreur parfois importantes sur certaines mesures. En général, le signal benthique est plus lourd que le signal planctonique, mais cette différence n'est pas constante dans le temps (Figure 68).

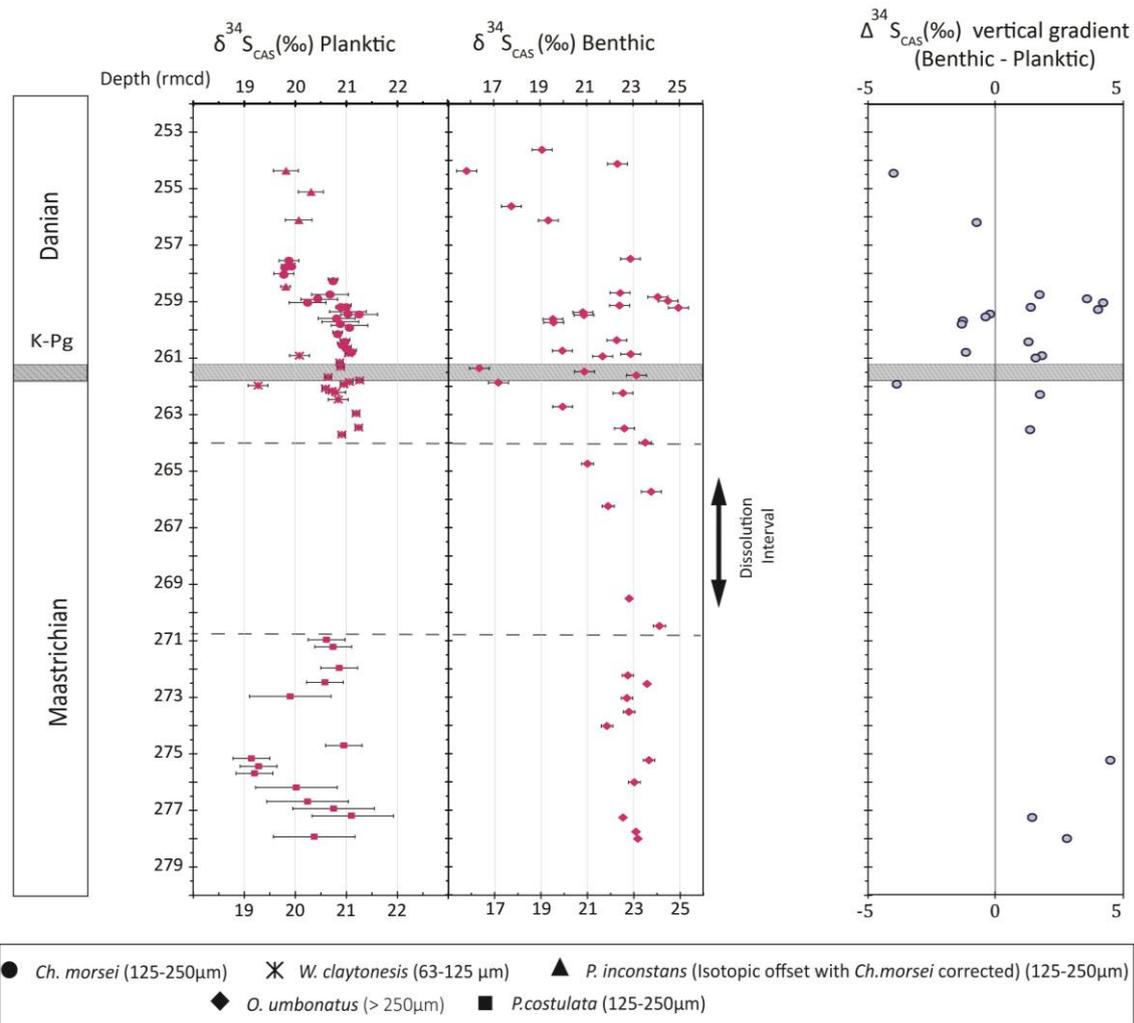


Figure 68 : Les enregistrements $\delta^{34}S$ planctonique et benthique ainsi que $\Delta^{34}S$, la différence entre $\delta^{34}S_{CAS}$ -benthique et $\delta^{34}S_{CAS}$ -planctonique en fonction de la profondeur en rmcd (revised composite depth). Les différentes espèces de foraminifères sont représentées par les différents symboles. Les incertitudes sont exprimées en 1 SD.

IV.3.1.3. Tendances stratigraphiques clés du signal planctonique

Une fois le signal des foraminifères planctoniques est corrigé des effets vitaux, nous pouvons documenter des tendances dans l'enregistrement planctonique malgré l'absence de données au

niveau de l'intervalle de dissolution. Les valeurs de *P. costulata* indiquent un $\delta^{34}\text{S}$ variable autour d'une moyenne de $\sim 20,5$ ‰ au cours du Maastrichtien. Cependant, les barres d'erreur relativement élevées durant cet intervalle nous empêchent de dégager une tendance stratigraphique claire. Au-delà de l'intervalle de dissolution, on observe une stabilité du signal planctonique entre 263,74 et 259,62 rmcd avec une valeur moyenne de l'ordre de $21 \pm 0,4$ ‰. Par la suite, entre 259,62 et 254,38 rmcd, le signal montre une baisse d'environ 1,5 ‰ sur le reste de la partie analysée du forage.

IV.3.1.4. Différence entre $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ des foraminifères benthiques et planctoniques

Le $\Delta^{34}\text{S}$ représente la différence entre le $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ des foraminifères benthiques et planctoniques ($\Delta^{34}\text{S} = \delta^{34}\text{S}_{\text{CAS-benthique}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{CAS-planctonique}}$). Celle-ci est représentée dans la Figure 68. L'absence de possibilité de correction d'un décalage isotopique entre espèces rend moins précise l'évaluation du changement du gradient le long de la carotte. Néanmoins, l'amplitude maximale des effets vitaux documentés pour les foraminifères (2 ‰) est inférieure aux changements de gradient observés et nos interprétations n'en sont donc pas affectées.

Pour le Maastrichtien, entre 279 et 275 rmcd, les valeurs sont comprises entre +1 et +5 ‰. Le changement de gradient le plus important est enregistré à la transition Crétacé-Paléogène, entre 263 et 257 rmcd, marqués par une diminution des valeurs de -4 ‰, la différence devenant plus ou moins nulle, avant de revenir à des valeurs plus élevées (entre +2 et +5 ‰) au Danien, entre 257 et 254 rmcd. Les valeurs semblent diminuer à nouveau au sommet de l'enregistrement, mais la très faible résolution du pas d'échantillonnage ne permet pas de documenter une quelconque tendance.

IV.3.1.5. Le $\delta^{13}\text{C}$ et le $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères planctoniques

La composition isotopique du carbone et de l'oxygène des espèces planctoniques sont présentées dans la figure 1 chapitre III et résumée au tableau C3 (Annexes). Sur la section du forage analysée, les données $\delta^{13}\text{C}_{\text{Carb}}$ varient entre 1 et $3 \pm 0,03$ ‰ (2 SD), et les données $\delta^{18}\text{O}_{\text{Carb}}$ varient entre -0,25 et $-1,75 \pm 0,05$ ‰ (2 SD). Les données sont également présentées sous forme de diagrammes croisés en comparaison avec le $\delta^{34}\text{S}$ des carbonates (Figure 68).

IV.3.2. Les éléments traces

Les concentrations des différents éléments traces sont résumées dans les tableaux C3 et C4 (Annexes) ainsi que la Figure 69 et ont déjà été détaillées au chapitre 3. Pour les foraminifères planctoniques, les rapports Mg/Ca varient de 4 à 10 mmol/mol. Les rapports Mn/Ca et Sr/Ca varient respectivement de $7 \cdot 10^{-3}$ à $1 \cdot 10^{-1}$ mmol/mol (sauf un échantillon à 2,03 mmol/mol), et entre 0,8 à 1,2 mmol/mol. Enfin, les rapports Fe/Ca et Ba/Ca varient respectivement entre $1 \cdot 10^{-3}$ à $5 \cdot 10^{-4}$ mmol/mol et entre $7 \cdot 10^{-4}$ à $1 \cdot 10^{-2}$ mmol/mol. Pour les foraminifères benthiques, les apports Mg/Ca varie de 3 à 8 mmol/mol (sauf deux échantillons à 15 mmol/mol), avec la majorité d'échantillons qui présentent des rapports au-dessous de 6 mmol/mol. Les rapports Mn/Ca et Sr/Ca varient entre $4 \cdot 10^{-3}$ à $6 \cdot 10^{-2}$ mmol/mol (à l'exception d'un échantillon à $2 \cdot 10^{-1}$ mmol/mol), et entre 0.8 à 1.4 mmol/mol, respectivement. Et finalement les rapports Fe/Ca varient respectivement entre de $8 \cdot 10^{-4}$ à $1 \cdot 10^{-2}$ mmol/mol (à l'exception d'un échantillon à $1 \cdot 10^{-1}$ mmol/mol) et les rapports Ba/Ca varient entre $6 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-3}$ mmol/mol (sauf deux échantillons à $5 \cdot 10^{-2}$ et $2 \cdot 10^{-3}$ mmol/mol). Les concentrations en sulfate varient entre 600 et 1600 ppm pour les échantillons planctoniques, avec la majorité des échantillons présentant des concentrations inférieures à 1200 ppm. Les échantillons benthiques représentent quant à eux des concentrations en sulfates plus faibles que celles des échantillons planctoniques. Les concentrations de sulfates des échantillons benthiques varient entre 400 et 1200 ppm avec la majorité des échantillons présentant des concentrations en sulfates inférieures à 1000 ppm.

Les diagrammes croisés entre les différentes concentrations des éléments traces, les isotopes du carbone et d'oxygène (uniquement pour les foraminifères planctoniques) et du soufre sont présentés dans la Figure 69. Les corrélations entre les différents éléments indicateurs de la diagenèse est globalement faibles avec un $0,1 < R^2 < 0,3$. La corrélation entre $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ et $[\text{SO}_4^{2-}]$ des foraminifères benthiques est la seule exception notable, avec $R^2 > 0,3$.

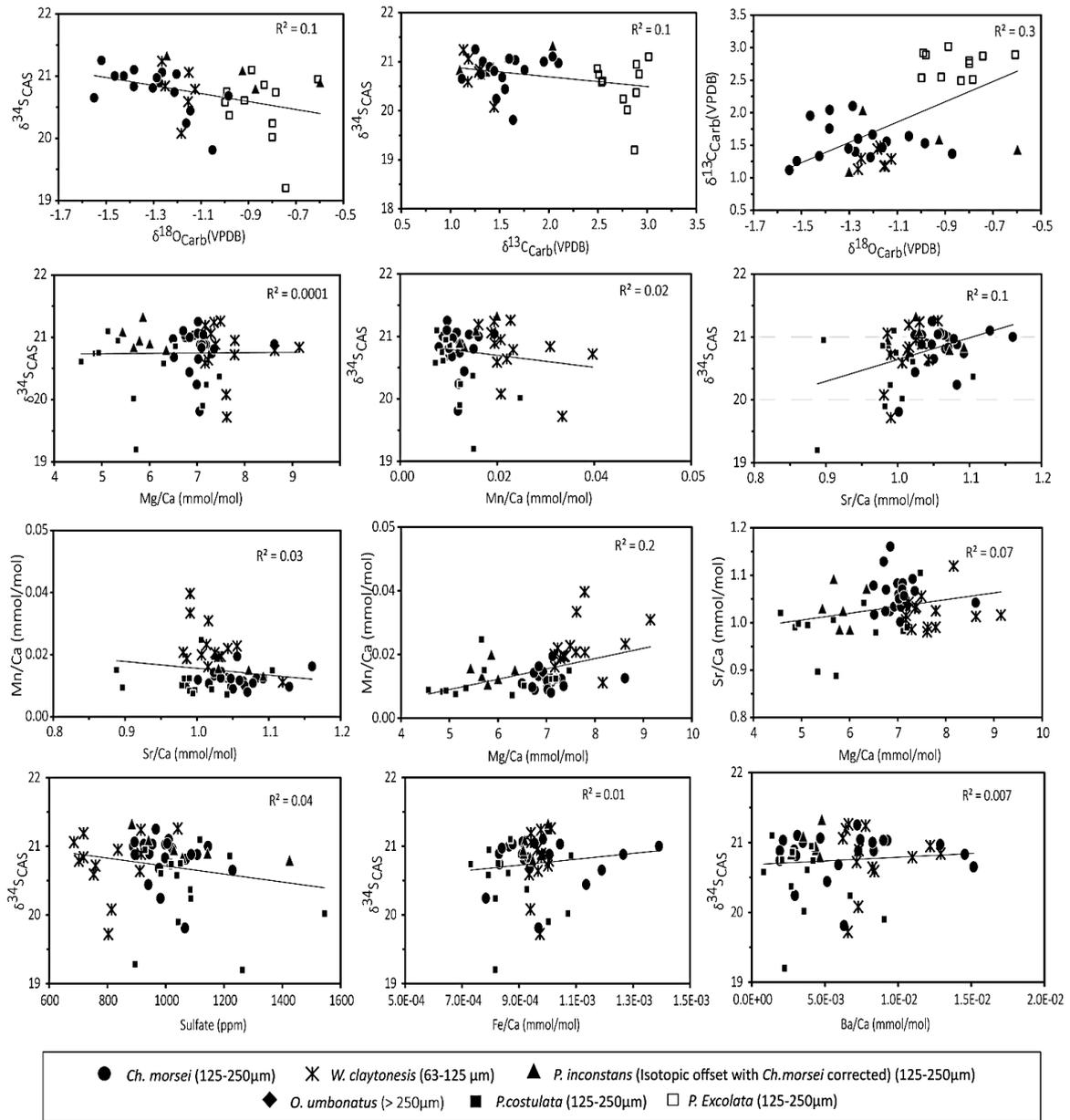
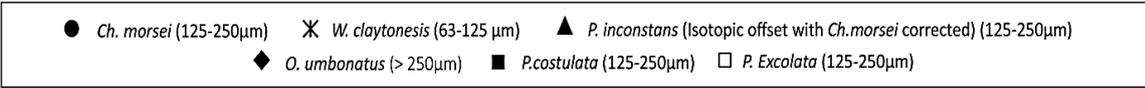
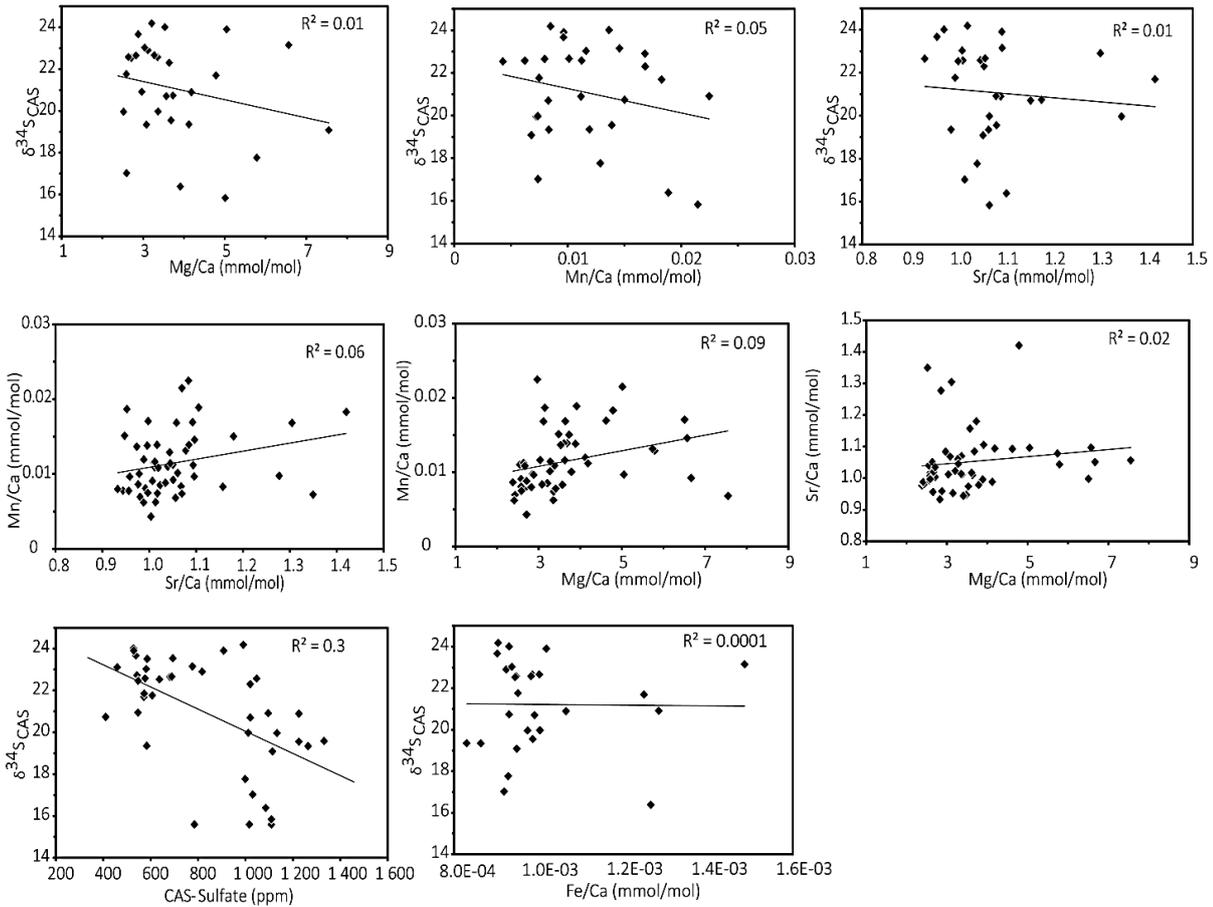


Figure 69 : Diagrammes croisés des différents éléments traces (Sr/Ca, Mn/Ca, Mg/Ca, Fe/Ca, B/Ca (mmol/mol), le $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ planctonique ainsi que le $\delta^{34}\text{S}$ planctonique et benthique et les concentrations en sulfates. Les différentes espèces de foraminifères sont représentées par différents symboles. Les échantillons représentant des valeurs de Mg/Ca et/ou Mn/Ca et/ou Sr/Ca et/ou B/Ca aberrantes ne sont pas représentés (ces données sont présentées dans les Tableaux C3 et C4).

Suite Figure 69.



IV.4. Discussion

Cette discussion est organisée en trois parties. Dans un premier temps, nous établirons si le signal est primaire, c'est-à-dire celui de l'eau de mer dans laquelle les foraminifères ont vécu, ou bien s'il reflète des processus secondaires, plus tardifs, voire une contamination en laboratoire. Nous nous attacherons alors à interpréter les implications paléoenvironnementales de ce signal, d'abord en ce qui concerne l'évolution globale et long-terme des cycles du soufre et du carbone, ensuite en nous focalisant sur l'enregistrement des perturbations liées à la transition Cretacé-Paléogène dans notre site d'étude grâce à la comparaison entre les signaux des foraminifères benthiques et des foraminifères planctoniques.

IV.4.1. Diagenèse et préservation des signaux isotopiques primaires

IV.4.1.1. Contaminations potentielles durant le processus d'extraction des CAS

Une première considération clé avant l'interprétation du signal isotopique des CAS est l'examen de la contamination par le sulfate dérivé de l'oxydation de la pyrite et d'autres sulfures métalliques pendant le processus de préparation des échantillons, en particulier lors des étapes de l'oxydation et de la dissolution des carbonates.

L'oxydation de la pyrite potentiellement présente dans les tests pourrait provoquer une augmentation de la concentration de sulfate et un changement de la composition isotopique du sulfate extrait de l'échantillon, les pyrites sédimentaires étant généralement caractérisées par des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ faibles, voire négatives (Marenco et al., 2008; Mazumdar et al., 2008; Present et al., 2015; Rennie et al., 2018; Wotte et al., 2012). Il est donc attendu que l'oxydation de la pyrite génère des échantillons plus riches en sulfate appauvri en ^{34}S .

Afin d'identifier si une telle contamination a eu lieu, nous avons examiné les diagrammes croisés entre les concentrations de CAS, le $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$, ainsi que les rapports Fe/Ca (Figure 69). Les corrélations entre ces paramètres pourraient impliquer un mélange de CAS primaire avec du soufre issu de l'oxydation de la pyrite (Marenco et al., 2008; Mazumdar et al., 2008; Rennie et al., 2018). À l'exception d'un échantillon planctonique caractérisé par un faible $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ et une concentration en CAS anormalement élevée par rapport à l'ensemble des données, les

diagrammes croisés (Figure 69) ne montrent pas de corrélation significative entre les différents paramètres concernés. La corrélation entre les concentrations de CAS et le $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ pour le système benthique est relativement plus élevée que celle des planctoniques ($R^2 = 0,3$ et $R^2 = 0,04$ pour benthiques et planctoniques respectivement). Cependant, le sens de la relation est inversé par rapport à celui attendu en cas de contamination par la pyrite. Ainsi, nous concluons que la sélection manuelle des échantillons couplée à notre protocole de pré-nettoyage et d'extraction du CAS permet d'éviter une contribution de sulfate provenant de l'oxydation de pyrites qui auraient été présentes dans le sédiment initial.

Enfin, comme présentées dans le chapitre III, les images MEB révèlent la présence de coccolithes attachées sur les tests. Cependant, ces nannofossiles calcaires ont vraisemblablement été éliminés lors de la procédure de lavage. D'autre part, les coccolithes modernes sont particulièrement pauvres en sulfate (G.Paris, données non publiées) et nous pouvons supposer que c'est également le cas pour ceux de nos échantillons. Dans quelques rares cas, nous avons également observé une surcroissance de calcite secondaire remplissant les tests de certains foraminifères benthiques. Ces tests ont été éliminés.

IV.4.1.2. Risque de modification du signal par les processus diagénétique

Afin de fournir une interprétation fiable de l'évolution des cycles biogéochimiques à partir de la signature géochimique des foraminifères, il est essentiel d'évaluer l'impact de l'altération diagénétique sur l'archive étudiée. L'examen de la préservation des coquilles de foraminifères planctoniques à l'aide d'imagerie MEB a révélé des signes de recristallisation à l'échelle nanométrique (préservation type « frosty » typique des échantillons provenant des sédiments de type craie (Sexton et al., 2006)). Tout comme ce que nous avons vu pour les isotopes du calcium dans le chapitre III, l'altération diagénétique peut impliquer la recristallisation et/ou la rééquilibration chimique des carbonates durant la diagenèse précoce ou la diagenèse d'enfouissement, en raison du contact avec un fluide interstitiel dont la composition a évolué par rapport à celle de l'eau de mer au cours de l'enfouissement (ex. Banner and Hanson, 1990; Halverson et al., 2007; Marenco et al., 2008).

c- Lien entre RMS et recristallisation

Pour les isotopes du soufre, un processus supplémentaire est à prendre en compte par rapport aux isotopes du calcium : la réduction microbienne des sulfates (RMS). En effet, la RMS est le principal processus biogéochimique susceptible de modifier la composition isotopique des sulfates de l'eau de mer et la concentration des CAS enregistrés par les différentes archives (y compris les carbonates biogéniques). L'incorporation de SO_4^{2-} des fluides interstitiels pendant la recristallisation des carbonates engendre généralement des valeurs de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ plus élevées que les valeurs d'eau de mer, car le SO_4^{2-} des eaux interstitielles qui s'enrichit en ^{34}S pendant la RMS (Rennie and Turchyn, 2014).

L'impact de la RMS dépend en grande partie du moment relatif de l'altération diagénétique par rapport à la sédimentation et l'enfouissement des carbonates dans la colonne sédimentaire (Figure 69). Cela signifie que l'incorporation des sulfates du fluide interstitiel dans les carbonates va dépendre du lien entre le taux de recristallisation et l'emplacement ainsi que l'intensité de la RMS (Rennie and Turchyn, 2014). L'emplacement de la RMS dépend du taux de sédimentation et de la présence d'autres oxydants, qui vont influencer l'emplacement des différentes phases de la diagenèse, de même que de la teneur en matière organique et sa nature. Celle-ci va jouer sur l'intensité de la RMS et sur le fractionnement associé (ex. Sims et al., 2011 ; Rennie et al., 2018).

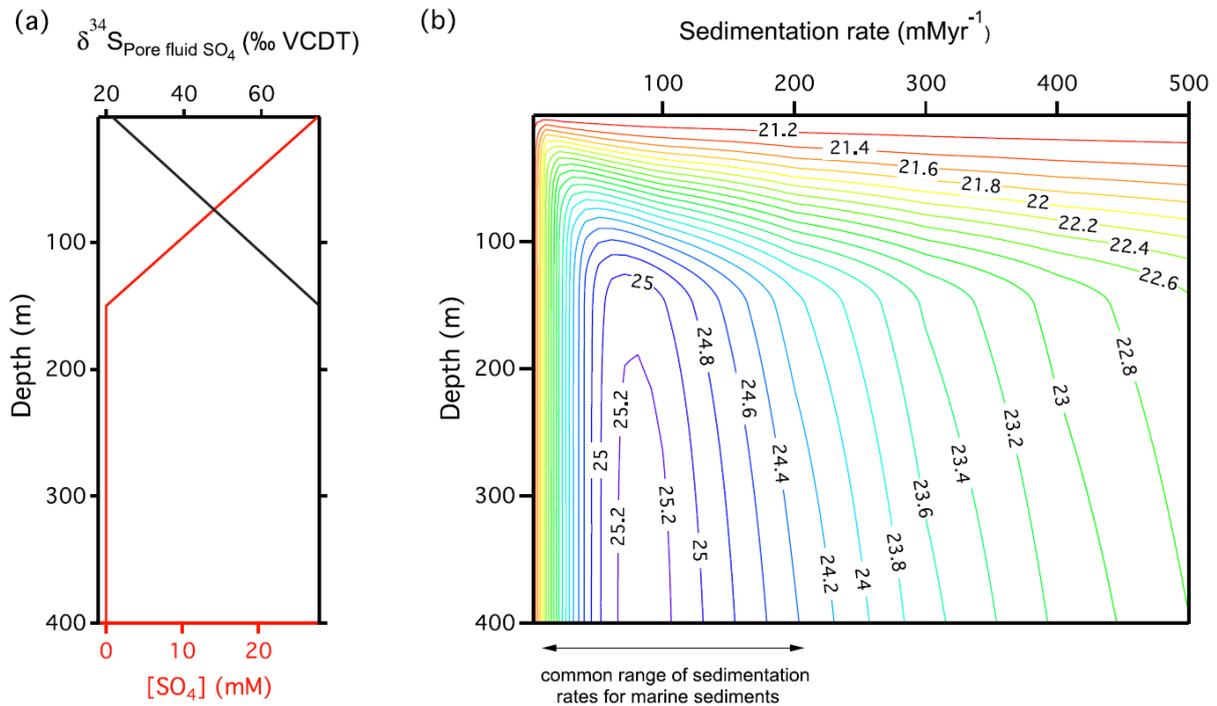


Figure 70 : Lien entre recristallisation, taux de sédimentation, RMS et modification de la composition isotopique des CAS. Dans la partie (b) les contours indiquent la valeur de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ résultant de la recristallisation avec un taux de $R=0,4 \times e^{-t/0,875}$ (Rennie et Turchyn, 2014).

Rennie et Turchyn (2014) suggèrent ainsi que, pour les sédiments carbonatés marins profonds, la préservation des valeurs primaires du $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ est plus probable dans deux cas (Figure 70). Le premier cas correspond aux sites caractérisés par de faibles taux de sédimentation. Dans un tel cas, la plupart de la recristallisation des carbonates se produit au-dessus des profondeurs où des taux significatifs de RMS ont lieu. Le deuxième cas correspond aux sites caractérisés par des taux de sédimentation très élevés impliquant que la recristallisation aura lieu au-delà de la zone où la RMS est intensifiée. C'est donc à des taux de sédimentation intermédiaires (50-150 m/Ma), pour le taux de recristallisation de $0,4 \times e^{-t/0,875}$ retenu dans cette étude, que la recristallisation pourrait avoir un impact sur le $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$. De plus, plus le fractionnement isotopique du soufre associé à la RMS est élevé, plus le fluide évolue rapidement et plus le changement de composition isotopique des carbonates peut être marqué.

e- Un signal $\delta^{34}\text{S}$ préservé à Shatsky Rise ?

Les taux de sédimentation moyens estimés pour les sédiments du fin du Maastrichtien et début Paléocène du site 1209 restent faibles et sont respectivement entre 8,1 - 23,9 m/Ma et 1,5 - 5,2

m/Ma (Bralower et al., 2020) ce qui suggère que l'altération diagénétique a eu lieu en contact avec un fluide faiblement modifié par la RMS et dont la valeur de $\delta^{34}\text{S}$ est probablement très similaire à celle de l'eau de mer.

La comparaison entre les rapports Mn/Ca, Fe/Ca et Sr/Ca et le $\delta^{34}\text{S}$ des foraminifères peut aider à évaluer le degré d'interaction des tests avec les fluides interstitiels dans la colonne sédimentaire sous la limite redox, donc en conditions anoxiques (ex. Rennie et al., 2018). Quelques données présentant des valeurs anormalement élevées en Mn et faibles en Sr ont été supprimées. Après cela, aucune covariation n'est présente entre [Mn] (ou [Fe]) et [Sr] ou $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ (Figure 69). De plus, nous n'observons pas de corrélation entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, indiquant un faible impact de la diagenèse sur les tests des foraminifères collectés.

L'ensemble de ces observations nous amènent à supposer que les foraminifères planctoniques ont enregistré et conservé la signature isotopique du soufre du sulfate océanique.

IV.4.2. Comparaison avec les reconstructions existantes

Afin de documenter l'évolution des cycles du soufre et du carbone au cours de la transition Méso-Cénozoïque, nous nous basons sur les nouvelles données de $\delta^{34}\text{S}$ des foraminifères planctoniques. Avant d'interpréter nos données, nous comparons notre enregistrement planctonique aux autres enregistrements existants (Figure 71).

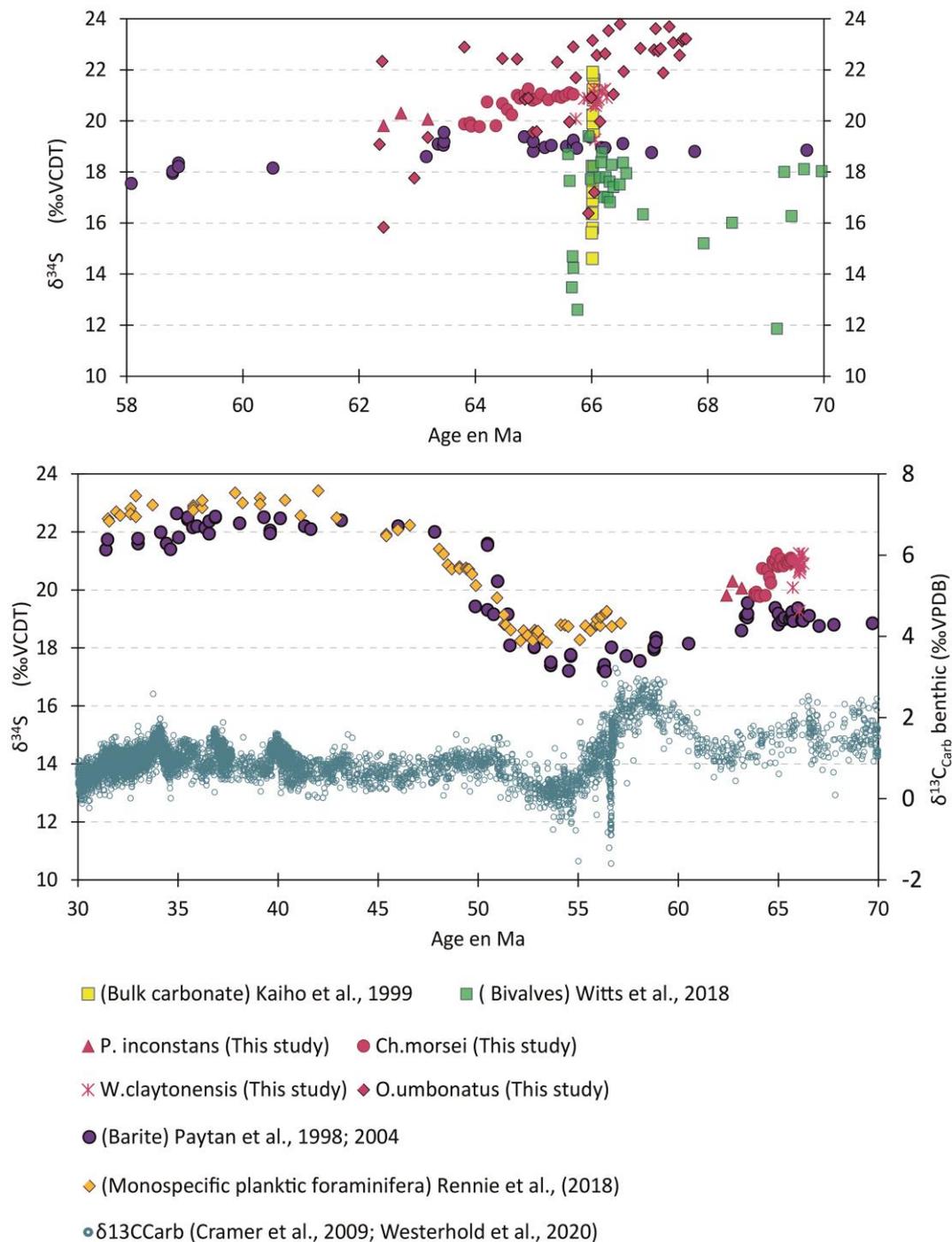


Figure 71 : Compilations des différentes reconstructions du $\delta^{34}\text{S}$ océanique à partir de barytine (Paytan et al., 2004, 1998) et les CAS des carbonates en roche totale (Kaiho et al., 1999), les CAS des bivalves (Witts et al., 2018), les CAS des foraminifères planctoniques monospécifiques (cette étude et l'étude de Rennie et al., 2018). (A) à travers la limite K-Pg; B: au cours du Méso-Cénozoïque. Le panneau (B) contient également la compilation du $\delta^{13}\text{C}$ benthique (Cramer et al., 2009; Westerhold et al., 2020).

IV.4.2.1. Comparaison avec la barytine

Actuellement, il n'existe que peu de reconstructions du $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$ dont la résolution soit comparable à la nôtre à travers la transition K-Pg. La Figure 71 montre les seuls enregistrements $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ à haute résolution à travers la transition : l'enregistrement $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ de carbonates en roche totale, à Caravaca (Espagne; Kaiho et al., 1999), ainsi que l'enregistrement $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ des bivalves de l'île de Seymour (en antarctique; Witts et al., 2018). La Figure 71 représente également l'enregistrement $\delta^{34}\text{S}$ de la barytine (Paytan et al., 2004, 1998), même si celui-ci ne vise pas spécifiquement la limite K-Pg. La comparaison entre les enregistrements du $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ à haute résolution autour de cet événement avec l'enregistrement à faible résolution de la barytine met en évidence que la composition isotopique des échantillons de foraminifères planctoniques monospécifiques réalisés durant cette étude est la plus en accord avec la tendance globale de l'enregistrement de la barytine, malgré un léger décalage.

Il existe en effet un léger décalage entre les valeurs de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ de notre enregistrement qui montre des valeurs isotopiques plus lourdes que la barytine avec un écart isotopique de l'ordre de 1 à 2 ‰, en accord avec l'écart isotopique enregistré par Rennie et al, (2018) ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{barytine}}$). Celui-ci peut être en partie dû à l'absence de raccord de notre enregistrement à celui de Rennie et al, (2018) et donc lié à la possibilité d'une correction incorrecte des effets vitaux : nous les avons corrigés en relatif au sein de notre enregistrement mais pas de manière absolue. Néanmoins, la similitude de premier ordre entre l'enregistrement du $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ planctonique de cette étude et l'enregistrement de la barytine à la transition K-Pg, enregistrement supposé représentant la valeur de $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$, nous donne confiance sur le fait que notre enregistrement $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ planctonique documente effectivement des variations du cycle du soufre océanique à travers la transition K-Pg.

IV.4.2.2. Comparaison avec les autres CAS

Les enregistrements de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ des bivalves et des carbonates en roche totale sont caractérisés par une plus large variabilité que ceux des foraminifères planctoniques et de la barytine. Ils n'indiquent pas de tendance stratigraphique commune autour de la limite. Comment expliquer cette incohérence entre les enregistrements, similaire à celle observée pour l'événement anoxique océanique du Cénomaniens/Turonien (OAE 2), et déjà pointée dans l'introduction ?

Premièrement, la très large gamme de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ du signal de carbonate en roche totale de (Kaiho et al., 1999) peut être expliqué par la très grande résolution de cet enregistrement autour de la K-Pg. De telles variations impliqueraient des changements résolument massifs du cycle du soufre, eux-mêmes incohérents avec les données de Witts et al, (2018). Cette gamme peut être expliquée, tout ou partie, par la nature de ces sédiments. En effet, les carbonates en roche totale regroupent différentes phases carbonatées qui peuvent être caractérisées par des concentrations en sulfate et des compositions isotopiques différentes (Johnson et al., 2021; Present et al., 2015). De plus, ces phases sont inégalement sensibles à la diagenèse, ce qui ajoute de la variabilité au $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ du signal final (Present et al., 2020). L'hétérogénéité en $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ au sein d'un même échantillon peut dépasser 5 ‰ et atteint parfois ~ 20 ‰ (Johnson et al., 2021). Par conséquent, quand c'est le cas, les valeurs de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ mesurés présentent une variabilité qui ne reflète pas des changements du $\delta^{34}\text{S}$ océanique, mais plutôt l'hétérogénéité de l'échantillon et l'influence des processus diagénétique (Johnson et al., 2021 ; Present et al., 2015). De plus, ces échantillons sont particulièrement sujets à la contamination, en raison de la difficulté de pouvoir extraire physiquement toutes les phases contaminantes.

À l'inverse, l'enregistrement de l'île de Seymour (Witts et al., 2018) n'est pas basé sur des roches totales mais sur des fossiles de bivalves. Cet enregistrement montre néanmoins une forte variabilité isotopique interprétée par les auteurs comme des variations du $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$. Il existe néanmoins différents arguments qui contredisent cette interprétation. D'une part, les variations reportées sont extrêmement fortes et avec des implications importantes pour le cycle du soufre. Cet enregistrement, bien que n'étant pas en accord avec l'enregistrement de la barytine, a été interprété comme reflétant une anoxie océanique globale à la limite K-Pg, ce que peu d'autres études mettent en avant. De plus, le site de cette étude est peu profond par comparaison au site ODP 1209, ce qui pourrait suggérer que l'enregistrement de l'île de Seymour soit sous l'influence de conditions locales. Cela peut être en partie expliqué par le mode de vie des bivalves à l'interface eau-sédiments qui les rend plus susceptible à l'altération diagénétique, bien que l'aragonite biogénique soit plus généralement concentrée en CAS que la calcite biogénique.

En nous basant sur ces différentes observations, et notamment la cohérence entre notre enregistrement planctonique et la barytine, nous interprétons les foraminifères planctoniques comme le reflet des variations de la valeur du $\delta^{34}\text{S}$ océanique, ce qui est cohérent avec des travaux précédents (Rennie 2018), avant de revenir sur les valeurs mesurées dans les foraminifères benthiques.

IV.4.3. Reconstruction du cycle du soufre et du carbone à la transition Mésocénozoïque : interprétation $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ du signal planctonique

Si le signal $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ planctonique préserve la signature de l'eau de mer, il reflète des changements globaux du cycle du soufre. Dans le détail, bien que ce signal ait été réalisé à haute résolution (par comparaison aux autres enregistrements de soufre existant notamment (Kaiho et al., 1999; Paytan et al., 2004, 1998; Witts et al., 2018) autour de la transition K-Pg, il ne montre pas de variations majeures rapides qui pourraient être interprétées en lien avec l'activité du Deccan, ou l'impact de Chicxulub ou encore avec l'évènement d'extinction de masse à la limite K-Pg (Figure 72).

IV.4.3.1. Pas de réponse directe associée au Deccan ?

L'absence d'une excursion négative dans l'enregistrement des CAS au moment de l'éruption du Deccan suggère que celle-ci n'a pas significativement directement impacté le cycle du soufre via un rejet direct de soufre isotopiquement léger ou bien que ces variations, si elles existent, ne sont pas capturées par la résolution de notre enregistrement.

Les flux volcaniques de SO_2 reliés aux éruptions du volcanisme du Deccan sont estimés entre 3,5 et $6,5 \times 10^6$ Mt SO_2 (Self et al., 2014), avec une composition isotopique comprise entre ~ 0 et ~ 5 ‰ (Liotta et al., 2012; Walker, 1986). Si ces estimations sont correctes, ces rejets ne pourraient engendrer qu'une baisse de $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$ de 0,3 ‰, à la limite de ce que nous sommes capables de résoudre. Nos données suggèrent donc qu'une telle estimation est une limite haute des quantités de soufre émises.

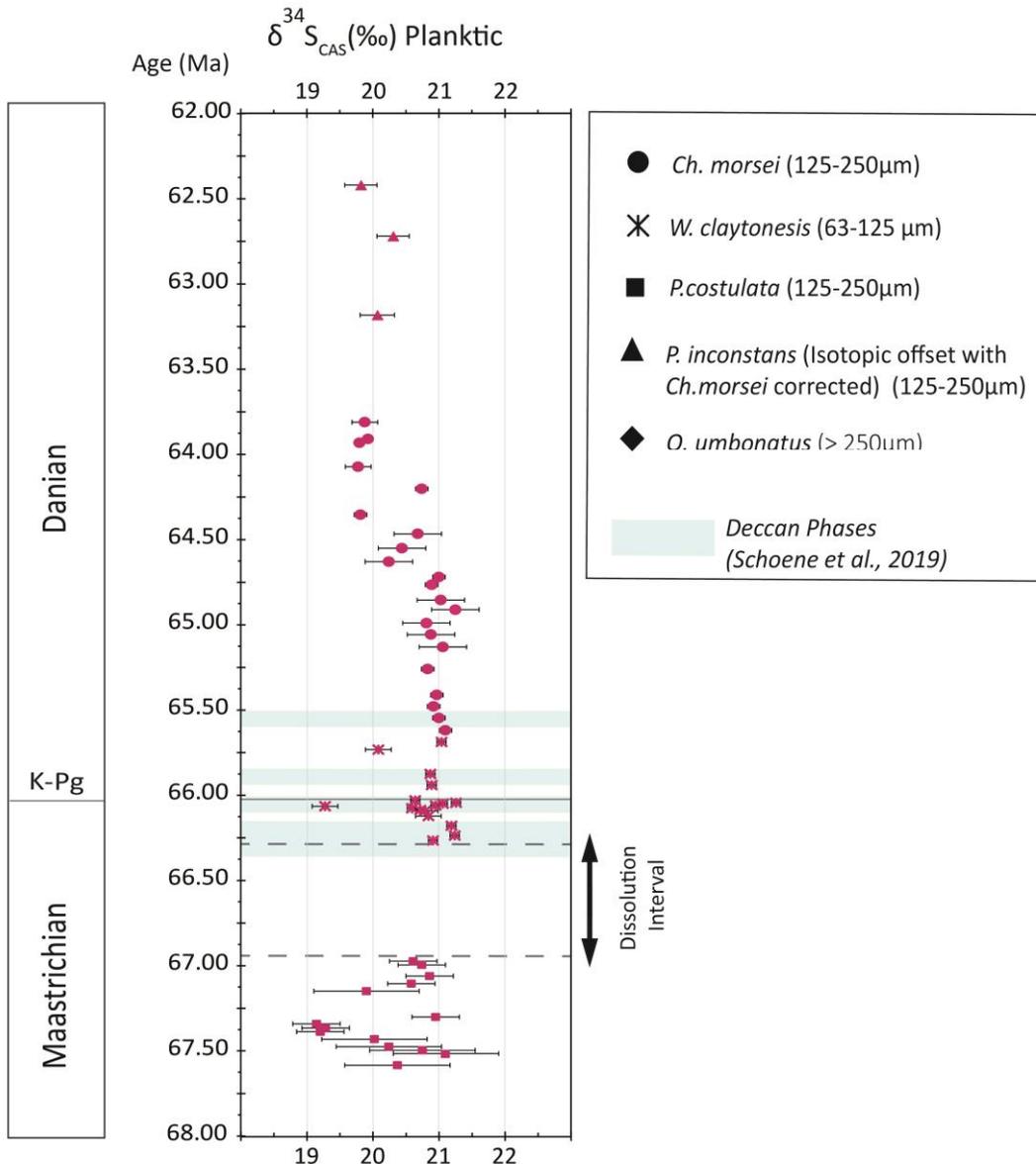


Figure 72 : Variation du $\delta^{34}\text{S}$ planctonique en fonction de l'âge (Ma) Les différentes espèces de foraminifères sont représentées par les différents symboles. Les barres d'erreur sont en 1 SD.

IV.4.3.2. Pas d'anoxie à la limite K-Pg et à la base du Danian ? Désaccords avec les enregistrements existants.

Des auteurs, dont Kaiho et al, (1999) et Kajiwara and Kaiho, (1992), ont suggéré que l'océan aurait pu être anoxique au niveau de la limite K-Pg et immédiatement après (Figure 73). Un potentiel développement des conditions anoxiques a été documenté à travers des enregistrements du $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ et $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfide}}$ respectivement au niveau des deux coupes marines :

Caravaca en Espagne (Kaiho et al., 1999) et Kawaruppu au Japon (Kajiwara and Kaiho, 1992). Ces enregistrements documentent une excursion positive des valeurs du $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ et $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfide}}$. Une telle excursion positive a été interprétée comme le reflet du développement de conditions anoxique à la suite de l'impact de Chicxulub. Comme réinterpréter par Witts et al., 2018, le développement des conditions anoxiques observé par ces deux études semblent confiner à un court intervalle à la base du Paléocène (25 à 40 kyr) ce qui peut correspondre à la biozone P₀. Ces données peuvent être soutenues par celles issues de la coupe d'Agost, (Martinez-Ruiz et al., 1999; Ruíz et al., 1992) qui suggèrent une forte diminution de l'oxygénation (anoxie / hypoxie) au niveau de la couche d'argile noire caractéristique de la limite K-Pg. Dans le même intervalle, Alegret et Thomas (2005) documentent néanmoins une raréfaction et une baisse de la diversité des foraminifères benthiques, mais pas une disparition totale, ce qui s'oppose à l'idée d'une anoxie totale.

Il est envisageable que l'enregistrement de Kaiho et al. (1998) représente des variations des conditions redox plutôt à l'échelle locale ou que celles-ci soient trop rapides pour être observées dans nos enregistrements (ou celui de la barytine) car la zone concernée, à savoir la biozone P₀, n'était pas disponible pour analyse dans notre étude. Mais il apparaît difficile d'envisager une perturbation aussi rapide en $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$ que celle proposée par ces auteurs sans un événement d'anoxie majeur et/ou un pic massif d'enfouissement de pyrite qui impacterait d'autres traceurs ou serait révélé par les études (micro)paléontologiques.

Par ailleurs, l'enregistrement des bivalves de l'île de Seymour (Witts et al., 2018) suggère le développement d'un épisode d'anoxie océanique durant la période suivant immédiatement l'évènement d'extinction de masse à la K-Pg (i.e. en dehors de la zone P₀, Figure 73) dans la partie basale du Danien suite à l'impact de Chicxulub. Force est de constater que si un tel développement de conditions anoxiques a eu lieu, il n'a pas eu d'influence sur le $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$ global tel qu'enregistrée par la barytine ou les foraminifères planctoniques. Cela est d'autant plus surprenant que ces enregistrements sont les plus susceptibles de représenter le signal primaire de l'océan global. Ce constat pourrait suggérer que les données de Witts et al. (2018) indiquent soit des perturbations locales, soit un signal perturbé par la diagenèse.

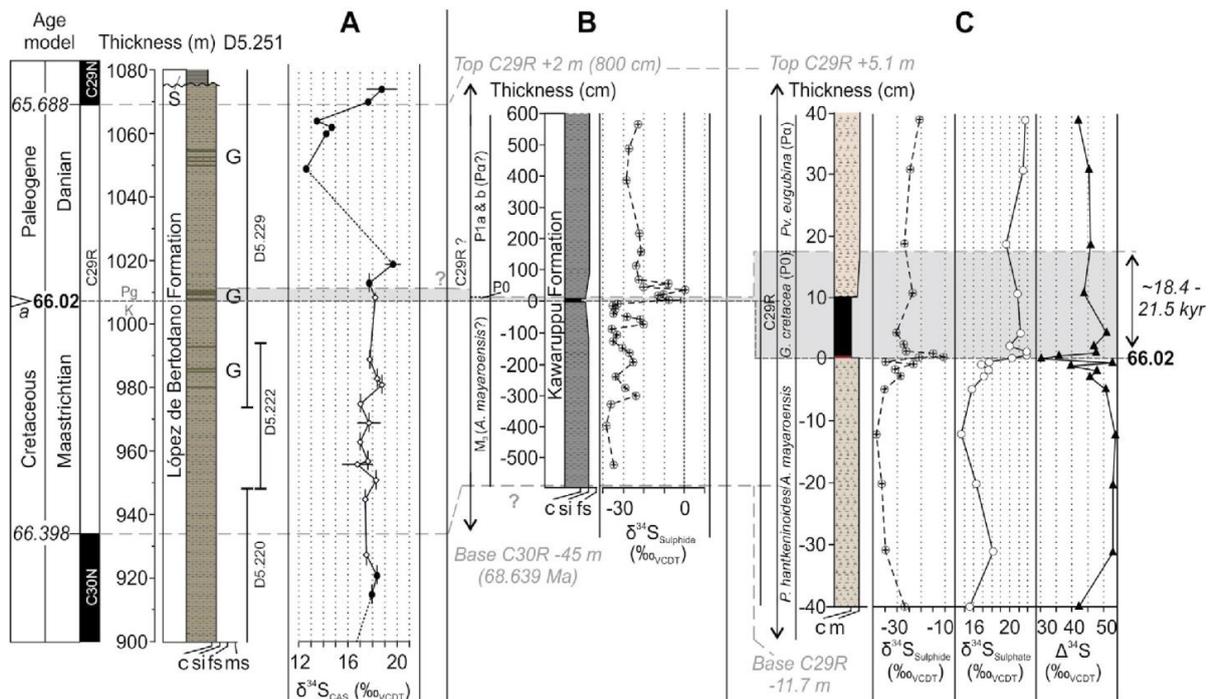


Figure 73 : Corrélation de différentes données existant pour les isotopes du soufre à haute résolution à travers la transition K-Pg. **(A)** Witts et al. (2018) ; **(B)** Kajiwara et Kaiho, (1992) ; **(C)** Kaiho et al., (1999) (d'après Witts et al., 2018).

Les nouvelles données de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ planctonique générées durant cette étude soutiennent plutôt l'idée que l'extinction de masse à travers la transition K-Pg n'est pas associée à une expansion globale de conditions anoxiques ou une perturbation globale du cycle du soufre, contrairement aux différents événements d'extinction de masse du Phanérozoïque, où il existe des preuves multiples du développement de conditions anoxiques associées aux perturbations du cycle du carbone (ex. Bond and Grasby, 2017). Cette conclusion est en accord avec les observations micropaléontologiques qui ne montrent pas d'extinction de masse des foraminifères benthiques (ex.. Alegret and Thomas, 2007).

IV.4.3.3. Évolution du cycle de soufre océanique au passage Mésozoïque-Cénozoïque

Sur le long-terme, en le rattachant aux tendances des enregistrements précédents (Paytan et al., 2004, 1998; Rennie and Turchyn, 2014), ce nouvel enregistrement du $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ montre une baisse de 1,5 ‰ sur 2 Ma autour de 65 Ma, soit après la limite K-Pg. Ce point d'inflexion était localisé

de manière imprécise dans l'enregistrement de la barytine en raison de la faible résolution autour de la transition K-Pg par rapport à l'enregistrement $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ de cette étude. La compilation $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ de cette étude ainsi que les données $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ du Cénozoïque et les données $\delta^{34}\text{S}_{\text{barytine}}$ aident à avoir une image plus claire des changements du cycle du soufre océanique à l'échelle globale à travers le cénozoïque. La comparaison de l'ensemble de ces enregistrements $\delta^{34}\text{S}$ avec les données de $\delta^{13}\text{C}_{\text{Carb}}$ des foraminifères benthiques (Figure 71 Cramer et al., 2009; Westerhold et al., 2020) au cours du Cénozoïque permettent d'observer une tendance générale à la baisse du $\delta^{34}\text{S}$ océanique et du $\delta^{13}\text{C}_{\text{Carb}}$ entre 65 et 55 Ma sur laquelle se propage l'excursion maximale positive du $\delta^{13}\text{C}_{\text{Carb}}$ du Cénozoïque, le «Positive-Carbon Isotope maximum» autour de 56 Ma.

La comparaison des enregistrements des isotopes du soufre et du carbone océanique permet de confirmer un couplage partiel entre ces deux cycles. Un couplage a lieu sur le long-terme si l'on fait abstraction du «Positive-Carbon Isotope maximum». En effet, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ sont plus basses à la fin de cette excursion qu'au début, soulignant la transition entre les valeurs moyennes de la fin du Mésozoïque et du début du Cénozoïque. Une interprétation simple de la différence de ce niveau moyen serait une baisse de la quantité relative de matière organique enfouie, et donc du $\delta^{13}\text{C}$ océanique. Cette diminution de l'enfouissement de matière organique entraînerait une réduction de l'enfouissement de la pyrite. Cette dernière pourrait entraîner une baisse du $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$ (ex. Kurtz et al., 2003; Paytan, 2004, 1998; Rennie et al., 2018) sur la même période (de 67 à 55 Ma). Ainsi, le «Positive carbon isotope maximum» traduirait un découplage entre le cycle du S et du C autour du 56 Ma. Il peut résulter de la perturbation du cycle du carbone terrestre via l'augmentation de l'enfouissement du C_{org} terrestre (Figure 66) sans modification du cycle du soufre marin (donc sans enfouissement de pyrite dans les sédiments marins ; Kurtz et al., 2003). La principale hypothèse évoquée pour expliquer un tel découplage est que le pic positif du $\delta^{13}\text{C}$ marin au Paléocène reflète une accumulation accrue de carbone organique terrestre dans des marécages terrestres pauvres en sulfate du Paléocène (Kurtz et al., 2003).

Nos données permettent donc de confirmer les tendances à long terme du cycle du soufre et du cycle du carbone afin d'avoir plus de confiance dans l'interprétation des perturbations du cycle du soufre à travers la transition Mésozoïque - Cénozoïque. Leur résolution améliorée par rapport à la barytine soutient l'idée de l'absence d'une réponse majeure du cycle global du soufre à la crise de la limite K-Pg. Néanmoins, il demeure nécessaire d'expliquer pourquoi les autres enregistrements dérivent des valeurs proposées pour l'océan global, notamment pour les

foraminifères benthiques, et d'étudier si ces enregistrements peuvent fournir des informations sur des perturbations locales du cycle du soufre.

IV.4.4. Origine de la différence entre le $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ des foraminifères planctoniques et benthiques

IV.4.4.1. Couplage benthique-planctonique : intérêt et origine de la différence $\Delta^{34}\text{S}$

Une grande nouveauté de ce jeu de données est l'analyse conjointe de foraminifères planctoniques et foraminifères benthiques provenant du même niveau stratigraphique. Pour tirer le maximum de ce jeu de données, nous calculons $\Delta^{34}\text{S}$, la différence entre la composition isotopique du soufre des foraminifères benthiques et planctoniques. Une observation étonnante dans l'évolution de la différence entre le signal mesuré par les foraminifères planctoniques et celui mesuré par les benthiques est sa diminution autour de la limite K-Pg sur les 1,2 Ma (Figure 74) suivant l'évènement d'extinction de masse.

Avant d'essayer de comprendre ce signal, il faut comprendre pourquoi foraminifères benthiques et planctoniques n'ont pas les mêmes valeurs de $\delta^{34}\text{S}$. Pour un niveau stratigraphique donné, les foraminifères benthiques ont des compositions isotopiques en soufre plus variables et généralement plus lourdes que celles des planctoniques. L'écart isotopique de 3 à 4 ‰ entre les deux signaux benthique et planctonique est plus important que ce qui est documenté à ce jour comme écart lié au effets vitaux entre les différentes espèces de foraminifères (Paris et al., 2014; Rennie et al., 2018; Toyama et al., 2020; Thaler et al., *subm*). Cette différence ne s'explique donc pas par des effets vitaux.

Si l'on accepte que le $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ planctonique reflète la composition de l'océan, il faut comprendre pourquoi ce n'est pas le cas des tests benthiques, alors même que les indicateurs fréquemment utilisés pour évaluer le niveau d'influence de la diagenèse n'indiquent pas une forte modification des signaux géochimiques des foraminifères étudiés.

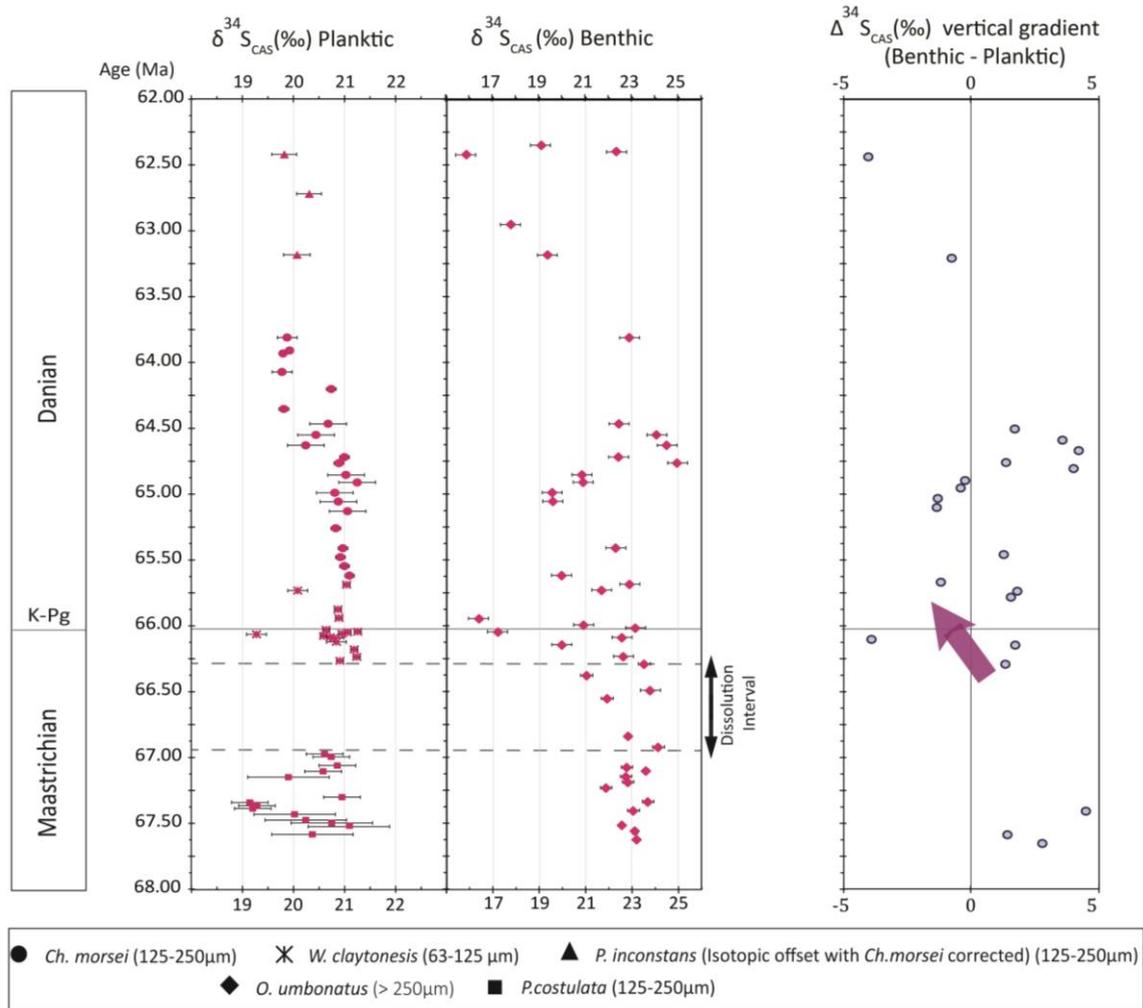


Figure 74 : Évolution de $\Delta^{34}\text{S}$, la différence de composition isotopique du soufre entre foraminifères benthiques et planctoniques en fonction de l'âge (Ma).

a- Une possible stratification océanique en isotopes du soufre ?

Une première possibilité est que les foraminifères benthiques, comme les planctoniques, reflètent la valeur de l'eau de mer dans laquelle ils ont vécu, les masses d'eau de surface pour les planctoniques et les masses d'eau du fond pour les benthiques. Cette hypothèse impliquerait que les eaux de surface et les eaux de fond n'ont pas la même composition isotopique du soufre, de manière comparable aux isotopes du carbone du DIC.

L'existence d'un gradient isotopique du soufre entre les eaux profondes et les eaux de surface pourrait indiquer le développement d'un océan stratifié avec des eaux de fond anoxiques ou fortement influencées par la RMS, formées au moins à la base du Maastrichtien et ayant persisté jusqu'à la base du Danien. Un tel gradient n'existe nulle part dans l'océan ouvert

moderne, où la composition isotopique du soufre est remarquablement homogène, à 21‰, même en profondeur (Figure 57 ; Paris et al., 2013). Certains environnements très isolés et très particuliers comme la mer Noire peuvent être caractérisés par des valeurs légèrement plus basses (entre 18 et 20 ‰ pour des teneurs en sulfate de l'ordre de 18 mmol/L ; Sweeney and Kaplan, 1980). Le bassin de Cariaco, plus ouvert sur l'océan mondial, mais également caractérisé par l'occurrence de RMS dans la colonne d'eau a des valeurs de $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$ potentiellement très légèrement plus faibles, comprises entre 20,4 et 21 ‰ (Fry et al., 1991) elles-ci, interprétées comme le reflet la réoxydation du soufre réduit, mais pas comme le fait de la distillation isotopique associée à la RMS. La seule période de changement isotopique rapide (+1‰ pendant moins de 200 ka) documentée par la barytine pour le Cénozoïque concerne le PETM (Yao et al., 2018), et même dans ce cas, le signal de l'océan est supposé homogène.

De plus, l'hypothèse d'une anoxie durable est à exclure, car la présence d'espèces de l'épifaune comme *Oridorsalis umbonatus*, le foraminifère benthique sélectionné dans cette étude, présuppose des conditions à l'interface eau-sédiment qui ne sont pas anoxiques (Murray 2009). Par ailleurs, la présence de bioturbations dans la transition Crétacé-Paléogène du site 1209 et de sédiments de couleur rougeâtre à la base du Danien exclut des conditions anoxiques (Figure 75).

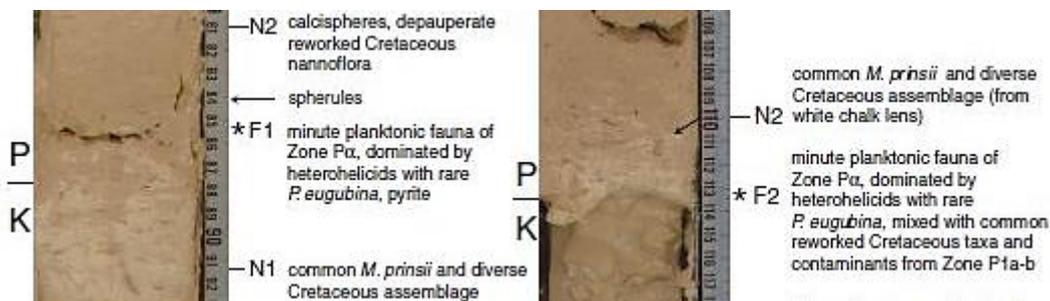


Figure 75 : La limite K-Pg telle qu'observée dans les forages 1209 A et C à Shatsky Rise.

Pour que l'océan puisse être hétérogène isotopiquement (Figure 77 A) une possibilité serait des teneurs en sulfate beaucoup plus faibles que les 28 mmol/L de l'océan actuel. Les estimations de la taille du réservoir de sulfate océanique durant la fin du Crétacé suggèrent des concentrations entre 2 et 18 mmol (Berner, 2004; Horita et al., 2002; Paytan et al., 2020b; Witts et al., 2018; Wortmann and Chernytsky, 2007; Wortmann and Paytan, 2012). Si ces estimations sont plus faibles que pour l'océan actuel, elles restent élevées et suggèrent que le temps de résidence du sulfate océanique était au minimum de l'ordre du million d'années. Une stratification des

isotopes du soufre dans l'océan nécessiterait probablement que les concentrations océaniques en sulfate soient donc encore plus faibles, pour que le temps de résidence des sulfates océaniques soit plus court que le temps de mélange océanique, ou alors que la circulation océanique soit considérablement ralentie. Même si un ralentissement de la circulation mondiale est possible, aucune stratification durable n'est documentée (ex. Henehan et al., 2019).

Même s'il est intéressant de noter que $\Delta^{34}\text{S}$ devient nul alors que le gradient du $\delta^{13}\text{C}$ disparaît (Figure 77), en l'absence d'éléments nous permettant de soutenir davantage cette hypothèse qui semble aller à l'encontre de la compréhension actuelle du cycle du soufre, nous ne la considérons pas davantage.

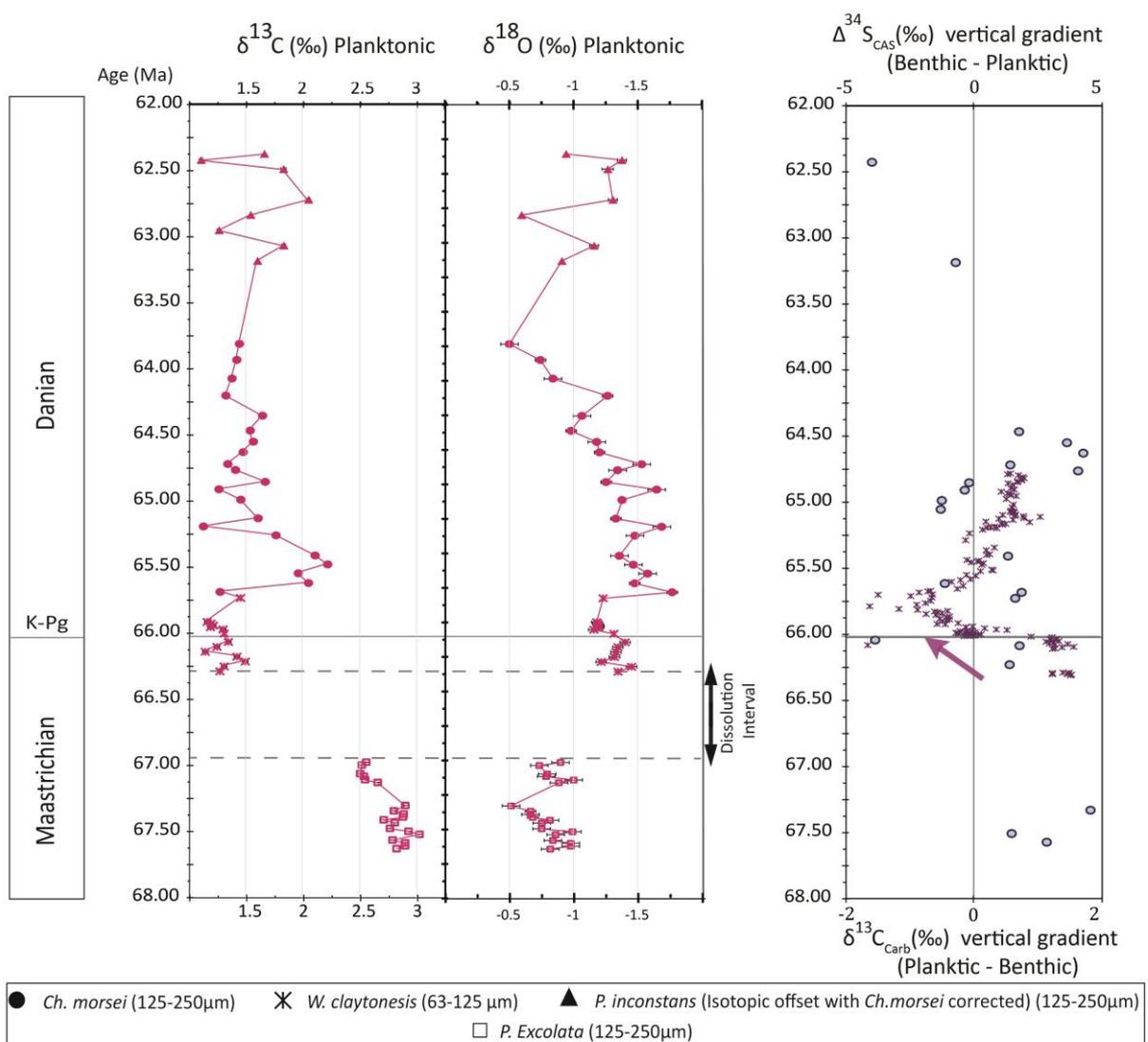


Figure 76 : Variation du gradient vertical $\delta^{34}\text{S}$ par comparaison à la variation du gradient $\delta^{13}\text{C}$ global (y compris le Pacifique équatorial) à travers la limite K-Pg (Hull et al., 2020) en fonction de l'âge (Ma).

b- Un signal benthique primaire marqué par l'influence des eaux interstitielles ?

Une autre manière d'interpréter le signal benthique est que ce signal reflète plutôt le mode de vie des foraminifères benthiques, à l'interface eau-sédiment (Figure 77 B). L'espèce benthique sélectionnée *Oridorsalis umbonatus* est épifaunique et habite les deux premiers centimètres de la colonne sédimentaire (Murray 2009). Cette espèce est donc censée enregistrer la composition de l'eau de mer à l'interface eau-sédiment. Dans un environnement marin sub-anoxique ou anoxique, la propagation des conditions anoxiques vers le sommet de la colonne sédimentaire pourrait entraîner la quasi-coïncidence de la limite redox avec l'interface eau-sédiment. Alternativement, une RMS très marquée ainsi qu'un faible taux d'échange entre eau de mer et sédiments pourrait générer les conditions d'un gradient isotopique rapide entre les eaux de fond et le sommet de la colonne sédimentaire.

Dans chacun de ces cas, l'impact de la RMS sur la composition isotopique des fluides à l'interface eau/sédiment et donc sur la composition isotopique des foraminifères benthiques devient plus important. L'anticorrélation observée entre les [CAS] et le $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ des foraminifères benthiques pourrait donc être due à une évolution progressive du fluide interstitiel à l'interface eau-sédiment, en réponse à un mélange plus ou moins marqué entre l'eau de mer, dont le soufre du sulfate présente une composition isotopique caractéristique de la transition K-Pg, et un pôle isotopiquement interstitiel enrichi en ^{34}S par la RMS.

Pour que cette hypothèse fonctionne, il est nécessaire que les foraminifères benthiques vivent dans une zone où l'oxygène doit donc être présent, mais dont le sulfate voit sa signature isotopique influencée par la RMS. Un tel saut isotopique existe aujourd'hui, mais plutôt dans des environnements peu profonds comme la mer Baltique (Jorgensen, 2021). Dans l'océan moderne, loin des côtes, l'interface eau-sédiment présente plutôt une valeur de $\delta^{34}\text{S}$ identique à la valeur de l'eau de mer de l'océan global (ex. Böttcher et al., 2004.; Rennie and Turchyn, 2014).

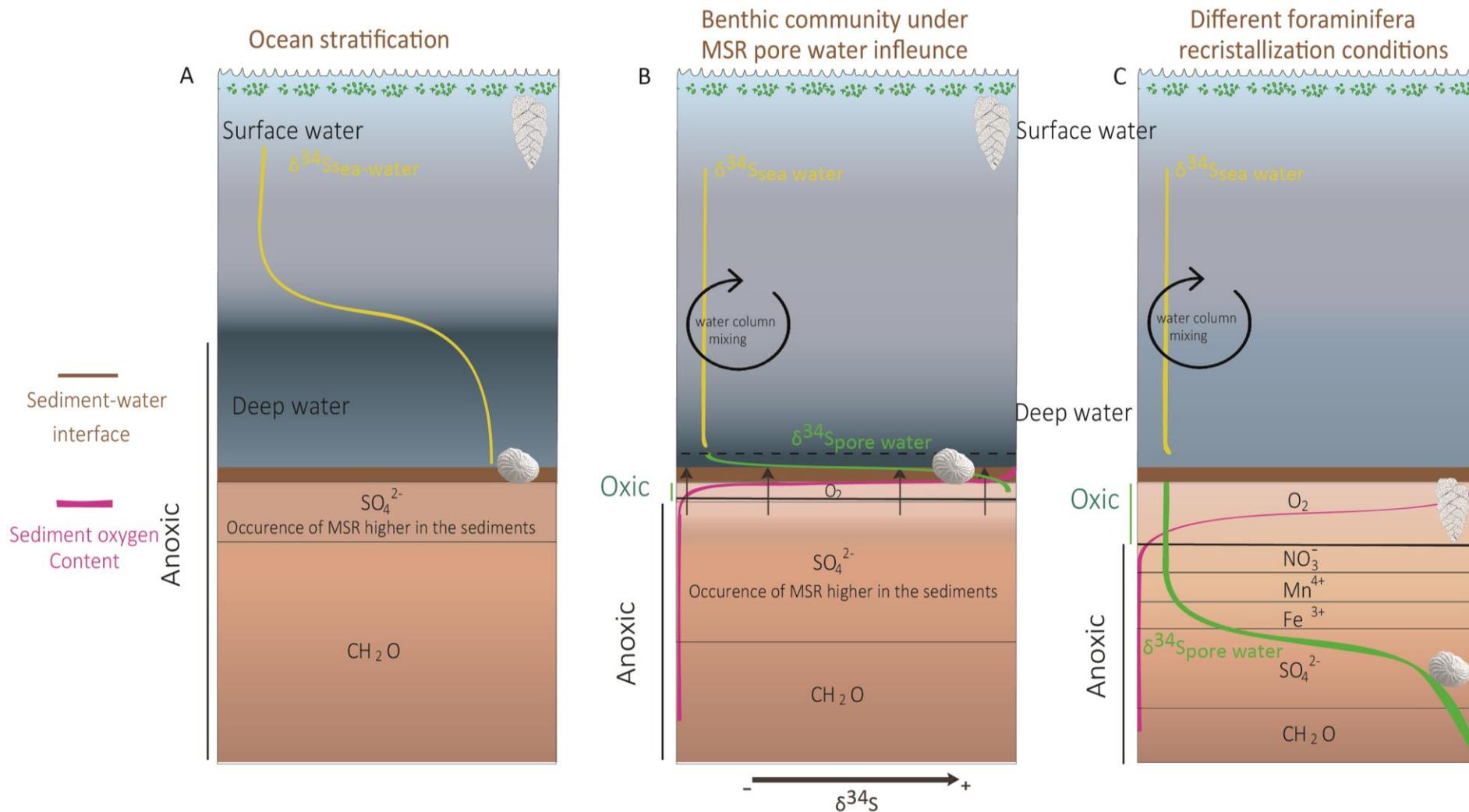


Figure 77 : Illustration des différentes hypothèses émises pour expliquer la différence observée ente le signal $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ planctonique et benthique.

c- Différence de l'empreinte diagénétique entre les foraminifères benthiques et planctoniques ?

Une dernière hypothèse pour expliquer la différence de composition entre foraminifères benthiques et planctoniques est que celle-ci résulte d'une différence entre le moment où chaque type de foraminifère est affecté par les processus de recristallisation et/ou de rééquilibrage chimique (Figure 77 C). En supposant que les différents types de foraminifères puissent être affectés par des taux de recristallisation différente, celle-ci peut intervenir plus ou moins proche de la localisation spatiale de la RMS, comme décrit pour les sédiments carbonatés par (Rennie and Turchyn, 2014). Une telle variation est dans tous les cas à l'œuvre dans certains contextes sédimentaires puisqu'une hétérogénéité de la réponse à la diagenèse a déjà été documentée (Present et al., 2015).

Il est ainsi possible que le signal benthique soit porteur d'un signal diagénétique reflétant une coïncidence spatiale entre recristallisations et RMS. En effet, par comparaison avec les carbonates primaires qui ont tendance à être caractérisés par des concentrations en CAS élevés (environ 1000 ppm de sulfate (w/w) (Lyons et al., 2004 ; Gellatly et Lyons, 2005), les carbonates formés sous l'influence de la RMS sont caractérisés par une augmentation progressive du $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ et une diminution de la concentration des CAS (Fike et al., 2006; Gill et al., 2008; Loyd et al., 2012; Wotte et al., 2012). Les faibles concentrations en CAS des foraminifères benthiques (entre 400 et 1200 ppm, mais généralement inférieure à 800 ppm) par comparaison aux foraminifères planctoniques (entre 600 et 1300 ppm) ainsi que l'anticorrélation entre le $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ et les concentrations des CAS plus importantes pour les benthiques ($R^2 = 0,4$) que les planctoniques ($R^2 = 0,04$) semble être en faveur de cette hypothèse.

Néanmoins, cette hypothèse n'est pas en accord avec les données obtenues pour le rapport Mn/Ca. Elle n'est pas non intuitive, les foraminifères benthiques étant plus robustes et potentiellement plus résistants à la diagenèse que les planctoniques (Kucera, 2007). Enfin, elle implique que les foraminifères benthiques acquièrent leur valeur de $\delta^{34}\text{S}$ plus tardivement que les foraminifères planctoniques.

d- Bilan

Dans les deux dernières hypothèses (paragraphe b ou c ; Figure 77 B et C), la signature en $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ des foraminifères benthiques ne reflèterait donc pas directement la composition

isotopique des eaux de fond océanique. Que ce signal soit primaire ou diagénétique, le $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ benthique refléterait plutôt une influence plus forte de l'eau interstitielle, elle-même marquée par des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ modifiées par la RMS et/ou l'oxydation de la matière organique. Si cette différence est d'origine diagénétique (scénario c), la réaction des deux groupes de foraminifères n'est pas synchrone et l'acquisition des signaux isotopiques en soufre non plus. En faisant alors l'hypothèse que la modification éventuelle du signal benthique n'ait pas lieu trop longtemps après la sédimentation dans ce dernier cas, nous interprétons le signal benthique comme un marqueur de la position de la RMS au sein de la colonne sédimentaire, en nous basant sur les hypothèses b ou c. Le signal benthique va donc nous permettre par la suite d'explorer les changements de la chimie redox locale au niveau du Pacifique central et leurs liens avec l'extinction de masse à la transition K-Pg.

IV.4.4.2. Changement local du cycle du soufre océanique en lien avec l'extinction en masse du plancton calcaire et l'effondrement de la pompe biologique et son rétablissement au cours du Danien

Durant les 1,2 Ma qui suivent l'évènement d'extinction de masse de la K-Pg, les données des isotopes du soufre des foraminifères planctoniques et benthiques à travers la limite K-Pg, montrent un effondrement du gradient isotopique du soufre entre les eaux de surface et les eaux profondes. Cette diminution du gradient au niveau du Pacifique équatorial, qui s'explique par une baisse du $\delta^{34}\text{S}_{\text{Carb}}$ benthique, pourrait être expliquée par une réduction de l'influence de la RMS sur la composition isotopique du soufre des foraminifères benthiques à la suite des changements de la position de la limite redox dans la colonne sédimentaire au niveau de ce site.

a- Baisse de l'export de matière organique à la limite K-Pg

Les cycles océaniques du carbone et du soufre sont intimement liés. Or, l'extinction de masse à la K-Pg a conduit à des changements dans le cycle mondial du carbone illustré par l'inversion, voire la suppression du gradient $\delta^{13}\text{C}$ entre l'océan de surface et l'océan profond à la base du Paléogène (ex. Hsu et al., 1982 ; D'Hondt, 2005 ; Figure 76) dans de nombreuses localisations, y compris au niveau du Pacifique Central. Cette disparition du gradient a été initialement interprétée comme une perturbation globale de l'export de la matière organique vers le fond marin, à la suite d'une perte quasi-totale de la productivité primaire de surface après la limite K-

Pg (le modèle du *Strangelove ocean* ; ex. Hsu et al., 1982). Plus tard, ce modèle radical a été atténué par le modèle du «*Living Ocean*». Celui-ci propose que la productivité primaire marine dans de nombreux sites, y compris du Pacifique équatorial, n'a pas totalement cessé. La disparition du gradient de $\delta^{13}\text{C}$ proviendrait plutôt d'une réduction globale du flux d'export de la matière organique vers le fond marin en raison d'un écosystème considérablement modifié par la crise du plancton calcaire (D'Hondt et al., 1996; Adams et al., 2004; Birch et al., 2021; Coxall et al., 2006; D'Hondt, 2005; Henehan et al., 2019) *Strangelove* ou *Living ocean*, ces deux modèles impliquent une perturbation considérable de l'export de matière organique vers l'océan profond. La Figure 76 montre qu'au niveau du site 1209 de Shatsky Rise, les tendances du gradient des isotopes du carbone imitent l'évolution de $\Delta^{34}\text{S}$. Ceci pourrait impliquer un lien à Shatsky Rise entre l'évolution du cycle du carbone et de $\Delta^{34}\text{S}$ à la transition K-Pg.

b- Un approfondissement de la RMS ?

Nous avons suggéré que la signature isotopique des foraminifères benthiques est sensible à la profondeur d'occurrence de la RMS, elle-même dépendante de la teneur en oxygène (et autres oxydants) de la colonne sédimentaire. Or, l'un des principaux contrôles de la profondeur de pénétration de l'oxygène dans les sédiments est l'apport de matière organique (Berner, 1984 dans Paytan et al., 1998). En général, un flux élevé de matière organique vers le fond océanique et/ou une faible teneur en oxygène des eaux de fond entraîne un appauvrissement rapide de l'oxygène dans les sédiments réduisant ainsi l'épaisseur de la couche superficielle oxygène du sédiment. Par conséquent, les profondeurs de répartitions relatives des différents processus anaérobiques évoquées ci-dessus diminuent.

Or, nous avons suggéré que l'évolution du $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ des foraminifères benthiques, et donc la valeur de $\Delta^{34}\text{S}$, reflète l'évolution de la profondeur de la RMS. Lorsque l'interface eau-sédiment devient moins influencée par l'eau interstitielle de la colonne sédimentaire enrichie en ^{34}S , $\Delta^{34}\text{S}$ s'approche de 0. Le $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS-benthique}}$ devient par conséquent plus proche de la valeur de l'eau de mer, traduisant une période caractérisée par un approfondissement de la limite redox dans la colonne sédimentaire.

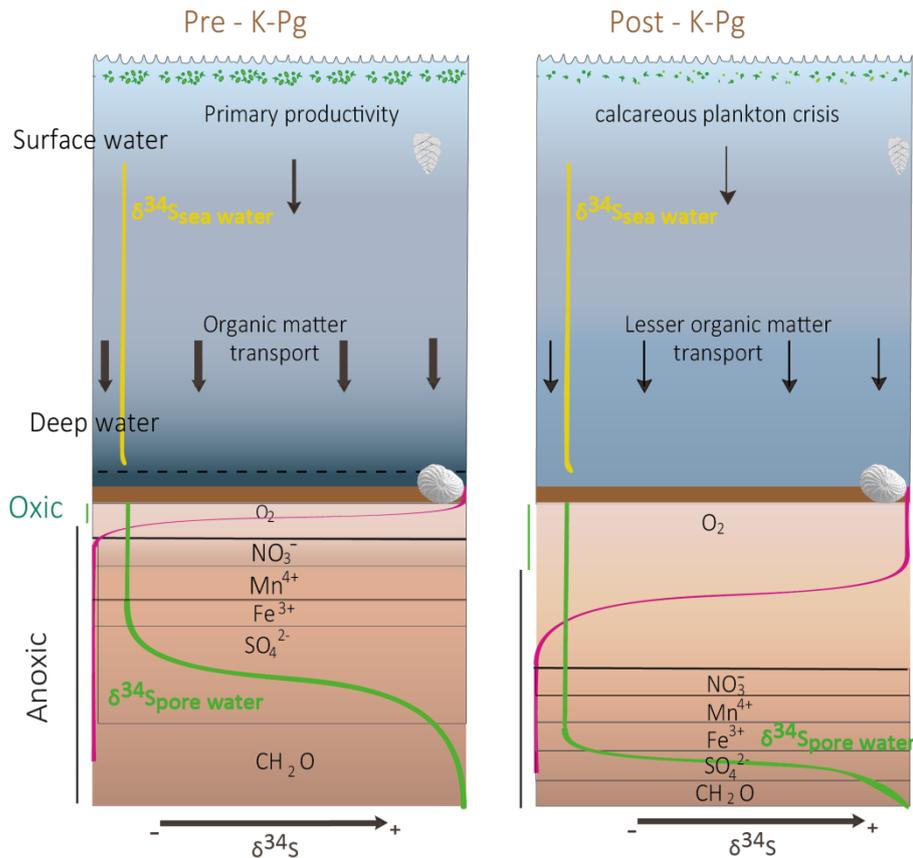


Figure 78 : Illustration des différentes hypothèses de changement des conditions redox locales au niveau du Pacifique équatorial.

Dans ce contexte, puisque le sulfate est abondant dans l'eau de mer, la disponibilité et la nature de C_{org} sont alors l'un des paramètres clés qui contrôlent la présence et le taux de RMS (Bernier and Raiswell, 1983; Jørgensen, 1982; Rennie et al., 2018; Sim et al., 2011; Thamdrup et al., 1994). Or, lors de la transition Crétacé-Paléogène, en raison de l'extinction en masse du plancton calcaire, il y a eu une réduction encore plus drastique du flux de sédimentation pélagique calcaire dans les sites océaniques, qui sont, par conséquent, caractérisés par une forte condensation à la limite K-Pg, voire un hiatus (Alvarez et al. 1980). L'expression sédimentaire de la condensation est le niveau d'argile enrichie en iridium, et la zone P_0 est souvent très condensée ou absente. En plus de la réduction de la diversité, la réduction de la taille du plancton calcaire a réduit l'export de matière organique vers le fond des océans (Birch et al., 2021). Ceci a probablement entraîné une migration en profondeur des étages redox de la colonne sédimentaire, et donc de la RMS. Un tel approfondissement est en accord avec la présence de bioturbation et un changement de couleur rougeâtre des sédiments au niveau de la limite K-Pg à Shatsky Rise (Figure 75), qui traduit un fond océanique bien oxygéné.

L'effondrement de $\Delta^{34}\text{S}$ au début du Paléocène sur environ 1,2 Ma à l'échelle du Pacifique central pourrait donc être le résultat d'une diminution de la production d'export, entraînant une forte diminution de l'enfouissement du carbone organique et une augmentation significative de la profondeur de la limite redox dans la colonne sédimentaire et de l'enfouissement de la pyrite. Cette baisse de l'export de matière organique est vraie en local comme à l'échelle mondiale, comme le suggère l'effondrement du gradient isotopique du carbone à l'issue de l'effondrement de la pompe biologique (Kump, 1991 ; D'Hondt, 2005). Cette baisse d'export de la matière organique est également en accord avec les preuves de baisse du taux de sédimentation au début du Paléogène (Bralower et al., 2002). Ce scénario d'approfondissement de la RMS observé dans les valeurs de $\Delta^{34}\text{S}$, illustré dans la Figure 78, est donc en accord avec une hausse de la teneur en oxygène des fonds océaniques après l'extinction de masse de la K-Pg et à la base du Danien, au moins à Shatsky Rise.

Le retour vers un gradient $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ proche des valeurs enregistrées avant la limite K-Pg se produit à environ 1.2 Ma après la limite. À l'échelle globale, cet intervalle de temps pourrait correspondre à la période de récupération du gradient isotopique du carbone entre l'océan profond et l'océan de surface (ex. D'Hondt, 2005; Birch et al., 2016). En effet, bien que la productivité primaire semble se rétablir rapidement après l'évènement d'extinction de masse à la K-Pg, le rétablissement de l'export de matière organique ne se fait pas avant les 1.7-1.8 Ma suivant la crise (Figure 76, ex. D'Hondt et al. 1996 ; Birch et al., 2016, 2021; Hull and Norris, 2011; Sibert et al., 2014). Cette durée est basée sur l'effondrement du gradient isotopique du carbone entre océan de surface et océan profond. Cependant, le rétablissement biotique, tel que mesuré par les niveaux trophiques, les classes de taille du microplancton et la diversité des foraminifères planctoniques se sont produits bien plus tard (environ 4,3 Ma) que le rétablissement de la pompe biologique marine (environ 1,7 Ma) (Birch et al. 2021).

Dans leur ensemble, ces données suggèrent un lien entre le rétablissement local du cycle du carbone global et/ou une meilleure oxygénation des eaux de fond et le rétablissement du cycle du soufre local au niveau du site IODP 1209 à la base du Danien. Durant ces 1.2 Ma, ce changement du gradient reflète des oscillations des conditions redox en lien avec l'extinction de masse à la K-Pg.

Les données de cette étude suggèrent donc que la baisse de l'export matière organique associée à la crise de la limite K-Pg semble être le mécanisme primaire à l'origine des variations de $\Delta^{34}\text{S}$. L'approfondissement de la RMS qui en résulte persisterait alors environ 1,2 Ma, jusqu'au rétablissement de la pompe biologique et à la restauration de l'export et de l'enfouissement du C_{org} .

IV.4.4.3. De nombreuses perturbations locales ?

Nos conclusions sur les variations de la localisation de la RMS dans la colonne sédimentaire sont dans les grandes lignes en accord avec l'enregistrement $\delta^{34}\text{S}$ des bivalves de l'île de Seymour réalisé par Witts et al, (2018). En effet, les deux enregistrements suggèrent des changements des conditions redox autour de la transition K-Pg suite à la diminution de la RMS et l'enfouissement du C_{org} , bien que l'étendue temporelle de ces perturbations redox par rapport à l'extinction de masse soit très différente entre les deux enregistrements. La période de perturbation du cycle du soufre dure environ 300 kyr pour Witts et al. (2018) contre 1,2 Ma pour notre enregistrement.

Cependant, Witts et collaborateurs font l'hypothèse d'une perturbation globale, alors que nous faisons l'hypothèse inverse. L'absence de perturbations du cycle du soufre mondial tel qu'enregistré par la barytine ou les foraminifères planctoniques soutient plutôt l'hypothèse que les données de Witts et al, (2018) reflètent également des perturbations locales. La différence de durée pourrait s'expliquer par la proximité de l'île de Seymour à des sources locales de C_{org} qui permettraient un rétablissement plus rapide de la RMS.

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté deux nouveaux enregistrements de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ établis à l'aide des échantillons de foraminifères planctoniques et benthiques provenant du Pacifique équatorial. Ces enregistrements fournissent des valeurs différentes entre les foraminifères benthiques et planctoniques dans un même niveau stratigraphique. Les foraminifères planctoniques fournissent des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ comparables aux données de Rennie et al (2018) et ne portent pas d'indication de fortes perturbations diagénétiques. Grâce à l'enregistrement du $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ planctonique, nous proposons un enregistrement des variations du cycle global du soufre océanique le long de la transition Méso-Cénozoïque et donc à travers la limite K-Pg. Cet enregistrement présente des similitudes importantes avec l'enregistrement de barytine malgré une résolution accrue de notre enregistrement autour de la limite K-Pg. Ces données suggèrent une stabilité du cycle du soufre durant la fin du Maastrichtien et à la base du Paléocène. L'enregistrement isotopique des sulfates de l'eau de mer durant cette période ne montre aucune influence directe ou indirecte du volcanisme du Deccan, de l'impact ou de l'évènement d'extinction de masse à la limite K-Pg ou durant l'intervalle de récupération qui s'ensuit. Par ailleurs, les nouvelles données en $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ planctonique soutiennent l'idée que l'extinction de masse à travers la transition K-Pg n'est pas associée à une expansion globale de conditions anoxiques, contrairement aux différents événements d'extinction de masse du Phanérozoïque, où il existe des preuves multiples du développement de conditions anoxiques associées aux perturbations du cycle du carbone. Cependant, il n'est pas exclu que cela soit dû à un problème de lacune d'observation, puisque la limite K/Pg (le niveau d'argile avec l'iridium) n'est pas présente dans le site étudié et que la zone P_0 est très condensée et perturbée par les bioturbations (Premoli Silva et al., 2005).

Les foraminifères benthiques fournissent des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ globalement plus élevées, qui ne peuvent s'interpréter que comme une influence plus forte de la RMS, alors qu'ils ne présentent pas non plus d'indication forte de perturbations diagénétiques. Un tel signal pourrait représenter une différence de $\delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$ entre les océans profonds et de surface, mais une telle différence n'a jamais été documentée et semble délicate à réconcilier avec le temps de résidence du soufre. Nous interprétons alors leur signature isotopique comme le reflet de la profondeur de la RMS dans les sédiments. Durant les 1.2 Ma qui suivent la limite K-Pg, le signal $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ planctonique est relativement stable autour de 21 % par comparaison au signal $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ benthique qui montre une tendance à la baisse pour devenir identiques aux valeurs des

planctoniques. Par conséquent, les perturbations associées à la crise de la limite K-Pg semblent entraîner la suppression de la différence de composition isotopique du soufre entre les foraminifères planctoniques et benthiques, ce qui traduirait un approfondissement de la RMS. Ces perturbations du cycle du soufre semblent donc avoir eu lieu à l'échelle locale au niveau du Pacifique équatorial à la suite de l'effondrement de l'export de matière organique lors de la crise de la K-Pg. Cet effondrement a entraîné la suppression de gradient isotopique du carbone du DIC océanique. La plus faible reminéralisation de matière organique aurait donc atténué ou envoyé la RMS plus en profondeur, réduisant la valeur de $\Delta^{34}\text{S}$.

Ces résultats apporteraient donc pour la première fois une lecture plus fine des perturbations paléoenvironnementales du cycle du soufre en lien avec les perturbations du cycle du carbone.

Références bibliographiques

- Abramovich, S., Almogi-Labin, A., Benjamini, C., 1998. Geology: Decline of the Maastrichtian pelagic ecosystem based on planktic Foraminifera assemblage change; implication for the terminal Cretaceous faunal crisis. 6.
- Abramovich, S., Keller, G., 2003. Planktonic foraminiferal response to the latest Maastrichtian abrupt warm event: a case study from South Atlantic DSDP Site 525A. *Marine Micropaleontology* 48, 225–249. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(03\)00021-5](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(03)00021-5)
- Adams, D.D., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., 2010. Volcanic triggering of a biogeochemical cascade during Oceanic Anoxic Event 2. *Nature Geosci* 3, 201–204. <https://doi.org/10.1038/ngeo743>
- Adams, J.B., Mann, M.E., D'Hondt, S., 2004. The Cretaceous-Tertiary extinction: Modeling carbon flux and ecological response: K-T CARBON FLUX AND ECOLOGICAL RESPONSE. *Paleoceanography* 19, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2002PA000849>
- Ahm, A.-S.C., Bjerrum, C.J., Blättler, C.L., Swart, P.K., Higgins, J.A., 2018. Quantifying early marine diagenesis in shallow-water carbonate sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 236, 140–159. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.02.042>
- Albalat, E., Telouk, P., Balter, V., Fujii, T., Bondanese, V.P., Plissonnier, M.-L., Vlaeminck-Guillem, V., Baccheta, J., Thiam, N., Miossec, P., Zoulim, F., Puisieux, A., Albarède, F., 2016. Sulfur isotope analysis by MC-ICP-MS and application to small medical samples. *J. Anal. At. Spectrom.* 31, 1002–1011. <https://doi.org/10.1039/C5JA00489F>
- Albarède, F., Albalat, E., Télouk, P., 2015. Instrumental isotope fractionation in multiple-collector icp-ms. *J. Anal. At. Spectrom.* 30, 1736–1742. <https://doi.org/10.1039/C5JA00188A>
- Albarède, F., Telouk, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agranier, A., Nelson, B., 2004. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2725–2744. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.024>
- Alegret, L., Arreguín-Rodríguez, G.J., Trasviña-Moreno, C.A., Thomas, E., 2021. Turnover and stability in the deep sea: Benthic foraminifera as tracers of Paleogene global change. *Global and Planetary Change* 196, 103372. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103372>
- Alegret, L., Thomas, E., 2009. Food supply to the seafloor in the Pacific Ocean after the Cretaceous/Paleogene boundary event. *Marine Micropaleontology* 73, 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2009.07.005>
- Alegret, L., Thomas, E., 2007. Deep-Sea environments across the Cretaceous/Paleogene boundary in the eastern South Atlantic Ocean (ODP Leg 208, Walvis Ridge). *Marine Micropaleontology* 64, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2006.12.003>
- Alegret, L., Thomas, E., 2005. Cretaceous/Paleogene boundary bathyal paleo-environments in the central North Pacific (DSDP Site 465), the Northwestern Atlantic (ODP Site 1049), the Gulf of Mexico and the Tethys: The benthic foraminiferal record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 224, 53–82. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.03.031>
- Alegret, L., Thomas, E., 2004. Benthic foraminifera and environmental turnover across the Cretaceous/Paleogene boundary at Blake Nose (ODP Hole 1049C, Northwestern Atlantic). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 208, 59–83. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2004.02.028>
- Alegret, L., Thomas, E., Lohmann, K.C., 2012. End-Cretaceous marine mass extinction not caused by productivity collapse. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 728–732. <https://doi.org/10.1073/pnas.1110601109>

- Algeo, T.J., Luo, G.M., Song, H.Y., Lyons, T.W., Canfield, D.E., 2015. Reconstruction of secular variation in seawater sulfate concentrations. *Biogeosciences* 12, 2131–2151. <https://doi.org/10.5194/bg-12-2131-2015>
- AlKhatib, M., Eisenhauer, A., 2017a. Calcium and strontium isotope fractionation in aqueous solutions as a function of temperature and reaction rate; I. Calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 209, 296–319. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.035>
- AlKhatib, M., Eisenhauer, A., 2017b. Calcium and strontium isotope fractionation during precipitation from aqueous solutions as a function of temperature and reaction rate; II. Aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 209, 320–342. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.012>
- Alvarez, L.W., Alvarez, W., Asaro, F., Michel, H.V., 1980. Extraterrestrial Cause for the Cretaceous-Tertiary Extinction. *Science* 208, 1095–1108. <https://doi.org/10.1126/science.208.4448.1095>
- Amini, M., Eisenhauer, A., Böhm, F., Fietzke, J., Bach, W., Garbe-Schönberg, D., Rosner, M., Bock, B., Lackschewitz, K.S., Hauff, F., 2008. Calcium isotope ($\delta^{44}\text{Ca}$) fractionation along hydrothermal pathways, Logatchev field (Mid-Atlantic Ridge, 14°45'N). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4107–4122. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.055>
- Anagnostou, E., John, E.H., Edgar, K.M., Foster, G.L., Ridgwell, A., Inglis, G.N., Pancost, R.D., Lunt, D.J., Pearson, P.N., 2016. Changing atmospheric CO₂ concentration was the primary driver of early Cenozoic climate. *Nature* 533, 380–384. <https://doi.org/10.1038/nature17423>
- Arenillas, I., Arz, J., Molina, E., 2004. A new high-resolution planktic foraminiferal zonation and subzonation for the lower Danian. *Lethaia* 37, 79–95. <https://doi.org/10.1080/00241160310005097>
- Arenillas, I., Arz, J.A., Gilabert, V., 2017. Revalidation of the genus *Chiloguembelitra* Hofker: Implications for the evolution of early Danian planktonic foraminifera. *Journal of African Earth Sciences* 134, 435–456. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2017.07.011>
- Arenillas, I., Arz, J.A., Grajales-Nishimura, J.M., Meléndez, A., Rojas-Consuegra, R., 2016. The Chicxulub impact is synchronous with the planktonic foraminifera mass extinction at the Cretaceous/Paleogene boundary: new evidence from the Moncada section, Cuba. *Geologica Acta* 17.
- Armstrong, R.A., Lee, C., Hedges, J.I., Honjo, S., Wakeham, S.G., 2001. A new, mechanistic model for organic carbon fluxes in the ocean based on the quantitative association of POC with ballast minerals. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 49, 219–236. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(01\)00101-1](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00101-1)
- Artemieva, N., Morgan, J., Expedition 364 party, 2017. Quantifying the Release of Climate-Active Gases by Large Meteorite Impacts With a Case Study of Chicxulub. *Geophysical Research Letters* 44, 10,180–10,188. <https://doi.org/10.1002/2017GL074879>
- Ault, W.U., Kulp, J.L., 1959. Isotopic geochemistry of sulphur. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 16, 201–235. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(59\)90112-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(59)90112-7)
- Baker, P.A., Gieskes, J.M., Elderfield, H., 1982. Diagenesis of Carbonates in Deep-Sea Sediments--Evidence From SR/CA Ratios and Interstitial Dissolved SR²⁺ Data 12.
- Balan, E., Auffer, J., Pouillé, S., Dabos, M., Blanchard, M., Lazzeri, M., Rollion-Bard, C., Blamart, D., 2017. Infrared spectroscopic study of sulfate-bearing calcite from deep-sea bamboo coral. *ejm* 29, 397–408. <https://doi.org/10.1127/ejm/2017/0029-2611>
- Balan, E., Blanchard, M., Pinilla, C., Lazzeri, M., 2014. First-principles modeling of sulfate incorporation and ³⁴S/³²S isotopic fractionation in different calcium carbonates. *Chemical Geology* 374–375, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.03.004>
- Banner, J.L., Hanson, G.N., 1990. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 3123–3137. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90128-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90128-8)

- Barkan, Y., Paris, G., Webb, S.M., Adkins, J.F., Halevy, I., 2020. Sulfur isotope fractionation between aqueous and carbonate-associated sulfate in abiotic calcite and aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 280, 317–339. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.03.022>
- Barnet, J.S.K., Littler, K., Kroon, D., Leng, M.J., Westerhold, T., Röhl, U., Zachos, J.C., 2018. A new high-resolution chronology for the late Maastrichtian warming event: Establishing robust temporal links with the onset of Deccan volcanism. *Geology* 46, 147–150. <https://doi.org/10.1130/G39771.1>
- Barrera, E., Keller, G., 1994. Productivity across the Cretaceous/Tertiary boundary in high latitudes. *Geological Society of America Bulletin* 106, 1254–1266. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1994\)106<1254:PATCTB>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1994)106<1254:PATCTB>2.3.CO;2)
- Baruzzini, M.L., 2017. Improved sample utilization in thermal ionization mass spectrometry isotope ratio measurements: refined development of porous ion emitters for nuclear forensic applications (No. LA-UR--17-23757, 1356166). <https://doi.org/10.2172/1356166>
- Batenburg, S.J., Friedrich, O., Moriya, K., Voigt, S., Cournède, C., Blum, P., Bornemann, A., Fiebig, J., Hasegawa, T., Hull, P.M., Norris, R.D., Röhl, U., Sexton, P.F., Westerhold, T., Wilson, P.A., 2018. Late Maastrichtian carbon isotope stratigraphy and cyclostratigraphy of the Newfoundland Margin (Site U1403, IODP Leg 342). *nos* 51, 245–260. <https://doi.org/10.1127/nos/2017/0398>
- Beaudoin, G., Taylor, B.E., Iii, D.R., 1994. Variations in the sulfur isotope composition of troilite from the Cation Diablo iron meteorite.
- Beerling, D.J., Lomax, B.H., Royer, D.L., Upchurch, G.R., Kump, L.R., 2002. An atmospheric pCO₂ reconstruction across the Cretaceous-Tertiary boundary from leaf megafossils. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99, 7836–7840. <https://doi.org/10.1073/pnas.122573099>
- Bentov, S., Erez, J., 2005. Novel observations on biomineralization processes in foraminifera and implications for Mg/Ca ratio in the shells. *Geol* 33, 841. <https://doi.org/10.1130/G21800.1>
- Berner, R.A., 2009. Phanerozoic atmospheric oxygen: New results using the GEOCARBSULF model. *American Journal of Science* 309, 603–606. <https://doi.org/10.2475/07.2009.03>
- Berner, R.A., 2004. A model for calcium, magnesium and sulfate in seawater over Phanerozoic time. *American Journal of Science* 304, 438–453. <https://doi.org/10.2475/ajs.304.5.438>
- Berner, R.A., 1999. A New Look at the Long-term Carbon Cycle. *GSA TODAY*.
- Berner, R.A., 1982. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean; its geochemical and environmental significance. *American Journal of Science* 282, 451–473. <https://doi.org/10.2475/ajs.282.4.451>
- Berner, R.A., Raiswell, R., 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory.
- Birch, H., Schmidt, D.N., Coxall, H.K., Kroon, D., Ridgwell, A., 2021. Ecosystem function after the K/Pg extinction: decoupling of marine carbon pump and diversity. *Proc. R. Soc. B.* 288, 20210863. <https://doi.org/10.1098/rspb.2021.0863>
- Birch, H.S., Coxall, H.K., Pearson, P.N., Kroon, D., Schmidt, D.N., 2016. Partial collapse of the marine carbon pump after the Cretaceous-Paleogene boundary. *Geology* 44, 287–290. <https://doi.org/10.1130/G37581.1>
- Blättler, C.L., Henderson, G.M., Jenkyns, H.C., 2012. Explaining the Phanerozoic Ca isotope history of seawater. *Geology* 40, 843–846. <https://doi.org/10.1130/G33191.1>
- Blättler, C.L., Jenkyns, H.C., Reynard, L.M., Henderson, G.M., 2011. Significant increases in global weathering during Oceanic Anoxic Events 1a and 2 indicated by calcium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 309, 77–88. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.06.029>
- Blättler, C.L., Miller, N.R., Higgins, J.A., 2015. Mg and Ca isotope signatures of authigenic dolomite in siliceous deep-sea sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 419, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.03.006>

- Boersma, A., Silva, I.P., 1989. Atlantic paleogene biserial heterohelical foraminifera and oxygen minima. *Paleoceanography* 4, 271–286. <https://doi.org/10.1029/PA004i003p00271>
- Böhm, F., Gussone, N., Eisenhauer, A., Dullo, W.-C., Reynaud, S., Paytan, A., 2006. Calcium isotope fractionation in modern scleractinian corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4452–4462. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1546>
- Bond, D.P.G., Grasby, S.E., 2017. On the causes of mass extinctions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 478, 3–29. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.11.005>
- Böttcher, M.E., Khim, B.K., Suzuki, A. (Eds.), 2004. MICROBIAL SULFATE REDUCTION IN INTERSTITIAL WATERS FROM SEDIMENTS OF THE SOUTHWEST PACIFIC (SITES 1119–1124): EVIDENCE FROM STABLE SULFUR. *Proceedings of the Ocean Drilling Program* 181. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.181.2004>
- Bottrell, S.H., Newton, R.J., 2006. Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes. *Earth-Science Reviews* 75, 59–83. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.10.004>
- Boudreau, B.P., Middelburg, J.J., Luo, Y., 2018. The role of calcification in carbonate compensation. *Nature Geosci* 11, 894–900. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0259-5>
- Boudreau, B.P., Middelburg, J.J., Sluijs, A., van der Ploeg, R., 2019. Secular variations in the carbonate chemistry of the oceans over the Cenozoic. *Earth and Planetary Science Letters* 512, 194–206. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.02.004>
- Bown, P., 2005. Selective calcareous nannoplankton survivorship at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geology* 33, 653–656. <https://doi.org/10.1130/G21566AR.1>
- Bown, P.R., Lees, J.A., Young, J.R., 2004. Calcareous nannoplankton evolution and diversity through time, in: Thierstein, H.R., Young, J.R. (Eds.), *Coccolithophores*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 481–508. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06278-4_18
- Boyle, E.A., 1981. Cadmium, zinc, copper, and barium in foraminifera tests. *Earth and Planetary Science Letters* 53, 11–35. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(81\)90022-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(81)90022-4)
- Brabec, M.Y., Lyons, T.W., Mandernack, K.W., 2012. Oxygen and sulfur isotope fractionation during sulfide oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83, 234–251. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.12.008>
- Bradbury, H.J., Turchyn, A.V., 2018. Calcium isotope fractionation in sedimentary pore fluids from ODP Leg 175: Resolving carbonate recrystallization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 236, 121–139. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.040>
- Bralower, D.T.J., Scientist, C.-C., 2002. 198 SCIENTIFIC PROSPECTUS 87.
- Bralower, T.J., Cosmidis, J., Heaney, P.J., Kump, L.R., Morgan, J.V., Harper, D.T., Lyons, S.L., Freeman, K.H., Grice, K., Wendler, J.E., Zachos, J.C., Artemieva, N., Chen, S.A., Gulick, S.P.S., House, C.H., Jones, H.L., Lowery, C.M., Nims, C., Schaefer, B., Thomas, E., Vajda, V., 2020. Origin of a global carbonate layer deposited in the aftermath of the Cretaceous-Paleogene boundary impact. *Earth and Planetary Science Letters* 548, 116476. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116476>
- Bralower, T.J., Premoli Silva, I., Malone, M.J. (Eds.), 2006a. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, 198 Scientific Results, Proceedings of the Ocean Drilling Program*. Ocean Drilling Program. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.198.2006>
- Bralower, T.J., Premoli Silva, I., Malone, M.J. (Eds.), 2006b. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, 198 Scientific Results, Proceedings of the Ocean Drilling Program*. Ocean Drilling Program. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.198.2006>
- Bralower, T.J., Premoli Silva, I., Malone, M.J., 2002. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, 198 Scientific Results* 198. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.198.2006>

- Brand, U., Veizer, J., 1980. Chemical Diagenesis of a Multicomponent Carbonate System--1: Trace Elements. *SEPM JSR* Vol. 50. <https://doi.org/10.1306/212F7BB7-2B24-11D7-8648000102C1865D>
270
- Brennan, S.T., Lowenstein, T.K., Horita, J., 2004. Seawater chemistry and the advent of biocalcification. *Geol* 32, 473. <https://doi.org/10.1130/G20251.1>
- Broecker, W.S., Peng, T.H., 1987. THE ROLE OF CaCO₃ COMPENSATION IN THE GLACIAL TO INTERGLACIAL ATMOSPHERIC CO₂ CHANGE.
- Broecker, W.S., Peng, T.H., 1982. Tracers in the Sea 705.
- Brunner, B., Bernasconi, S.M., 2005. A revised isotope fractionation model for dissimilatory sulfate reduction in sulfate reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4759–4771. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.04.015>
- Buesseler, K.O., 1998. The decoupling of production and particulate export in the surface ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 12, 297–310. <https://doi.org/10.1029/97GB03366>
- Burke, A., Present, T.M., Paris, G., Rae, E.C.M., Sandilands, B.H., Gaillardet, J., Peucker-Ehrenbrink, B., Fischer, W.W., McClelland, J.W., Spencer, R.G.M., Voss, B.M., Adkins, J.F., 2018. Sulfur isotopes in rivers: Insights into global weathering budgets, pyrite oxidation, and the modern sulfur cycle. *Earth and Planetary Science Letters* 496, 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.05.022>
- Busenberg, E., Plummer, L.N., 1985a. Kinetic and thermodynamic factors controlling the distribution of SO₄²⁻ and Na⁺ in calcites and selected aragonites.
- Busenberg, E., Plummer, L.N., 1985b. Kinetic and thermodynamic factors controlling the distribution of SO₃²⁻ and Na⁺ in calcites and selected aragonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 713–725. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90166-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90166-8)
- Caldeira, K., 2005. Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean. *J. Geophys. Res.* 110, C09S04. <https://doi.org/10.1029/2004JC002671>
- Canfield, D.E., 2005. THE EARLY HISTORY OF ATMOSPHERIC OXYGEN: Homage to Robert M. Garrels. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 33, 1–36. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.33.092203.122711>
- Canfield, D.E., 2004. The evolution of the Earth surface sulfur reservoir. *American Journal of Science* 304, 839–861. <https://doi.org/10.2475/ajs.304.10.839>
- Canfield, D.E., 2001. Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1117–1124. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00584-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00584-6)
- Canfield, D.E., Thamdrup, B., 2009. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term ‘suboxic’ would go away. *Geobiology* 7, 385–392. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2009.00214.x>
- Canfield, D.E., Thamdrup, B., 1994. The Production of ³⁴S-Depleted Sulfide During Bacterial Disproportionation of Elemental Sulfur. *Science* 266, 1973–1975. <https://doi.org/10.1126/science.11540246>
- Carmody, R.W., Plummer, L.N., Busenberg, E., Coplen, T.B., 1998. Methods for collection of dissolved sulfate and sulfide and analysis of their sulfur isotopic composition (Open-File Report), Open-File Report.
- Charles C. Smith, Emile A. Pessagno, 1973. PLANKTONIC FORAMINIFERA AND STRATIGRAPHY OF THE CORSICANA FORMATION (MAESTRICHTIAN) NORTH-CENTRAL TEXAS. CUSHMAN FOUNDATION FOR FORAMINIFERAL RESEARCH SPECIAL PUBLICATION.
- Chenet, A., Quidelleur, X., Fluteau, F., Courtillot, V., Bajpai, S., 2007. 40K–40Ar dating of the Main Deccan large igneous province: Further evidence of KTB age and short duration. *Earth and Planetary Science Letters* 263, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.07.011>

- Chenet, A.-L., Courtillot, V., Fluteau, F., Gérard, M., Quidelleur, X., Khadri, S.F.R., Subbarao, K.V., Thordarson, T., 2009. Determination of rapid Deccan eruptions across the Cretaceous-Tertiary boundary using paleomagnetic secular variation: 2. Constraints from analysis of eight new sections and synthesis for a 3500-m-thick composite section. *J. Geophys. Res.* 114, B06103. <https://doi.org/10.1029/2008JB005644>
271
- Clarkson, M.O., Kasemann, S.A., Wood, R.A., Lenton, T.M., Daines, S.J., Richoz, S., Ohnemüller, F., Meixner, A., Poulton, S.W., Tipper, E.T., 2015. Ocean acidification and the Permo-Triassic mass extinction. *Science* 348, 229–232. <https://doi.org/10.1126/science.aaa0193>
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., Zak, I., 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology* 28, 199–260. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90047-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90047-9)
- Coccioni, R., Silva, I.P., 2015. Revised Upper Albian – Maastrichtian planktonic foraminiferal biostratigraphy and magneto-stratigraphy of the classical Tethyan Gubbio section (Italy). nos 48, 47–90. <https://doi.org/10.1127/nos/2015/0055>
- Coplen, T.B., Krouse, H.R., 1998. Sulphur isotope data consistency improved. *Nature* 392, 32–32. <https://doi.org/10.1038/32080>
- Courtillot, V., Besse, J., Vandamme, D., Montigny, R., Jaeger, J.-J., Cappetta, H., 1986. Deccan flood basalts at the Cretaceous/Tertiary boundary? *Earth and Planetary Science Letters* 80, 361–374. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(86\)90118-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90118-4)
- Coxall, H.K., D'Hondt, S., Zachos, J.C., 2006. Pelagic evolution and environmental recovery after the Cretaceous-Paleogene mass extinction. *Geol* 34, 297. <https://doi.org/10.1130/G21702.1>
- Cramer, B.S., Toggweiler, J.R., Wright, J.D., Katz, M.E., Miller, K.G., 2009. Ocean overturning since the Late Cretaceous: Inferences from a new benthic foraminiferal isotope compilation: BENTHIC ISOTOPE COMPILATION. *Paleoceanography* 24. <https://doi.org/10.1029/2008PA001683>
- Cuif, J.-P., Dauphin, Y., Doucet, J., Salome, M., Susini, J., 2003. XANES mapping of organic sulfate in three scleractinian coral skeletons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 75–83. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01041-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01041-4)
- Culver, S.J., 2003. Benthic foraminifera across the Cretaceous–Tertiary (K–T) boundary: a review. *Marine Micropaleontology* 47, 177–226. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(02\)00117-2](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(02)00117-2)
- Dameron, S.N., Leckie, R.M., Clark, K., MacLeod, K.G., Thomas, D.J., Lees, J.A., 2017a. Extinction, dissolution, and possible ocean acidification prior to the Cretaceous/Paleogene (K/Pg) boundary in the tropical Pacific. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 485, 433–454. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.06.032>
- Dameron, S.N., Leckie, R.M., Clark, K., MacLeod, K.G., Thomas, D.J., Lees, J.A., 2017b. Extinction, dissolution, and possible ocean acidification prior to the Cretaceous/Paleogene (K/Pg) boundary in the tropical Pacific. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 485, 433–454. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.06.032>
- Davenport, J., Caro, G., France-Lanord, C., 2022. Decoupling of physical and chemical erosion in the Himalayas revealed by radiogenic Ca isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 338, 199–219. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.10.031>
- De La Rocha, C.L., DePaolo, D.J., 2000. Isotopic Evidence for Variations in the Marine Calcium Cycle Over the Cenozoic. *Science* 289, 1176–1178. <https://doi.org/10.1126/science.289.5482.1176>
- de Laeter, J.R., Böhlke, J.K., De Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H.S., Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P., 2003. Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 75, 683–800. <https://doi.org/10.1351/pac200375060683>
- Dehairs, F., Fagel, N., Antia, A.N., Peinert, R., Elskens, M., Goeyens, L., 2000. Export production in the Bay of Biscay as estimated from barium – barite in settling material: a comparison with new

- production. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 47, 583–601. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(99\)00072-2](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(99)00072-2)
- Denman, K.L., Brasseur, G., Chidthaisong, A., Ciais, P., Cox, P.M., Dickinson, R.E., Hauglustaine, D., Heinze, C., Holland, E., Jacob, D., Lohmann, U., Ramachandran, S., Archer, D., Arora, V., Austin, J., Baker, D., Berry, J.A., Betts, R., Bonan, G., Bousquet, P., Canadell, J., Christian, J., Clark, D.A., Dameris, M., Dentener, F., Easterling, D., Eyring, V., Feichter, J., Friedlingstein, P., Fung, I., Fuzzi, S., Gong, S., Gruber, N., Guenther, A., Gurney, K., Henderson-Sellers, A., House, J., Jones, A., Jones, C., Kärcher, B., Kawamiya, M., Lassey, K., Leck, C., Lee-Taylor, J., Malhi, Y., Masarie, K., McFiggans, G., Menon, S., Miller, J.B., Peylin, P., Pitman, A., Quaas, J., Raupach, M., Rayner, P., Rehder, G., Riebesell, U., Rödenbeck, C., Rotstayn, L., Roulet, N., Sabine, C., Schultz, M.G., Schulz, M., Schwartz, S.E., Steffen, W., Stevenson, D., Tian, Y., Trenberth, K.E., Noije, T.V., Wild, O., Zhang, T., Zhou, L., Boonpragob, K., Heimann, M., Molina, M., 2007. Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. *272*
- DePaolo, D.J., 2011. Surface kinetic model for isotopic and trace element fractionation during precipitation of calcite from aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 1039–1056. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.020>
- Derry, L.A., France-Lanord, C., 1996. Neogene Himalayan weathering history and river⁸⁷Sr/⁸⁶Sr: impact on the marine Sr record. *Earth and Planetary Science Letters* 142, 59–74. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00091-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00091-X)
- Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L.M., Allègre, C.J., 2003. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology* 202, 257–273. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.10.001>
- Detian, Y., Liqin, Z., Zhen, Q., 2013. Carbon and sulfur isotopic fluctuations associated with the end-Guadalupian mass extinction in South China. *Gondwana Research* 24, 1276–1282. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2013.02.008>
- D’Hondt, S., 2005. CONSEQUENCES OF THE CRETACEOUS/PALEOGENE MASS EXTINCTION FOR MARINE ECOSYSTEMS 25.
- D’Hondt, S., 1998. Organic Carbon Fluxes and Ecological Recovery from the Cretaceous-Tertiary Mass Extinction. *Science* 282, 276–279. <https://doi.org/10.1126/science.282.5387.276>
- D’Hondt, S., Keller, G., 1991. Some patterns of planktic foraminiferal assemblage turnover at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Marine Micropaleontology* 17, 77–118. [https://doi.org/10.1016/0377-8398\(91\)90024-Z](https://doi.org/10.1016/0377-8398(91)90024-Z)
- Dickson, A.G., 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 28, 609–623. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(81\)90121-7](https://doi.org/10.1016/0198-0149(81)90121-7)
- Dickson, A.G., Millero, F.J., 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media.
- Ding, T., Valkiers, S., Kipphardt, H., De Bièvre, P., Taylor, P.D.P., Gonfiantini, R., Krouse, R., 2001. Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 2433–2437. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00611-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00611-1)
- Dodson, M.H., 1970. Simplified equations for double-spiked isotopic analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 1241–1244. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(70\)90060-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90060-8)
- Druhan, J.L., Steefel, C.I., Williams, K.H., DePaolo, D.J., 2013. Calcium isotope fractionation in groundwater: Molecular scale processes influencing field scale behavior. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 119, 93–116. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.05.022>
- Du Vivier, A.D.C., Jacobson, A.D., Lehn, G.O., Selby, D., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., 2015. Ca isotope stratigraphy across the Cenomanian–Turonian OAE 2: Links between volcanism,

- seawater geochemistry, and the carbonate fractionation factor. *Earth and Planetary Science Letters* 416, 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.001>
- Durand-Manterola, H.J., Cordero-Tercero, G., 2014. Assessments of the energy, mass and size of the Chicxulub Impactor.
- Dutton, A., Lohmann, K.C., Leckie, R.M., 2005. Insights from the Paleogene tropical Pacific: Foraminiferal stable isotope and elemental results from Site 1209, Shatsky Rise: SITE 1209-STABLE ISOTOPES AND Mg/Ca. *Paleoceanography* 20, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2004PA001098>
273
- Eberhardt, A., Delwiche, R., Geiss, J., 1964. Isotopic Effects in Single Filament Thermal Ion Sources. *Zeitschrift für Naturforschung A* 19, 736–740. <https://doi.org/10.1515/zna-1964-0611>
- Edgar, K.M., Anagnostou, E., Pearson, P.N., Foster, G.L., 2015. Assessing the impact of diagenesis on $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Sr/Ca and B/Ca values in fossil planktic foraminiferal calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 166, 189–209. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.06.018>
- Edwards, C.T., Fike, D.A., Saltzman, M.R., 2019. Testing carbonate-associated sulfate (CAS) extraction methods for sulfur isotope stratigraphy: A case study of a Lower–Middle Ordovician carbonate succession, Shingle Pass, Nevada, USA. *Chemical Geology* 529, 119297. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119297>
- Egger, M., Riedinger, N., Mogollón, J.M., Jørgensen, B.B., 2018. Global diffusive fluxes of methane in marine sediments. *Nature Geosci* 11, 421–425. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0122-8>
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2007. Ca isotopes in carbonate sediment and pore fluid from ODP Site 807A: The $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ –calcite equilibrium fractionation factor and calcite recrystallization rates in Pleistocene sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2524–2546. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.03.006>
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2005. Variations in the marine Ca cycle over the past 20 million years. *Earth and Planetary Science Letters* 237, 102–117. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.06.024>
- Fantle, M.S., Higgins, J., 2014. The effects of diagenesis and dolomitization on Ca and Mg isotopes in marine platform carbonates: Implications for the geochemical cycles of Ca and Mg. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 142, 458–481. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.07.025>
- Fantle, M.S., Maher, K.M., DePaolo, D.J., 2010. Isotopic approaches for quantifying the rates of marine burial diagenesis. *Reviews of Geophysics* 48. <https://doi.org/10.1029/2009RG000306>
- Fantle, M.S., Ridgwell, A., 2020. Towards an understanding of the Ca isotopic signal related to ocean acidification and alkalinity overshoots in the rock record. *Chemical Geology* 547, 119672. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119672>
- Fantle, M.S., Tipper, E.T., 2014. Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: Implications for development of a Ca isotope proxy. *Earth-Science Reviews* 129, 148–177. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.10.004>
- Farkaš, J., Böhm, F., Wallmann, K., Blenkinsop, J., Eisenhauer, A., van Geldern, R., Munnecke, A., Voigt, S., Veizer, J., 2007a. Calcium isotope record of Phanerozoic oceans: Implications for chemical evolution of seawater and its causative mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 5117–5134. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.004>
- Farkaš, J., Buhl, D., Blenkinsop, J., Veizer, J., 2007b. Evolution of the oceanic calcium cycle during the late Mesozoic: Evidence from $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$ of marine skeletal carbonates. *Earth and Planetary Science Letters* 253, 96–111. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.10.015>
- Fastovsky, D.E., 2005. The Extinction of the Dinosaurs in North America. *GSA TODAY* 7.
- Fernández-Díaz, L., Fernández-González, Á., Prieto, M., 2010. The role of sulfate groups in controlling CaCO_3 polymorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 6064–6076. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.08.010>

- Fichtner, V., Strauss, H., Immenhauser, A., Buhl, D., Neuser, R.D., Niedermayr, A., 2017. Diagenesis of carbonate associated sulfate. *Chemical Geology* 463, 61–75. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.05.008>
- Fichtner, V., Strauss, H., Mavromatis, V., Dietzel, M., Huthwelker, T., Borca, C.N., Guagliardo, P., Kilburn, M.R., Göttlicher, J., Pederson, C.L., Griesshaber, E., Schmahl, W.W., Immenhauser, A., 2018. Incorporation and subsequent diagenetic alteration of sulfur in *Arctica islandica*. *Chemical Geology* 482, 72–90. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.035>
- Fike, D.A., Bradley, A.S., Rose, C.V., 2015. Rethinking the Ancient Sulfur Cycle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 43, 593–622. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060313-054802>
274
- Fike, D.A., Grotzinger, J.P., 2010. A $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ approach to reconstructing biogenic pyrite burial in carbonate-evaporite basins: An example from the Ara Group, Sultanate of Oman. *Geology* 38, 371–374. <https://doi.org/10.1130/G30230.1>
- Fike, D.A., Grotzinger, J.P., Pratt, L.M., Summons, R.E., 2006. Oxidation of the Ediacaran Ocean. *Nature* 444, 744–747. <https://doi.org/10.1038/nature05345>
- Foster, G.L., Royer, D.L., Lunt, D.J., 2017. Future climate forcing potentially without precedent in the last 420 million years. *Nat Commun* 8, 14845. <https://doi.org/10.1038/ncomms14845>
- Friedrich, O., Norris, R.D., Erbacher, J., 2012. Evolution of middle to Late Cretaceous oceans—A 55 m.y. record of Earth’s temperature and carbon cycle. *Geology* 40, 107–110. <https://doi.org/10.1130/G32701.1>
- Fry, B., Jannasch, H.W., Molyneux, S.J., Wirsén, C.O., Muramoto, J.A., King, S., 1991. Stable isotope studies of the carbon, nitrogen and sulfur cycles in the Black Sea and the Cariaco Trench. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 38, S1003–S1019. [https://doi.org/10.1016/S0198-0149\(10\)80021-4](https://doi.org/10.1016/S0198-0149(10)80021-4)
- Fry, B., Ruf, W., Gest, H., Hayes, J.M., 1988. Sulfur isotope effects associated with oxidation of sulfide by O_2 in aqueous solution. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section* 73, 205–210. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(88\)90001-2](https://doi.org/10.1016/0168-9622(88)90001-2)
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., 1999. Geochemistry of large river suspended sediments: silicate weathering or recycling tracer? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 4037–4051. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00307-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00307-5)
- Gaillardet, J., Galy, A., 2008. Himalaya—Carbon Sink or Source? *Science* 320, 1727–1728. <https://doi.org/10.1126/science.1159279>
- Gale, A.S., Mutterlose, J., Batenburg, S., Gradstein, F.M., Agterberg, F.P., Ogg, J.G., Petrizzo, M.R., 2020. The Cretaceous Period, in: *Geologic Time Scale 2020*. Elsevier, pp. 1023–1086. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00027-9>
- Gallala, N., Zaghbib-Turki, D., Arenillas, I., Arz, J.A., Molina, E., 2009. Catastrophic mass extinction and assemblage evolution in planktic foraminifera across the Cretaceous/Paleogene (K/Pg) boundary at Bidart (SW France). *Marine Micropaleontology* 72, 196–209. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2009.05.001>
- Garrels, R.M., Lerman, A., 1981. Phanerozoic cycles of sedimentary carbon and sulfur. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 78, 4652–4656. <https://doi.org/10.1073/pnas.78.8.4652>
- Gellatly, A.M., Lyons, T.W., 2005. Trace sulfate in mid-Proterozoic carbonates and the sulfur isotope record of biospheric evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 3813–3829. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.019>
- Gilabert, V., Arenillas, I., Arz, J.A., Batenburg, S.J., Robinson, S.A., 2021a. Multiproxy analysis of paleoenvironmental, paleoclimatic and paleoceanographic changes during the early Danian in the Caravaca section (Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 576, 110513. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110513>
- Gilabert, V., Arz, J.A., Arenillas, I., Robinson, S.A., Ferrer, D., 2021b. Influence of the Latest Maastrichtian Warming Event on planktic foraminiferal assemblages and ocean carbonate

- saturation at Caravaca, Spain. *Cretaceous Research* 125, 104844. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2021.104844>
- Gill, B.C., Lyons, T.W., Frank, T.D., 2008. Behavior of carbonate-associated sulfate during meteoric diagenesis and implications for the sulfur isotope paleoproxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4699–4711. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.001>
- Gill, B.C., Lyons, T.W., Jenkyns, H.C., 2011. A global perturbation to the sulfur cycle during the Toarcian Oceanic Anoxic Event. *Earth and Planetary Science Letters* 312, 484–496. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.10.030>
- Gill, B.C., Lyons, T.W., Saltzman, M.R., 2007. Parallel, high-resolution carbon and sulfur isotope records of the evolving Paleozoic marine sulfur reservoir. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 256, 156–173. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.02.030>
275
- Goldhaber, M.B., Kaplan, I.R., 1980. Mechanisms of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in sediments of the gulf of California. *Marine Chemistry* 9, 95–143. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90063-8](https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90063-8)
- Gomes, M.L., Hurtgen, M.T., 2015. Sulfur isotope fractionation in modern euxinic systems: Implications for paleoenvironmental reconstructions of paired sulfate–sulfide isotope records. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 157, 39–55. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.031>
- Gomes, M.L., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., 2016. Biogeochemical sulfur cycling during Cretaceous oceanic anoxic events: A comparison of OAE1a and OAE2: CRETACEOUS OCEAN ANOXIA AND SULFUR. *Paleoceanography* 31, 233–251. <https://doi.org/10.1002/2015PA002869>
- Gonzalez-Muñoz, M.T., Martinez-Ruiz, F., Morcillo, F., Martin-Ramos, J.D., Paytan, A., 2012. Precipitation of barite by marine bacteria: A possible mechanism for marine barite formation. *Geology* 40, 675–678. <https://doi.org/10.1130/G33006.1>
- Griffith, E.M., Paytan, A., Caldeira, K., Bullen, T.D., Thomas, E., 2008. A Dynamic Marine Calcium Cycle During the Past 28 Million Years. *Science* 322, 1671–1674. <https://doi.org/10.1126/science.1163614>
- Gussone, N., Böhm, F., Eisenhauer, A., Dietzel, M., Heuser, A., Teichert, B.M.A., Reitner, J., Wörheide, G., Dullo, W.-C., 2005. Calcium isotope fractionation in calcite and aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4485–4494. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.06.003>
- Gussone, N., Eisenhauer, A., Heuser, A., Dietzel, M., Bock, B., Böhm, F., Spero, H.J., Lea, D.W., Bijma, J., Nägler, T.F., 2003. Model for kinetic effects on calcium isotope fractionation ($\delta^{44}\text{Ca}$) in inorganic aragonite and cultured planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1375–1382. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01296-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01296-6)
- Gussone, N., Langer, G., Geisen, M., Steel, B.A., Riebesell, U., 2007. Calcium isotope fractionation in coccoliths of cultured *Calcidiscus leptoporus*, *Helicosphaera carteri*, *Syracosphaera pulchra* and *Umbilicosphaera foliosa*. *Earth and Planetary Science Letters* 260, 505–515. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.06.001>
- Habicht, K.S., Gade, M., Thamdrup, B., Berg, P., Canfield, D.E., 2002. Calibration of Sulfate Levels in the Archean Ocean. *Science* 298, 2372–2374. <https://doi.org/10.1126/science.1078265>
- Halevy, I., Peters, S.E., Fischer, W.W., 2012. Sulfate Burial Constraints on the Phanerozoic Sulfur Cycle. *Science* 337, 331–334. <https://doi.org/10.1126/science.1220224>
- Halverson, G.P., Dudás, F.Ö., Maloof, A.C., Bowring, S.A., 2007. Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of Neoproterozoic seawater. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 256, 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.02.028>
- Hanousek, O., Brunner, M., Pröfrock, D., Irrgeher, J., Prohaska, T., 2016. The performance of single and multi-collector ICP-MS instruments for fast and reliable $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ isotope ratio measurements. *Anal. Methods* 8, 7661–7672. <https://doi.org/10.1039/C6AY02177H>

- Hardie, L.A., 1996. Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y. *Geol* 24, 279. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1996\)024<0279:SVISCA>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024<0279:SVISCA>2.3.CO;2)
- Hayes, J.M., Waldbauer, J.R., 2006. The carbon cycle and associated redox processes through time. *Phil. Trans. R. Soc. B* 361, 931–950. <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1840>
- Heinze, C., Meyer, S., Goris, N., Anderson, L., Steinfeldt, R., Chang, N., Le Quéré, C., Bakker, D.C.E., 2015. The ocean carbon sink – impacts, vulnerabilities and challenges. *Earth Syst. Dynam.* 6, 327–358. <https://doi.org/10.5194/esd-6-327-2015>
- Henehan, M.J., Hull, P.M., Penman, D.E., Rae, J.W.B., Schmidt, D.N., 2016. Biogeochemical significance of pelagic ecosystem function: an end-Cretaceous case study. *Phil. Trans. R. Soc. B* 371, 20150510. <https://doi.org/10.1098/rstb.2015.0510>
- Henehan, M.J., Ridgwell, A., Thomas, E., Zhang, S., Alegret, L., Schmidt, D.N., Rae, J.W.B., Witts, J.D., Landman, N.H., Greene, S.E., Huber, B.T., Super, J.R., Planavsky, N.J., Hull, P.M., 2019. Rapid ocean acidification and protracted Earth system recovery followed the end-Cretaceous Chicxulub impact. *Proc Natl Acad Sci USA* 116, 22500–22504. <https://doi.org/10.1073/pnas.1905989116>
- Henrichs, S.M., Reeburgh, W.S., 1987. Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter: Rates and the role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy. *Geomicrobiology Journal* 5, 191–237. <https://doi.org/10.1080/01490458709385971>
- Hernandez Nava, A., Black, B.A., Gibson, S.A., Bodnar, R.J., Renne, P.R., Vanderkluysen, L., 2021. Reconciling early Deccan Traps CO₂ outgassing and pre-KPB global climate. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 118, e2007797118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2007797118>
- Heuser, A., Eisenhauer, A., Böhm, F., Wallmann, K., Gussone, N., Pearson, P.N., Nägler, T.F., Dullo, W.-C., 2005. Calcium isotope ($\delta^{44}\text{Ca}$) variations of Neogene planktonic foraminifera: NEOGENE CALCIUM ISOTOPE VARIATIONS. *Paleoceanography* 20, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2004PA001048>
- Heuser, A., Eisenhauer, A., Gussone, N., Bock, B., Hansen, B.T., Nägler, T.F., 2002. Measurement of calcium isotopes ($\delta^{44}\text{Ca}$) using a multicollector TIMS technique. *International Journal of Mass Spectrometry* 13.
- Higgins, J.A., Blättler, C.L., Lundstrom, E.A., Santiago-Ramos, D.P., Akhtar, A.A., Crüger Ahm, A.-S., Bialik, O., Holmden, C., Bradbury, H., Murray, S.T., Swart, P.K., 2018. Mineralogy, early marine diagenesis, and the chemistry of shallow-water carbonate sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 220, 512–534. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.09.046>
- Hildebrand, A.R., Penfield, G.T., Kring, D.A., Pilkington, M., Camargo Z., A., Jacobsen, S.B., Boynton, W.V., 1991. Chicxulub Crater: A possible Cretaceous/Tertiary boundary impact crater on the Yucatán Peninsula, Mexico. *Geol* 19, 867. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1991\)019<0867:CCAPCT>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1991)019<0867:CCAPCT>2.3.CO;2)
- Hildebrand, A.R., Pilkington, M., Ortiz-Aleman, C., Chavez, R.E., Urrutia-Fucugauchi, J., Connors, M., Graniel-Castro, E., Camara-Zi, A., Halpenny, J.F., Niehaus, D., 1998. Mapping Chicxulub crater structure with gravity and seismic reflection data. *SP* 140, 155–176. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1998.140.01.12>
- Hinojosa, J.L., Brown, S.T., Chen, J., DePaolo, D.J., Paytan, A., Shen, S., Payne, J.L., 2012. Evidence for end-Permian ocean acidification from calcium isotopes in biogenic apatite. *Geology* 40, 743–746. <https://doi.org/10.1130/G33048.1>
- Hippler, D., Eisenhauer, A., Nägler, T.F., 2006a. Tropical Atlantic SST history inferred from Ca isotope thermometry over the last 140ka. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.07.022>

- Hippler, D., Eisenhauer, A., Nägler, T.F., 2006b. Tropical Atlantic SST history inferred from Ca isotope thermometry over the last 140ka. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.07.022>
- Hippler, D., Kozdon, R., Darling, K.F., Eisenhauer, A., Nagler, T.F., 2009. Calcium isotopic composition of high-latitude proxy carrier *Neogloboquadrina pachyderma* (sin.) 14.
- Hippler, D., Schmitt, A.-D., Gussone, N., Heuser, A., Stille, P., Eisenhauer, A., Nägler, T.F., 2003. Calcium Isotopic Composition of Various Reference Materials and Seawater. *Geostandards and Geoanalytical Research* 27, 13–19. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2003.tb00709.x>
- Hofmann, M., Schellnhuber, H.-J., 2009. Oceanic acidification affects marine carbon pump and triggers extended marine oxygen holes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 106, 3017–3022. <https://doi.org/10.1073/pnas.0813384106>
- Holmden, C., 2005. Measurement of $\delta^{44}\text{Ca}$ Using a ^{43}Ca - ^{42}Ca Double-spike TIMS Technique 1, 7.
- Holmden, C., Papanastassiou, D.A., Blanchon, P., Evans, S., 2012. $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$ variability in shallow water carbonates and the impact of submarine groundwater discharge on Ca-cycling in marine environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83, 179–194. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.12.031>
- Holser W. T., 1977. Catastrophic chemical events in history of ocean. *Nature* 267, 403–408. 277
- Holser, W.T., Kaplan, I.R., 1966. Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. *Chemical Geology* 1, 93–135. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(66\)90011-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(66)90011-8)
- Horita, J., Zimmermann, H., Holland, H.D., 2002. Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites 24.
- Hsu, K.J., He, Q., McKenzie, J.A., Weissert, H., Perch-Nielsen, K., Oberhansli, H., Kelts, K., LaBrecque, J., Tauxe, L., Krahenbuhl, U., Percival, S.F., Wright, R., Karpoff, A.M., Petersen, N., Tucker, P., Poore, R.Z., Gombos, A.M., Pisciotto, K., Carman, M.F., Schreiber, E., 1982. and Evolutionary Consequences 216, 8.
- Huber, B.T., Norris, R.D., 2002. Deep-sea paleotemperature record of extreme warmth during the Cretaceous 4.
- Huh, Y., 2003. Chemical weathering and climate — a global experiment: A review. *Geosci J* 7, 277–288. <https://doi.org/10.1007/BF02910294>
- Hull, P.M., Bornemann, A., Penman, D.E., Henehan, M.J., Norris, R.D., Wilson, P.A., Blum, P., Alegret, L., Batenburg, S.J., Bown, P.R., Bralower, T.J., Cournede, C., Deutsch, A., Donner, B., Friedrich, O., Jehle, S., Kim, H., Kroon, D., Lippert, P.C., Lorocho, D., Moebius, I., Moriya, K., Peppe, D.J., Ravizza, G.E., Röhl, U., Schueth, J.D., Sepúlveda, J., Sexton, P.F., Sibert, E.C., Śliwińska, K.K., Summons, R.E., Thomas, E., Westerhold, T., Whiteside, J.H., Yamaguchi, T., Zachos, J.C., 2020. On impact and volcanism across the Cretaceous-Paleogene boundary. *Science* 367, 266–272. <https://doi.org/10.1126/science.aay5055>
- Hull, P.M., Norris, R.D., 2011. Diverse patterns of ocean export productivity change across the Cretaceous-Paleogene boundary: New insights from biogenic barium: CRETACEOUS-PALEOGENE EXPORT PRODUCTIVITY. *Paleoceanography* 26, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2010PA002082>
- Husson, D., Galbrun, B., Gardin, S., Thibault, N., 2014. Tempo and duration of short-term environmental perturbations across the Cretaceous-Paleogene boundary 19.
- Jacobson, A.D., Holmden, C., 2008. $\delta^{44}\text{Ca}$ evolution in a carbonate aquifer and its bearing on the equilibrium isotope fractionation factor for calcite. *Earth and Planetary Science Letters* 270, 349–353. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.03.039>
- Jay, A.E., Niocaill, C.M., Widdowson, M., Self, S., Turner, W., 2009. New palaeomagnetic data from the Mahabaleshwar Plateau, Deccan Flood Basalt Province, India: implications for the volcanostratigraphic architecture of continental flood basalt provinces. *JGS* 166, 13–24. <https://doi.org/10.1144/0016-76492007-150>

- John, S.G., 2012. Optimizing sample and spike concentrations for isotopic analysis by double-spike ICPMS. *J. Anal. At. Spectrom.* 27, 2123. <https://doi.org/10.1039/c2ja30215b>
- Johnson, D.L., Present, T.M., Li, M., Shen, Y., Adkins, J.F., 2021. Carbonate associated sulfate (CAS) $\delta^{34}\text{S}$ heterogeneity across the End-Permian Mass Extinction in South China. *Earth and Planetary Science Letters* 574, 117172. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.117172>
- Johnston, D.T., Farquhar, J., Canfield, D.E., 2007. Sulfur isotope insights into microbial sulfate reduction: When microbes meet models. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3929–3947. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.05.008>
- Jones, M.T., Jerram, D.A., Svensen, H.H., Grove, C., 2016. The effects of large igneous provinces on the global carbon and sulphur cycles. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 441, 4–21. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.06.042>
- Jørgensen, B.B., 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed- the role of sulphate reduction. *Nature* 643-645.
- Jørgensen, B.B., 1979. A theoretical model of the stable sulfur isotope distribution in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 363–374. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90201-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90201-1)
- Jørgensen, B.B., Findlay, A.J., Pellerin, A., 2019. The Biogeochemical Sulfur Cycle of Marine Sediments. *Front. Microbiol.* 10, 849. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00849>
- 278
- Jost, A.B., Bachan, A., van de Schootbrugge, B., Brown, S.T., DePaolo, D.J., Payne, J.L., 2017. Additive effects of acidification and mineralogy on calcium isotopes in Triassic/Jurassic boundary limestones: TRIASSIC/JURASSIC CALCIUM ISOTOPES. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 18, 113–124. <https://doi.org/10.1002/2016GC006724>
- Kah, L.C., Lyons, T.W., Frank, T.D., 2004. Low marine sulphate and protracted oxygenation of the Proterozoic biosphere. *Nature* 431, 834–838. <https://doi.org/10.1038/nature02974>
- Kaiho, K., Kajiwara, Y., Tazaki, K., Ueshima, M., Takeda, N., Kawahata, H., Arinobu, T., Ishiwatari, R., Hirai, A., Lamolda, M.A., 1999. Oceanic primary productivity and dissolved oxygen levels at the Cretaceous/Tertiary Boundary: Their decrease, subsequent warming, and recovery. *Paleoceanography* 14, 511–524. <https://doi.org/10.1029/1999PA900022>
- Kajiwara, Y., Kaiho, K., 1992. Oceanic anoxia at the cretaceous/tertiary boundary supported by the sulfur isotopic record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 99, 151–162. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(92\)90012-T](https://doi.org/10.1016/0031-0182(92)90012-T)
- Kampschulte, A., Bruckschen, P., Strauss, H., 2001. The sulphur isotopic composition of trace sulphates in Carboniferous brachiopods: implications for coeval seawater, correlation with other geochemical cycles and isotope stratigraphy. *Chemical Geology* 175, 149–173. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00367-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00367-3)
- Kampschulte, A., Strauss, H., 2004. The sulfur isotopic evolution of Phanerozoic seawater based on the analysis of structurally substituted sulfate in carbonates. *Chemical Geology* 204, 255–286. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.11.013>
- Kaplan, I.R., Emery, K.O., Rittenbebg, S.C., 1963. The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments off southern California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27, 297–331. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(63\)90074-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(63)90074-7)
- Kasemann, S.A., Schmidt, D.N., Pearson, P.N., Hawkesworth, C.J., 2008. Biological and ecological insights into Ca isotopes in planktic foraminifers as a palaeotemperature proxy. *Earth and Planetary Science Letters* 271, 292–302. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.04.007>
- Keller, G., 2011. Defining the cretaceous–tertiary boundary: a practical guide and return to first principles. *SEPM (Society for Sedimentary Geology)*, Tulsa 23–42.
- Keller, G., 2003. Guembeltria-dominated late Maastrichtian planktic foraminiferal assemblages mimic early Danian in central Egypt. *Marine Micropaleontology* 47, 71–99. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(02\)00116-0](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(02)00116-0)

- Keller, G., Adatte, T., Bhowmick, P.K., Upadhyay, H., Dave, A., Reddy, A.N., Jaiprakash, B.C., 2012. Nature and timing of extinctions in Cretaceous-Tertiary planktic foraminifera preserved in Deccan intertrappean sediments of the Krishna–Godavari Basin, India. *Earth and Planetary Science Letters* 341–344, 211–221. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.06.021>
- Keller, G., Li, L., MacLeod, N., 1996. The Cretaceous/Tertiary boundary stratotype section at El Kef, Tunisia: how catastrophic was the mass extinction? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 119, 221–254. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(95\)00009-7](https://doi.org/10.1016/0031-0182(95)00009-7)
- Keller, G., Mateo, P., Monkenbusch, J., Thibault, N., Puneekar, J., Spangenberg, J.E., Abramovich, S., Ashckenazi-Polivoda, S., Schoene, B., Eddy, M.P., Samperton, K.M., Khadri, S.F.R., Adatte, T., 2020. Mercury linked to Deccan Traps volcanism, climate change and the end-Cretaceous mass extinction. *Global and Planetary Change* 194, 103312. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103312>
- Kitch, G.D., Jacobson, A.D., Harper, D.T., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., Zachos, J.C., 2021. Calcium isotope composition of Morozovella over the late Paleocene–early Eocene. *Geology* 49, 723–727. <https://doi.org/10.1130/G48619.1>
- Kisakürek, B., Eisenhauer, A., Böhm, F., Hathorne, E.C., Erez, J., 2011. Controls on calcium isotope fractionation in cultured planktic foraminifera, *Globigerinoides ruber* and *Globigerinella siphonifera*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 427–443. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.015>
- 279
- Klaas, C., Archer, D.E., 2002. Association of sinking organic matter with various types of mineral ballast in the deep sea: Implications for the rain ratio: OCEAN CARBON-MINERAL FLUX ASSOCIATION. *Global Biogeochem. Cycles* 16, 63-1-63-14. <https://doi.org/10.1029/2001GB001765>
- Komar, N., Zeebe, R.E., 2016. Calcium and calcium isotope changes during carbon cycle perturbations at the end-Permian: END-PERMIAN CALCIUM CYCLE. *Paleoceanography* 31, 115–130. <https://doi.org/10.1002/2015PA002834>
- Kozdon, R., Kelly, D.C., Kitajima, K., Strickland, A., Fournelle, J.H., Valley, J.W., 2013. In situ $\delta^{18}\text{O}$ and Mg/Ca analyses of diagenetic and planktic foraminiferal calcite preserved in a deep-sea record of the Paleocene-Eocene thermal maximum: DIAGENETIC CEMENTS. *Paleoceanography* 28, 517–528. <https://doi.org/10.1002/palo.20048>
- Krajko, J., 2016. Isotopic signatures for origin assessment of natural uranium samples. Delft University of Technology. <https://doi.org/10.4233/UUID:5577973B-85F3-4C2A-9C2B-353C1D6EF498>
- Kring, D.A., 2007. The Chicxulub impact event and its environmental consequences at the Cretaceous–Tertiary boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 255, 4–21. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.02.037>
- Kucera, M., 2007. Chapter Six Planktonic Foraminifera as Tracers of Past Oceanic Environments, in: *Developments in Marine Geology*. Elsevier, pp. 213–262. [https://doi.org/10.1016/S1572-5480\(07\)01011-1](https://doi.org/10.1016/S1572-5480(07)01011-1)
- Kurtz, A.C., Kump, L.R., Arthur, M.A., Zachos, J.C., Paytan, A., 2003. Early Cenozoic decoupling of the global carbon and sulfur cycles: PALEOGENE C AND S CYCLES. *Paleoceanography* 18, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2003PA000908>
- Lasaga, A.C., Berner, R.A., Garrels, R.M., 2013. An Improved Geochemical Model of Atmospheric CO₂ Fluctuations Over the Past 100 Million Years, in: Sundquist, E.T., Broecker, W.S. (Eds.), *Geophysical Monograph Series*. American Geophysical Union, Washington, D. C., pp. 397–411. <https://doi.org/10.1029/GM032p0397>
- Lau, K.V., Maher, K., Brown, S.T., Jost, A.B., Altiner, D., DePaolo, D.J., Eisenhauer, A., Kelley, B.M., Lehrmann, D.J., Paytan, A., Yu, M., Silva-Tamayo, J.C., Payne, J.L., 2017. The influence of seawater carbonate chemistry, mineralogy, and diagenesis on calcium isotope variations in

- Lower-Middle Triassic carbonate rocks. *Chemical Geology* 471, 13–37. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.09.006>
- Lea, D.W., Boyle, E.A., 1991. Barium in planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3321–3331. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90491-M](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90491-M)
- Leavitt, W.D., Halevy, I., Bradley, A.S., Johnston, D.T., 2013. Influence of sulfate reduction rates on the Phanerozoic sulfur isotope record. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110, 11244–11249. <https://doi.org/10.1073/pnas.1218874110>
- Lehn, G.O., Jacobson, A.D., 2015. Optimization of a 48 Ca– 43 Ca double-spike MC-TIMS method for measuring Ca isotope ratios ($\delta^{44/40}\text{Ca}$ and $\delta^{44/42}\text{Ca}$): limitations from filament reservoir mixing. *J. Anal. At. Spectrom.* 30, 1571–1581. <https://doi.org/10.1039/C4JA00412D>
- Lehn, G.O., Jacobson, A.D., Holmden, C., 2013. Precise analysis of Ca isotope ratios ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) using an optimized 43Ca–42Ca double-spike MC-TIMS method. *International Journal of Mass Spectrometry* 351, 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2013.06.013>
- Lemarchand, D., Wasserburg, G.J., Papanastassiou, D.A., 2004. Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 4665–4678. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.05.029>
- Li, L., Keller, G., 1999. Variability in Late Cretaceous climate and deep waters: evidence from stable isotopes. *Marine Geology* 161, 171–190. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(99\)00078-X](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(99)00078-X)
- Li, L., Keller, G., 1998a. Abrupt deep-sea warming at the end of the Cretaceous. *Geol* 26, 995. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1998\)026<0995:ADSWAT>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<0995:ADSWAT>2.3.CO;2)
- Li, L., Keller, G., 1998b. Abrupt deep-sea warming at the end of the Cretaceous 5. 280
- Linzmeier, B.J., Jacobson, A.D., Sageman, B.B., Hurtgen, M.T., Ankney, M.E., Petersen, S.V., Tobin, T.S., Kitch, G.D., Wang, J., 2020. Calcium isotope evidence for environmental variability before and across the Cretaceous-Paleogene mass extinction. *Geology* 48, 34–38. <https://doi.org/10.1130/G46431.1>
- Liotta, M., Rizzo, A., Paonita, A., Caracausi, A., Martelli, M., 2012. Sulfur isotopic compositions of fumarolic and plume gases at Mount Etna (Italy) and inferences on their magmatic source. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 13, Q05015. <https://doi.org/10.1029/2012GC004118>
- Liu, C., Olsson, R.K., 1992. Evolutionary radiation of microperforate planktonic Foraminifera following the K/T mass extinction event. *The Journal of Foraminiferal Research* 22, 328–346. <https://doi.org/10.2113/gsjfr.22.4.328>
- Lorens, R.B., 1981. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 553–561. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90188-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90188-5)
- Lowenstein, T.K., Timofeeff, M.N., Kovalevych, V.M., Horita, J., 2005. The major-ion composition of Permian seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 1701–1719. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.09.015>
- Lowery, C.M., Jones, H.L., Bralower, T.J., Cruz, L.P., Gebhardt, C., Whalen, M.T., Chenot, E., Smit, J., Phillips, M.P., Choumiline, K., Arenillas, I., Arz, J.A., Garcia, F., Ferrand, M., Gulick, S.P.S., Expedition 364 Science Party, 2021. Early Paleocene Paleoceanography and Export Productivity in the Chicxulub Crater. *Paleoceanogr Paleoclimatol* 36. <https://doi.org/10.1029/2021PA004241>
- Loyd, S.J., Berelson, W.M., Lyons, T.W., Hammond, D.E., Corsetti, F.A., 2012. Constraining pathways of microbial mediation for carbonate concretions of the Miocene Monterey Formation using carbonate-associated sulfate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 78, 77–98. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.028>
- Luo, Y., Boudreau, B.P., Dickens, G.R., Sluijs, A., Middelburg, J.J., 2016. An alternative model for CaCO₃ over-shooting during the PETM: Biological carbonate compensation. *Earth and Planetary Science Letters* 453, 223–233. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.08.012>

- Lyons, T.W., Walter, L.M., Gellatly, A.M., Martini, A.M., Blake, R.E., 2004. Sites of anomalous organic remineralization in the carbonate sediments of South Florida, USA: The sulfur cycle and carbonate-associated sulfate, in: *Sulfur Biogeochemistry - Past and Present*. Geological Society of America. <https://doi.org/10.1130/0-8137-2379-5.161>
- Mackenzie, F., Andersson, A., 2013. The Marine Carbon System and Ocean Acidification during Phanerozoic Time. *geochempersp* 1–227. <https://doi.org/10.7185/geochempersp.2.1>
- MacLeod, K.G., Whitney, D.L., Huber, B.T., Koeberl, C., 2007. Impact and extinction in remarkably complete Cretaceous-Tertiary boundary sections from Demerara Rise, tropical western North Atlantic. *Geological Society of America Bulletin* 119, 101–115. <https://doi.org/10.1130/B25955.1>
- MacLeod, N., 1993. The Maastrichtian-Danian radiation of triserial and biserial planktic foraminifera: Testing phylogenetic and adaptational hypotheses in the (micro)fossil record. *Marine Micropaleontology* 21, 47–100. [https://doi.org/10.1016/0377-8398\(93\)90011-L](https://doi.org/10.1016/0377-8398(93)90011-L)
- Maffre, P., Swanson-Hysell, N.L., Godd ris, Y., 2021. Limited Carbon Cycle Response to Increased Sulfide Weathering Due to Oxygen Feedback. *Geophysical Research Letters* 48, e2021GL094589. <https://doi.org/10.1029/2021GL094589>
- Marenco, P.J., Corsetti, F.A., Kaufman, A.J., Bottjer, D.J., 2008. Environmental and diagenetic variations in carbonate associated sulfate: An investigation of CAS in the Lower Triassic of the western USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1570–1582. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.033>
- Marenco, P.J., Marenco, K.N., Lubitz, R.L., Niu, D., 2013. Contrasting long-term global and short-term local redox proxies during the Great Ordovician Biodiversification Event: A case study from Fossil Mountain, Utah, USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 377, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.03.007>
- 281
- Marriott, C.S., Henderson, G.M., Belshaw, N.S., Tudhope, A.W., 2004. Temperature dependence of $\delta^{7}\text{Li}$, $\delta^{44}\text{Ca}$ and Li/Ca during growth of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters* 222, 615–624. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.031>
- Martin, J.H., Knauer, G.A., Karl, D.M., Broenkow, W.W., 1987. VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 34, 267–285. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(87\)90086-0](https://doi.org/10.1016/0198-0149(87)90086-0)
- Martin, R.E., 1995. Cyclic and secular variation in microfossil biomineralization: clues to the biogeochemical evolution of Phanerozoic oceans 23.
- Martinez-Ruiz, F., Ortega-Huertas, M., Palomo, I., 1999. Positive Eu anomaly development during diagenesis of the K/T boundary ejecta layer in the Agost section (SE Spain): implications for trace-element remobilization. *Terra Nova* 11, 290–296. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3121.1999.00261.x>
- Mazumdar, A., Goldberg, T., Strauss, H., 2008. Abiotic oxidation of pyrite by Fe(III) in acidic media and its implications for sulfur isotope measurements of lattice-bound sulfate in sediments. *Chemical Geology* 253, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.03.014>
- McLean, D.M., 1985. Deccan traps mantle degassing in the terminal Cretaceous marine extinctions. *Cretaceous Research* 6, 235–259. [https://doi.org/10.1016/0195-6671\(85\)90048-5](https://doi.org/10.1016/0195-6671(85)90048-5)
- Millero, F.J., Yao, W., 1993. The rate of sulfide oxidation by 6MnO , in seawater.
- Mills, J.V., DePaolo, D.J., Lammers, L.N., 2021. The influence of Ca:CO₃ stoichiometry on Ca isotope fractionation: Implications for process-based models of calcite growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 298, 87–111. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.01.016>
- Molina, E., 2013. Evidence and causes of the main extinction events in the Paleogene based on extinction and survival patterns of foraminifera. *Earth-Science Reviews* 140, 166–181. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.008>

- Morse, J.W., Andersson, A.J., Mackenzie, F.T., 2006. Initial responses of carbonate-rich shelf sediments to rising atmospheric pCO₂ and “ocean acidification”: Role of high Mg-calcites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 5814–5830. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.08.017>
- Morse, J.W., Arvidson, R.S., Lüttge, A., 2007. Calcium Carbonate Formation and Dissolution. *Chem. Rev.* 107, 342–381. <https://doi.org/10.1021/cr050358j>
- Morse, J.W., Wang, Q., Tsio, M.Y., 1997. Influences of temperature and Mg:Ca ratio on CaCO₃ precipitates from seawater. *Geol* 25, 85. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1997\)025<0085:IOTAMC>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1997)025<0085:IOTAMC>2.3.CO;2)
- Moy, A.D., Howard, W.R., Bray, S.G., Trull, T.W., 2009. Reduced calcification in modern Southern Ocean planktonic foraminifera. *Nature Geosci* 2, 276–280. <https://doi.org/10.1038/ngeo460>
- Mucci, A., 1987. Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1977–1984. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90186-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90186-4)
- Näglér, T.F., Eisenhauer, A., Müller, A., Hemleben, C., Kramers, J., 2000. The $\delta^{44}\text{Ca}$ temperature calibration on fossil and cultured Globigerinoides sacculifer : New tool for reconstruction of past sea surface temperatures. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 1, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2000GC000091>
- Nakanishi, M., Sager, W.W., Klaus, A., 1999. Magnetic lineations within Shatsky Rise, northwest Pacific Ocean: Implications for hot spot-triple junction interaction and oceanic plateau formation. *J. Geophys. Res.* 104, 7539–7556. <https://doi.org/10.1029/1999JB900002>
- Negi, J.G., Agrawal, P.K., Singh, A.P., Pandey, O.P., 1992. Bombay gravity high and eruption of Deccan flood basalts (India) from a shallow secondary plume. *Tectonophysics* 206, 341–350. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(92\)90385-J](https://doi.org/10.1016/0040-1951(92)90385-J)
- Newton, R.J., Pevitt, E.L., Wignall, P.B., Bottrell, S.H., 2004. Large shifts in the isotopic composition of seawater sulphate across the Permo–Triassic boundary in northern Italy. *Earth and Planetary Science Letters* 218, 331–345. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00676-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00676-9)
- 282
- Nielsen, L.C., DePaolo, D., Yoreo, J.D., 2012. Self-consistent ion-by-ion growth model for kinetic isotopic fractionation during calcite precipitation. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2012.02.009>
- Owens, J.D., Gill, B.C., Jenkyns, H.C., Bates, S.M., Severmann, S., Kuypers, M.M.M., Woodfine, R.G., Lyons, T.W., 2013. Sulfur isotopes track the global extent and dynamics of euxinia during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110, 18407–18412. <https://doi.org/10.1073/pnas.1305304110>
- Pardo, A., Adatte, T., Keller, G., Oberhänsli, H., 1999. Palaeoenvironmental changes across the Cretaceous–Tertiary boundary at Koshak, Kazakhstan, based on planktic foraminifera and clay mineralogy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 154, 247–273. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(99\)00114-5](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(99)00114-5)
- Paris, G., Adkins, J.F., Sessions, A.L., Webb, S.M., Fischer, W.W., 2014a. Neoproterozoic carbonate-associated sulfate records positive $\Delta^{33}\text{S}$ anomalies. *Science* 346, 739–741. <https://doi.org/10.1126/science.1258211>
- Paris, G., Donnadiou, Y., Beaumont, V., Fluteau, F., Godd eris, Y., 2016. Geochemical consequences of intense pulse-like degassing during the onset of the Central Atlantic Magmatic Province. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 441, 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.04.011>
- Paris, G., Fehrenbacher, J.S., Sessions, A.L., Spero, H.J., Adkins, J.F., 2014b. Experimental determination of carbonate-associated sulfate $\delta^{34}\text{S}$ in planktonic foraminifera shells. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 15, 1452–1461. <https://doi.org/10.1002/2014GC005295>
- Paris, G., Sessions, A.L., Subhas, A.V., Adkins, J.F., 2013. MC-ICP-MS measurement of $\delta^{34}\text{S}$ and $\Delta^{33}\text{S}$ in small amounts of dissolved sulfate. *Chemical Geology* 345, 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.02.022>

- Payne, J.L., Turchyn, A.V., Paytan, A., DePaolo, D.J., Lehrmann, D.J., Yu, M., Wei, J., 2010. Calcium isotope constraints on the end-Permian mass extinction. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107, 8543–8548. <https://doi.org/10.1073/pnas.0914065107>
- Paytan, A., Griffith, E.M., 2007. Marine barite: Recorder of variations in ocean export productivity. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 54, 687–705. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.01.007>
- Paytan, A., Kastner, M., Campbell, D., Thiemens, M.H., 2004. Seawater Sulfur Isotope Fluctuations in the Cretaceous. *Science* 304, 1663–1665. <https://doi.org/10.1126/science.1095258>
- Paytan, A., Kastner, M., Campbell, D., Thiemens, M.H., 1998. Sulfur Isotopic Composition of Cenozoic Seawater Sulfate. *Science* 282, 1459–1462. <https://doi.org/10.1126/science.282.5393.1459>
- Paytan, A., Mearon, S., Cobb, K., Kastner, M., 2002. Origin of marine barite deposits: Sr and S isotope characterization. *Geol* 30, 747. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)030<0747:OOMBDS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<0747:OOMBDS>2.0.CO;2)
- Paytan, A., Yao, W., Faul, K.L., Gray, E.T., 2020a. Sulfur Isotope Stratigraphy, in: *Geologic Time Scale 2020*. Elsevier, pp. 259–278. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00009-7>
- Paytan, A., Yao, W., Faul, K.L., Gray, E.T., 2020b. Sulfur Isotope Stratigraphy, in: *Geologic Time Scale 2020*. Elsevier, pp. 259–278. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00009-7>
- Pellerin, A., Antler, G., Holm, S.A., Findlay, A.J., Crockford, P.W., Turchyn, A.V., Jørgensen, B.B., Finster, K., 2019. Large sulfur isotope fractionation by bacterial sulfide oxidation. *Sci. Adv.* 5, eaaw1480. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw1480>
- Penman, D.E., Zachos, J.C., 2018. New constraints on massive carbon release and recovery processes during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Environ. Res. Lett.* 13, 105008. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aae285>
- Percival, L.M.E., Witt, M.L.I., Mather, T.A., Hermoso, M., Jenkyns, H.C., Hesselbo, S.P., Al-Suwaidi, A.H., Storm, M.S., Xu, W., Ruhl, M., 2015. Globally enhanced mercury deposition during the end-Pliensbachian extinction and Toarcian OAE: A link to the Karoo–Ferrar Large Igneous Province. *Earth and Planetary Science Letters* 428, 267–280. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.06.064>
- 283
- Perrin, J., Rivard, C., Vielzeuf, D., Laporte, D., Fonquernie, C., Ricolleau, A., Cotte, M., Floquet, N., 2017. The coordination of sulfur in synthetic and biogenic Mg calcites: The red coral case. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 197, 226–244. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.10.017>
- Petrizzo, M.R., Premoli Silva, I., Ferrari, P. (Eds.), 2006. DATA REPORT: PALEOGENE PLANKTONIC FORAMINIFER BIOSTRATIGRAPHY, ODP LEG 198 HOLES 1209A, 1210A, AND 1211A (SHATSKY RISE, NORTHWEST PACIFIC OCEAN), *Proceedings of the Ocean Drilling Program*. Ocean Drilling Program. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.198.2006>
- Petsch, S.T., Berner, R.A., 1998. Coupling the geochemical cycles of C, P, Fe, and S; the effect on atmospheric O₂ and the isotopic records of carbon and sulfur. *American Journal of Science* 298, 246–262. <https://doi.org/10.2475/ajs.298.3.246>
- Playà, E., Cendón, D.I., Travé, A., Chivas, A.R., García, A., 2007. Non-marine evaporites with both inherited marine and continental signatures: The Gulf of Carpentaria, Australia, at ~70 ka. *Sedimentary Geology* 201, 267–285. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2007.05.010>
- Pope, K.O., Baines, K.H., Ocampo, A.C., Ivanov, B.A., 1997a. Energy, volatile production, and climatic effects of the Chicxulub Cretaceous/Tertiary impact. *Journal of Geophysical Research: Planets* (1991–2012) 102, 21645–21664. <https://doi.org/10.1029/97JE01743>
- Pope, K.O., Baines, K.H., Ocampo, A.C., Ivanov, B.A., 1997b. Energy, volatile production, and climatic effects of the Chicxulub Cretaceous/Tertiary impact. *J. Geophys. Res.* 102, 21645–21664. <https://doi.org/10.1029/97JE01743>

- Premoli Silva, I., Petrizzo, M.R., Melloni, D. (Eds.), 2005. DATA REPORT: PLANKTONIC FORAMINIFERAL BIOSTRATIGRAPHY ACROSS THE CRETACEOUS/PALEOCENE BOUNDARY AT SHATSKY RISE (ODP LEG 198, NORTHWEST PACIFIC), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Volume 198. Ocean Drilling Program.
- Present, T.M., Adkins, J.F., Fischer, W.W., 2020. Variability in Sulfur Isotope Records of Phanerozoic Seawater Sulfate. *Geophys. Res. Lett.* 47. <https://doi.org/10.1029/2020GL088766>
- Present, T.M., Gutierrez, M., Paris, G., Kerans, C., Grotzinger, J.P., Adkins, J.F., 2019. Diagenetic controls on the isotopic composition of carbonate-associated sulphate in the Permian Capitan Reef Complex, West Texas. *Sedimentology* 66, 2605–2626. <https://doi.org/10.1111/sed.12615>
- Present, T.M., Paris, G., Burke, A., Fischer, W.W., Adkins, J.F., 2015. Large Carbonate Associated Sulfate isotopic variability between brachiopods, micrite, and other sedimentary components in Late Ordovician strata. *Earth and Planetary Science Letters* 432, 187–198. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.10.005>
- Raab, M., Spiro, B., 1991. Sulfur isotopic variations during seawater evaporation with fractional crystallization. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section* 86, 323–333. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(91\)90014-N](https://doi.org/10.1016/0168-9622(91)90014-N)
- Raup, D.M., Sepkoski, J.J., 1982. Mass Extinctions in the Marine Fossil Record. *Science* 215, 1501–1503. <https://doi.org/10.1126/science.215.4539.1501>
- Rees, C.E., 1973. A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 1141–1162. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90052-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90052-5)
- Rees, C.E., Jenkins, W.J., Monster, J., 1978. The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 377–381. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90268-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90268-5)
- Regenberg, M., 2007. Early diagenetic overprint in Caribbean sediment cores and its effect on the geochemical composition of planktonic foraminifera 17.
- Renne, P.R., Deino, A.L., Hilgen, F.J., Kuiper, K.F., Mark, D.F., Mitchell, W.S., Morgan, L.E., Mundil, R., Smit, J., 2013. Time Scales of Critical Events Around the Cretaceous-Paleogene Boundary. *Science* 339, 684. <https://doi.org/10.1126/science.1230492>
- Renne, P.R., Sprain, C.J., Richards, M.A., Self, S., Vanderkluysen, L., Pande, K., 2015. State shift in Deccan volcanism at the Cretaceous-Paleogene boundary, possibly induced by impact. *Science* 350, 76–78. <https://doi.org/10.1126/science.aac7549>
284
- Rennie, V.C.F., Paris, G., Sessions, A.L., Abramovich, S., Turchyn, A.V., Adkins, J.F., 2018. Cenozoic record of $\delta^{34}\text{S}$ in foraminiferal calcite implies an early Eocene shift to deep-ocean sulfide burial. *Nature Geosci* 11, 761–765. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0200-y>
- Rennie, V.C.F., Turchyn, A.V., 2014. The preservation of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{33}\text{S}$ in carbonate-associated sulfate during marine diagenesis: A 25 Myr test case using marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 395, 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.025>
- Revelle, R., Suess, H.E., 1957. Carbon Dioxide Exchange Between Atmosphere and Ocean and the Question of an Increase of Atmospheric CO₂ during the Past Decades. *Tellus* 9, 18–27. <https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1957.tb01849.x>
- Richards, M.A., Alvarez, W., Self, S., Karlstrom, L., Renne, P.R., Manga, M., Sprain, C.J., Smit, J., Vanderkluysen, L., Gibson, S.A., 2015. Triggering of the largest Deccan eruptions by the Chicxulub impact. *Geological Society of America Bulletin* 127, 1507–1520. <https://doi.org/10.1130/B31167.1>
- Ridgwell, A., Zeebe, R., 2005. The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system. *Earth and Planetary Science Letters* 234, 299–315. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.03.006>

- Ridgwell, A.J., 2003. An end to the “rain ratio” reign?: AN END TO THE RAIN RATIO REIGN. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 4, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2003GC000512>
- Robertson, D.S., Lewis, W.M., Sheehan, P.M., Toon, O.B., 2013. K-Pg extinction patterns in marine and freshwater environments: The impact winter model. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 118, 1006–1014. <https://doi.org/10.1002/jgrg.20086>
- Rosenthal, Y., Holbourn, A.E., Kulhanek, D.K., Expedition 363 Scientists, 2018. Expedition 363 summary, Proceedings of the International Ocean Discovery Program. International Ocean Discovery Program. <https://doi.org/10.14379/iodp.proc.363.2018>
- Royer, D.L., 2006. CO₂-forced climate thresholds during the Phanerozoic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 5665–5675. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.031>
- Royer, D.L., Berner, R.A., Montañez, I.P., Tabor, N.J., Beerling, D.J., 2004. CO₂ as a primary driver of Phanerozoic climate. *GSA Today* 14, 4. [https://doi.org/10.1130/1052-5173\(2004\)014<4:CAAPDO>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/1052-5173(2004)014<4:CAAPDO>2.0.CO;2)
- Royer, D.L., Berner, R.A., Park, J., 2007. Climate sensitivity constrained by CO₂ concentrations over the past 420 million years. *Nature* 446, 530–532. <https://doi.org/10.1038/nature05699>
- Rudge, J.F., Reynolds, B.C., Bourdon, B., 2009. The double spike toolbox. *Chemical Geology* 265, 420–431. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.05.010>
- Rudnicki, M.D., Elderfield, H., Spiro, B., 2001. Fractionation of sulfur isotopes during bacterial sulfate reduction in deep ocean sediments at elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 777–789. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00579-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00579-2)
- Ruiz, F.M., Huertas, M.O., Palomo, I., Barbieri, M., 1992. The geochemistry and mineralogy of the Cretaceous-Tertiary boundary at Agost (southeast Spain). *Chemical Geology* 95, 265–281. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90016-X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90016-X)
- Russell, W.A., Papanastassiou, D.A., Tombrello, T.A., 1978. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 1075–1090. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90105-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90105-9)
- Sanyal, A., Hemming, N.G., Hanson, G.N., Broecker, W.S., 1995. Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera. *Nature* 373, 234–236. <https://doi.org/10.1038/373234a0>
- Sayles, F.L., 1981. The composition and diagenesis of interstitial solutions—II. Fluxes and diagenesis at the water-sediment interface in the high latitude North and South Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 1061–1086. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90132-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90132-0)
- 285
- Sayles, F.L., 1979. The composition and diagenesis of interstitial solutions—I. Fluxes across the seawater-sediment interface in the Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 527–545. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90163-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90163-7)
- Schoene, B., Eddy, M.P., Keller, C.B., Samperton, K.M., 2021. An evaluation of Deccan Traps eruption rates using geochronologic data. *Geochronology* 3, 181–198. <https://doi.org/10.5194/gchron-3-181-2021>
- Schoene, B., Eddy, M.P., Samperton, K.M., Keller, C.B., Keller, G., Adatte, T., Khadri, S.F.R., 2019. U-Pb constraints on pulsed eruption of the Deccan Traps across the end-Cretaceous mass extinction. *Science* 363, 862–866. <https://doi.org/10.1126/science.aau2422>
- Self, S., Schmidt, A., Mather, T.A., 2014. Emplacement characteristics, time scales, and volcanic gas release rates of continental flood basalt eruptions on Earth, in: *Volcanism, Impacts, and Mass Extinctions: Causes and Effects*. Geological Society of America. [https://doi.org/10.1130/2014.2505\(16\)](https://doi.org/10.1130/2014.2505(16))
- Sepkoski, J.J., 1996. Patterns of Phanerozoic Extinction: a Perspective from Global Data Bases, in: Walliser, O.H. (Ed.), *Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic: Results of the International Interdisciplinary Cooperation in the IGCP-Project 216 “Global Biological Events in*

- Earth History.” Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 35–51. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79634-0_4
- Sexton, P.F., Wilson, P.A., Pearson, P.N., 2006. Microstructural and geochemical perspectives on planktic foraminiferal preservation: “Glassy” versus “Frosty”: PLANKTIC FORAMINIFERA. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 7, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2006GC001291>
- Shen, L., Wang, L., Liu, C., Zhao, Y., 2021. Sr, S, and O Isotope Compositions of Evaporites in the Lanping–Simao Basin, China. *Minerals* 11, 96. <https://doi.org/10.3390/min11020096>
- Shimizu, N., Hart, S.R., 1982. Isotope fractionation in secondary ion mass spectrometry. *Journal of Applied Physics* 53, 1303–1311. <https://doi.org/10.1063/1.330636>
- Sibert, E.C., Hull, P.M., Norris, R.D., 2014. Resilience of Pacific pelagic fish across the Cretaceous/Palaeogene mass extinction. *Nature Geosci* 7, 667–670. <https://doi.org/10.1038/ngeo2227>
- Sim, M.S., Bosak, T., Ono, S., 2011. Large Sulfur Isotope Fractionation Does Not Require Disproportionation. *Science* 333, 74–77. <https://doi.org/10.1126/science.1205103>
- Sim, M.S., Ono, S., Hurtgen, M.T., 2015. Sulfur isotope evidence for low and fluctuating sulfate levels in the Late Devonian ocean and the potential link with the mass extinction event. *Earth and Planetary Science Letters* 419, 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.03.009>
- Sime, N.G., De La Rocha, C.L., Galy, A., 2005. Negligible temperature dependence of calcium isotope fractionation in 12 species of planktonic foraminifera. *Earth and Planetary Science Letters* 232, 51–66. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.01.011>
- Sime, N.G., De La Rocha, C.L., Tipper, E.T., Tripathi, A., Galy, A., Bickle, M.J., 2007. Interpreting the Ca isotope record of marine biogenic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3979–3989. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.06.009>
- Skulan, J., DePaolo, D.J., Owens, T.L., 1997. Biological control of calcium isotopic abundances in the global calcium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2505–2510. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00047-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00047-1)
- Song, Haijun, Song, Huyue, Tong, J., Gordon, G.W., Wignall, P.B., Tian, L., Zheng, W., Algeo, T.J., Liang, L., Bai, R., Wu, K., Anbar, A.D., 2021. Conodont calcium isotopic evidence for multiple shelf acidification events during the Early Triassic. *Chemical Geology* 562, 120038. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.120038>
- Song, Haijun, Wignall, P.B., Chu, D., Tong, J., Sun, Y., Song, Huyue, He, W., Tian, L., 2014. Anoxia/high temperature double whammy during the Permian-Triassic marine crisis and its aftermath. *Sci Rep* 4, 4132. <https://doi.org/10.1038/srep04132>
- Song, Haijun, Wignall, P.B., Song, Huyue, Dai, X., Chu, D., 2019. Seawater Temperature and Dissolved Oxygen over the Past 500 Million Years. *J. Earth Sci.* 30, 236–243. <https://doi.org/10.1007/s12583-018-1002-2>
- 286
- Sprain, C.J., Renne, P.R., Vanderkluisen, L., Pande, K., Self, S., Mittal, T., 2019. The eruptive tempo of Deccan volcanism in relation to the Cretaceous-Paleogene boundary. *Science* 363, 866–870. <https://doi.org/10.1126/science.aav1446>
- Stanley, S.M., Hardie, L.A., 1998. Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 144, 3–19. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(98\)00109-6](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(98)00109-6)
- Starr, C., 1993. Atmospheric CO₂ residence time and the carbon cycle. *Energy* 18, 1297–1310. [https://doi.org/10.1016/0360-5442\(93\)90017-8](https://doi.org/10.1016/0360-5442(93)90017-8)
- Staudt, W.J., Schoonen, M.A.A., 1995. Sulfate Incorporation into Sedimentary Carbonates. *ACS Symposium Series* 612. <https://doi.org/10.1021/bk-1995-0612>
- Stott, L.D., Kennett, J.P., et al., 1990. THE PALEOCEANOGRAPHIC AND PALEOCLIMATIC SIGNATURE OF THE CRETACEOUS/PALEOGENE BOUNDARY IN THE ANTARCTIC: STABLE ISOTOPIC

- RESULTS FROM ODP LEG 113 in Proceedings of the Ocean Drilling Program, 113 Scientific Reports, Proceedings of the Ocean Drilling Program. Ocean Drilling Program. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.113.1990>
- Strauss, H., 1999. Geological evolution from isotope proxy signals — sulfur. *Chemical Geology* 161, 89–101. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00082-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00082-0)
- Strauss, H., 1997. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 132, 97–118. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(97\)00067-9](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(97)00067-9)
- Sweeney, R.E., Kaplan, I.R., 1980. Stable isotope composition of dissolved sulfate and hydrogen sulfide in the Black Sea. *Marine Chemistry* 9, 145–152. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90064-X](https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90064-X)
- Tang, J., Dietzel, M., Böhm, F., Köhler, S.J., Eisenhauer, A., 2008. Sr²⁺/Ca²⁺ and ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca fractionation during inorganic calcite formation: II. Ca isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 3733–3745. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.033>
- Thamdrup, B., Fossing, H., Jørgensen, B.B., 1994. Manganese, iron and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus bay, Denmark. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5115–5129. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90298-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90298-4)
- Thibault, N., Harlou, R., Schovsbo, N.H., Stemmerik, L., Surlyk, F., 2016. Late Cretaceous (late Campanian–Maastrichtian) sea-surface temperature record of the Boreal Chalk Sea. *Clim. Past* 12, 429–438. <https://doi.org/10.5194/cp-12-429-2016>
- Thode, H.G., Macnamara, J., Collins, C.B., 1949. NATURAL VARIATIONS IN THE ISOTOPIC CONTENT OF SULPHUR AND THEIR SIGNIFICANCE. *Can. J. Res.* 27b, 361–373. <https://doi.org/10.1139/cjr49b-038>
- Thomazo, C., Brayard, A., Elmeknessi, S., Vennin, E., Olivier, N., Caravaca, G., Escarguel, G., Fara, E., Bylund, K.G., Jenks, J.F., Stephen, D.A., Killingsworth, B., Sansjofre, P., Cartigny, P., 2019. Multiple sulfur isotope signals associated with the late Smithian event and the Smithian/Spathian boundary. *Earth-Science Reviews* 195, 96–113. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.06.019>
- Tostevin, R., Turchyn, A.V., Farquhar, J., Johnston, D.T., Eldridge, D.L., Bishop, J.K.B., Mcllvin, M., 2014. Multiple sulfur isotope constraints on the modern sulfur cycle. *Earth and Planetary Science Letters* 396, 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.057>
- Toyama, K., Paytan, A., Sawada, K., Hasegawa, T., 2020. Sulfur isotope ratios in co-occurring barite and carbonate from Eocene sediments: A comparison study. *Chemical Geology* 535, 119454. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119454>
- Turchyn, A.V., Schrag, D.P., 2004. Oxygen Isotope Constraints on the Sulfur Cycle over the Past 10 Million Years. *Science* 303, 2004–2007. <https://doi.org/10.1126/science.1092296>
- Vellekoop, J., Esmeray-Senlet, S., Miller, K.G., Browning, J.V., Sluijs, A., van de Schootbrugge, B., Sinninghe Damsté, J.S., Brinkhuis, H., 2016. Evidence for Cretaceous-Paleogene boundary bolide “impact winter” conditions from New Jersey, USA. *Geology* 44, 619–622. <https://doi.org/10.1130/G37961.1>
- 287
- Vellekoop, J., Holwerda, F., Prámparo, M.B., Willmott, V., Schouten, S., Cúneo, N.R., Scasso, R.A., Brinkhuis, H., 2017. Climate and sea-level changes across a shallow marine Cretaceous-Palaeogene boundary succession in Patagonia, Argentina. *Palaeontology* 60, 519–534. <https://doi.org/10.1111/pala.12297>
- Vellekoop, J., Sluijs, A., Smit, J., Schouten, S., Weijers, J.W.H., Damsté, J.S.S., Brinkhuis, H., 2014. Rapid short-term cooling following the Chicxulub impact at the Cretaceous–Paleogene boundary. *PNAS* 111, 7537–7541. <https://doi.org/10.1073/pnas.1319253111>

- Venkatesan, T.R., Pande, K., Gopalan, K., 1993. Did Deccan volcanism pre-date the Cretaceous/Tertiary transition? *Earth and Planetary Science Letters* 119, 181–189. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(93\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90015-2)
- Vigier, N., Rollion-Bard, C., Spezzaferri, S., Brunet, F., 2007. In situ measurements of Li isotopes in foraminifera: IN SITU MEASUREMENTS OF LI ISOTOPES. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 8, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2006GC001432>
- Voigt, S., Gale, A.S., Jung, C., Jenkyns, H.C., 2012. Global correlation of Upper Campanian - Maastrichtian successions using carbon-isotope stratigraphy: development of a new Maastrichtian timescale. *nos* 45, 25–53. <https://doi.org/10.1127/0078-0421/2012/0016>
- Volk, T., Hoffert, M.I., 2013. Ocean Carbon Pumps: Analysis of Relative Strengths and Efficiencies in Ocean-Driven Atmospheric CO₂ Changes, in: Sundquist, E.T., Broecker, W.S. (Eds.), *Geophysical Monograph Series*. American Geophysical Union, Washington, D. C., pp. 99–110. <https://doi.org/10.1029/GM032p0099>
- W. Burdett, J., A. Arthur, M., Richardson, M., 1989. A Neogene seawater sulfur isotope age curve from calcareous pelagic microfossils. *Earth and Planetary Science Letters* 94, 189–198. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(89\)90138-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(89)90138-6)
- Wade, B.S., Pearson, P.N., Berggren, W.A., Pälike, H., 2011. Review and revision of Cenozoic tropical planktonic foraminiferal biostratigraphy and calibration to the geomagnetic polarity and astronomical time scale. *Earth-Science Reviews* 104, 111–142. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2010.09.003>
- Walker, J.C.G., 1986. Global geochemical cycles of carbon, sulfur and oxygen. *Marine Geology* 70, 159–174. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(86\)90093-9](https://doi.org/10.1016/0025-3227(86)90093-9)
- Wang, J., Jacobson, A.D., Zhang, H., Ramezani, J., Sageman, B.B., Hurtgen, M.T., Bowring, S.A., Shen, S.-Z., 2019. Coupled $\delta^{44}\text{Ca}$, $\delta^{88}\text{Sr}$, and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ geochemistry across the end-Permian mass extinction event. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 262, 143–165. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.07.035>
- Watson, E.B., 2004. A conceptual model for near-surface kinetic controls on the trace-element and stable isotope composition of abiogenic calcite crystals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1473–1488. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.003>
- Westerhold, T., Marwan, N., Drury, A.J., Liebrand, D., Agnini, C., Anagnostou, E., Barnett, J.S.K., Bohaty, S.M., De Vleeschouwer, D., Florindo, F., Frederichs, T., Hodell, D.A., Holbourn, A.E., Kroon, D., Lauretano, V., Littler, K., Lourens, L.J., Lyle, M., Pälike, H., Röhl, U., Tian, J., Wilkens, R.H., Wilson, P.A., Zachos, J.C., 2020. An astronomically dated record of Earth's climate and its predictability over the last 66 million years. *Science* 369, 1383–1387. <https://doi.org/10.1126/science.aba6853>
- Weyer, S., Schwieters, J.B., 2003. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry* 226, 355–368. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(03\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(03)00078-2)
- Wignall, P.B., 2001. Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth-Science Reviews* 53, 1–33. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00037-4](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00037-4)
- Witts, J.D., 2016. Marine biodiversity during the latest Cretaceous in Antarctica and the nature of the Cretaceous–Paleogene mass extinction 345.
- Witts, J.D., Newton, R.J., Mills, B.J.W., Wignall, P.B., Bottrell, S.H., Hall, J.L.O., Francis, J.E., Alistair Crame, J., 2018. The impact of the Cretaceous–Paleogene (K–Pg) mass extinction event on the global sulfur cycle: 288
Evidence from Seymour Island, Antarctica. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 230, 17–45. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.02.037>

- Wolf-Gladrow, D.A., Zeebe, R.E., Klaas, C., Körtzinger, A., Dickson, A.G., 2007. Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. *Marine Chemistry* 106, 287–300. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.01.006>
- Wortmann, U.G., Chernyavsky, B.M., 2007. Effect of evaporite deposition on Early Cretaceous carbon and sulphur cycling. *Nature* 446, 654–656. <https://doi.org/10.1038/nature05693>
- Wortmann, U.G., Paytan, A., 2012. Rapid Variability of Seawater Chemistry Over the Past 130 Million Years. *Science* 337, 334–336. <https://doi.org/10.1126/science.1220656>
- Wotte, T., Shields-Zhou, G.A., Strauss, H., 2012. Carbonate-associated sulfate: Experimental comparisons of common extraction methods and recommendations toward a standard analytical protocol. *Chemical Geology* 326–327, 132–144. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.020>
- Yao, W., Millero, F.J., 1996. Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe(III) oxides in seawater. *Marine Chemistry* 52, 1–16. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00072-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00072-0)
- Yao, W., Paytan, A., Griffith, E.M., Martínez-Ruiz, F., Markovic, S., Wortmann, U.G., 2020. A revised seawater sulfate S-isotope curve for the Eocene. *Chemical Geology* 532, 119382. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119382>
- Yu, J., Elderfield, H., Jin, Z., Tomascak, P., Rohling, E.J., 2014. Controls on Sr/Ca in benthic foraminifera and implications for seawater Sr/Ca during the late Pleistocene. *Quaternary Science Reviews* 98, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.05.018>
- Yu, T.-L., Wang, B.-S., Shen, C.-C., Wang, P.-L., Yang, T.F., Burr, G.S., Chen, Y.-G., 2017. Improved analytical techniques of sulfur isotopic composition in nanomole quantities by MC-ICP-MS. *Analytica Chimica Acta* 988, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.08.012>
- Zachos, J.C., Arthur, M.A., Dean, W.E., 1989. Geochemical evidence for suppression of pelagic marine productivity at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* 337, 61–64. <https://doi.org/10.1038/337061a0>
- Zachos, J.C., Dickens, G.R., Zeebe, R.E., 2008. An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. *Nature* 451, 279–283. <https://doi.org/10.1038/nature06588>
- Zeebe, R.E., 2012. LOSCAR: Long-term Ocean-atmosphere-Sediment Carbon cycle Reservoir Model v2.0.4. *Geosci. Model Dev.* 5, 149–166. <https://doi.org/10.5194/gmd-5-149-2012>
- Zeebe, R.E., Wolf-Gladrow, D., 2001. CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes.
- Zeebe, R.E., Zachos, J.C., 2013. Long-term legacy of massive carbon input to the Earth system: Anthropocene versus Eocene. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 371, 20120006. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0006>
- Zhang, Z., Wang, J., 2022. A modified surface kinetic model for calcium and strontium isotope fractionation during calcite precipitation.
- Zhu, P., Macdougall, J.D., 1998. Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1691–1698. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00110-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00110-0)

Chapitre V

Conclusion

La limite Crétacé-Paléogène (K-Pg) est caractérisée par l'une des plus grandes extinctions de masse de l'histoire de la Terre, elle-même caractérisée par une extinction des organismes calcificateurs planctoniques marins. On pense que l'un des principaux moteurs de cette crise de biocalcification est l'augmentation de la concentration de CO₂ et SO₂ atmosphérique déclenchés par le volcanisme du Deccan, couplé avec l'impact de météorite de Chicxulub. Ces rejets de gaz à effet de serre et d'aérosols ont probablement engendré des perturbations globales du cycle du carbone principalement via la perturbation de la pompe biologique et le système des carbonates.

Ce projet de thèse vise à apporter une lecture plus fine des perturbations paléoenvironnementales du cycle carbone à la transition K-Pg via l'utilisation de deux systèmes isotopique intimement liée au cycle du carbone. Ce projet s'articule donc autour de deux axes principaux: (1) le premier axe vise à mieux contraindre les perturbations du cycle du calcium à la transition K-Pg et (2) le deuxième axe vise à mieux contraindre les perturbations du cycle du soufre à travers cette transition ; deux cycles géochimiques encore mal contraints pour la crise K-Pg.

Dans ce but, nous avons mesuré la composition isotopique du soufre contenues dans les carbonates ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ = Carbonate-Associated Sulfate) ainsi que la composition isotopique du calcium afin de produire les premiers enregistrements du $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ (CAS: carbonate associated sulfate) et $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{carb}}$ avec la plus haute résolution produite jusqu'à aujourd'hui autour de la limite K-Pg (entre 68 et 62 Ma). Notre approche consiste à coupler l'étude de l'évolution de la composition isotopique de l'océan de surface et l'océan profond pour comprendre comme les deux océans dépendent aux différentes perturbations environnementales à travers la transition K-Pg.

Pour le premier axe de recherche le choix des isotopes du calcium se base sur le fait que la composition isotopie en calcium reflète les changements du cycle du calcium et/ou dépendant des paramètres du système carbonaté, la composition isotopique Ca des minéraux carbonatés précipités dans l'eau de mer ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) offre le potentiel de reconstruire certains des changements environnementaux qui se sont produits. Nous présentons ici de nouveaux enregistrements à haute résolution de $\delta^{44/40}\text{Ca}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ et Sr/Ca des foraminifères planctoniques et benthiques à travers la transition K-Pg de l'élévation Shatsky (Leg 198 ; Trou 1209C). L'enregistrement $\delta^{44/40}\text{Ca}$ montre une succession de changements rapides d'environ -0,4 ‰ à travers la transition K-Pg. Ils sont similaires entre les enregistrements planctoniques et

benthiques, mais présentent néanmoins des différences. Ces changements ont eu lieu sur une échelle de temps nettement plus courte que le temps de résidence du calcium dans les océans et il est donc peu probable qu'ils résultent d'un déséquilibre global du bilan de calcium océanique. Au lieu de cela, les changements dans le facteur de fractionnement entre les minéraux carbonatés et l'eau de mer en réponse aux changements dans les taux de précipitation peuvent expliquer les enregistrements $\delta^{44/40}\text{Ca}$ et Sr/Ca observés. Les enregistrements benthiques et planctoniques de $\delta^{44/40}\text{Ca}$ avant et après la limite K-Pg sont donc mieux expliqués par une succession d'épisodes de changements d'alcalinité de l'océan liés au timing entre l'augmentation de l'altération continentale et la crise de biocalcification causée par les émissions du volcanisme du Deccan. La compensation des carbonates par la dissolution des sédiments carbonatés, la réduction de la biocalcification et/ou l'augmentation de l'altération continentale ont dû se produire pour compenser l'excès de CO_2 , entraînant finalement des changements rapides dans la chimie des carbonates océaniques, en combinaison avec une réduction de l'exportation de l'alcalinité de surface en réponse à la crise de biominéralisation planctonique du Paléogène précoce.

Le deuxième axe vise à mieux contraindre les perturbations des conditions redox en lien avec les perturbations de la pompe biologique à travers cette transition. Dans ce but, nous présentons ici deux nouveaux enregistrements de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$. Ces enregistrements fournissent des résultats différents avec des valeurs pour les foraminifères benthiques différentes de celles des foraminifères planctoniques pour un même niveau stratigraphique. L'enregistrement isotopique des sulfates de l'eau de mer (tel que reflété par le signal planctonique $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$) durant cette période ne montre aucune influence globale directe ou indirecte du volcanisme du Deccan, de l'impact ou de l'évènement d'extinction de masse durant le million d'années suivant la limite K-Pg. Par ailleurs, les nouvelles données en $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ planctonique soutiennent l'idée que l'extinction de masse à travers la transition K-Pg n'est pas associée à une perturbation majeure du cycle du soufre et/ou une expansion globale de conditions anoxiques. Cela distingue la limite K-Pg d'autres événements d'extinction de masse du Phanérozoïque, où il existe des preuves multiples du développement de conditions anoxiques associées aux perturbations du cycle du carbone.

Cependant nous suggérons qu'à l'échelle locale (i.e. au niveau du Pacifique équatorial) les perturbations du cycle du carbone et de la pompe biologique qui en résulte ont en effet impacter les conditions redox à l'échelle locale. Les foraminifères benthiques fournissent des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ différentes des foraminifères planctoniques. Nous interprétons cette signature isotopique comme le reflet de la profondeur de la RMS dans les sédiments, qui augmenterait au

passage de la limite K-Pg et pendant 1,2 Ma. En effet, les perturbations associées à la crise de la limite K-Pg semblent entraîner la suppression de la différence de composition isotopique du soufre entre les foraminifères planctoniques et benthiques. Des perturbations du cycle du soufre semblent donc avoir eu lieu à l'échelle locale au niveau du Pacifique équatorial. Suite à l'effondrement de l'export de matière organique lors de la crise de la K-Pg qui a supprimé le gradient isotopique pour le carbone du DIC océanique. La plus faible quantité de matière organique à reminéraliser aurait diminué la consommation d'oxygène par respiration aérobie. Ces données suggèrent une baisse de l'intensité de la réduction microbienne des sulfates au niveau de notre site d'étude en réponse à l'effondrement de la pompe biologique suite à l'extinction de masse à la K-Pg.

Ainsi, grâce à une approche novatrice couplant géochimie isotopique de pointe et micropaléontologie, nous avons pu fournir des informations nouvelles sur la crise de la limite K-Pg et l'évolution du cycle du carbone au cours de la transition Méso-Cénozoïque. Cependant, un certain nombre de questions demeurent en suspens. Notamment, il est compliqué de comprendre pourquoi les foraminifères benthiques présentent une signature isotopique du soufre différente des planctonique alors que le niveau d'altération diagénétique est peu élevé pour ces deux types d'organismes. Ainsi, comprendre si l'océan était potentiellement stratifié isotopiquement pour le soufre ou si les foraminifères benthiques peuvent enregistrer les migrations de la zone de réduction microbienne des sulfates nécessitent d'étendre l'approche proposée ici à d'autres sites d'étude, dans le Pacifique mais aussi dans l'Atlantique, et de trouver des équivalents modernes pour calibrer cette approche.

Annexes

Table C1: Données isotopiques du calcium, carbone, oxygène et les concentrations en éléments traces des échantillons planctoniques. Les données en rouge sont les échantillons ayant des rapports Me/Ca élevées et sont donc susceptible d'être démagnétisés.

Sample (Core, Section, Interval)	Depth (mbsf)	Depth (rmcd)	Age (Ma)	Taxon	$\delta^{44/40}\text{Ca}$ plk	$\pm 2\text{SD}$ $\delta^{44/40}\text{Ca}$ plk	Mg/Ca mmol/mol	Mn/Ca mmol/mol	Fe/Ca mmol/mol	Sr/Ca mmol/mol	Ba/Ca mmol/mol	RDS% Mg/Ca mmol/mol	RSD% Mn/Ca mmol/mol	RSD% Fe/Ca mmol/mol	RSD% Sr/Ca mmol/mol	RSD% Ba/Ca mmol/mol	Taxon	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\pm 2\text{SD}$ $\delta^{13}\text{C}$	$\pm 2\text{SD}$ $\delta^{18}\text{O}$
198_14 H_5 W_23-25	227.73	253.63	62.35	<i>Praemurica inconstans</i> (125-250 μm)	0.26	0.09	7.7	4.4E-02	1.0E-03	1.2	4.5E-02	3	1	2	1	2	<i>Praemurica inconstans</i> (125-250 μm)				
198_14 H_5 W_48-50	227.98	253.88	62.37	<i>Praemurica inconstans</i> (125-250 μm)	0.44	0.06	6.1	1.3E-02	9.9E-04	1.1	5.2E-03	3	1	2	1	2	<i>Praemurica inconstans</i> (125-250 μm)	1.7	-1.0	0.02	0.03
198_14 H_5 W_73-75	228.23	254.13	62.40	<i>Praemurica inconstans</i> (125-250 μm)			5.3	1.0E-02	9.6E-04	1.1	3.8E-03	1	2	5	1	5	<i>Praemurica inconstans</i> (125-250 μm)				
198_14 H_5 W_98-100	228.48	254.38	62.42	<i>Praemurica inconstans</i> (125-250 μm)	0.38	0.06	5.7	1.2E-02	9.4E-04	1.1	2.7E-03	3	1	2	1	2	<i>Praemurica inconstans</i> (125-250 μm)	1.1	-1.3	0.02	0.03
198_14 H_5 W_123-125	228.73	254.63	62.45	<i>Praemurica inconstans</i> (125-250 μm)	0.37	0.09	6.1	2.1E-02	9.6E-04	1.1	4.0E-03	3	1	2	1	2	<i>Praemurica inconstans</i> (125-250 μm)	1.8	-1.2	0.02	0.03
198_14 H_6 W_23-25	229.23	255.13	62.72	<i>Praemurica inconstans</i> (125-250 μm)	0.47	0.09	5.9	1.7E-02	1.0E-03	1.0	4.8E-03	3	1	2	1	2	<i>Praemurica inconstans</i> (125-250 μm)	2.0	-1.2	0.02	0.03
198_14 H_6 W_48-50	229.48	255.38	62.84	<i>Praemurica inconstans</i> (125-250 μm)	0.49	0.06	5.3	1.2E-02	9.4E-04	1.0	2.7E-03	3	1	2	1	2	<i>Praemurica inconstans</i> (125-250 μm)	1.5	-0.7	0.02	0.03
198_14 H_6 W_73-75	229.73	255.63	62.95	<i>Praemurica inconstans</i>	0.58	0.06	6.6	2.0E-02	9.6E-04	1.1	9.3E-03	3	1	2	1	2	<i>Praemurica inconstans</i>	1.3	0.4	0.02	0.03

198_14 H_6 W_98-100	229.98	255.88	63.07	(125-250 µm) <i>Praemurica inconstans</i> (125-250 µm)	0.52	0.06	6.2	2.2E-02	1.0E-03	1.0	7.8E-03	3	1	2	1	2	(125-250 µm) <i>Praemurica inconstans</i> (125-250 µm)	1.8	-1.1	0.02	0.03
198_14 H_6 W_123-125	230.23	256.13	63.18	<i>Praemurica inconstans</i> (125-250 µm)	0.55	0.06	5.4	1.4E-02	9.2E-04	1.0	3.5E-03	3	1	2	1	2	<i>Praemurica inconstans</i> (125-250 µm)	1.6	-0.9	0.02	0.03
198_15 H_1 W_23-25	231.23	257.49	63.81	<i>Chiloguembe lina morsei</i> (125-250µm)	0.73	0.11	6.9	2.2E-02	9.6E-04	1.0	3.7E-02	3	1	2	1	2	<i>Chiloguemb elina morsei</i> (125- 250µm)	1.4	-0.6	0.03	0.06
198_15 H_1 W_48-50	231.48	257.74	63.93	<i>Chiloguembe lina morsei</i> (125-250µm)	0.54	0.11	7.1	7.4E-03	9.5E-04	1.0	2.7E-03	19	4	4	5	2	<i>Chiloguemb elina morsei</i> (125- 250µm)	1.4	-0.8	0.03	0.06
198_15 H_1 W_73-75	231.73	257.99	64.07	<i>Chiloguembe lina morsei</i> (125-250µm)	0.59	0.11	7.0	2.0E-02	8.4E-04	1.0	1.6E-03	19	4	4	5	2	<i>Chiloguemb elina morsei</i> (125- 250µm)	1.4	-0.9	0.02	0.03
198_15 H_1 W_96-98	231.96	258.22	64.20	<i>Chiloguembe lina morsei</i> (125-250µm)	0.49	0.11	7.3	1.1E-02	8.3E-04	1.1	1.9E-03	19	4	4	5	2	<i>Chiloguemb elina morsei</i> (125- 250µm)	1.3	-1.2	0.03	0.06
198_15 H_1 W_123-125	232.23	258.49	64.35	<i>Chiloguembe lina morsei</i> (125-250µm)	0.51	0.11	7.1	1.0E-02	9.7E-04	1.0	6.3E-03	19	4	4	5	2	<i>Chiloguemb elina morsei</i> (125- 250µm)	1.6	-1.1	0.02	0.03
198_15 H_1 W_143-145	232.43	258.69	64.47	<i>Chiloguembe lina morsei</i> (125-250µm)	0.59	0.11	6.5	9.4E-03	9.4E-04	1.0	5.9E-03	19	4	4	5	2	<i>Chiloguemb elina morsei</i> (125- 250µm)	1.5	-1.0	0.03	0.06
198_15 H_2 W_8-10	232.58	258.84	64.55	<i>Chiloguembe lina morsei</i> (125-250µm)	0.56	0.11	6.8	1.2E-02	1.1E-03	1.0	5.2E-03	19	4	4	5	2	<i>Chiloguemb elina morsei</i> (125- 250µm)	1.6	-1.1	0.02	0.03
198_15 H_2 W_22-24	232.72	258.98	64.63	<i>Chiloguembe lina morsei</i> (125-250µm)	0.67	0.11	7.0	1.1E-02	7.8E-04	1.1	3.0E-03	19	4	4	5	2	<i>Chiloguemb elina morsei</i> (125- 250µm)	1.5	-1.2	0.03	0.06
198_15 H_2	232.88	259.14	64.72	<i>Chiloguembe lina morsei</i>	0.70	0.11	6.8	7.7E-03	8.7E-04	1.1	3.5E-03	14	6	16	1	15	<i>Chiloguemb elina morsei</i>	1.3	-1.4	0.02	0.03

W_38-40				(125-250µm)													(125-250µm)				
198_15 H_2 W_46-48	232.96	259.22	64.76	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	0.54	0.11	8.6	1.1E-02	8.3E-04	1.0	2.9E-03	14	6	16	1	15	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	1.4	-1.3	0.03	0.06
198_15 H_2 W_62-64	233.12	259.38	64.85	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	0.66	0.11	6.9	1.3E-02	1.0E-03	1.0	9.3E-03	19	4	4	5	2	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	1.7	-1.2	0.03	0.06
198_15 H_2 W_72-74	233.22	259.48	64.91	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	0.49	0.11	7.0	8.5E-03	1.0E-03	1.0	7.2E-03	19	4	4	5	2	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	1.3	-1.5	0.02	0.03
198_15 H_2 W_86-88	233.36	259.62	64.99	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	0.67	0.11	7.4	8.8E-03	9.2E-04	1.1	3.1E-03	19	4	4	5	2	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	1.4	-1.3	0.03	0.06
198_15 H_2 W_98-100	233.48	259.74	65.06	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	0.64	0.11	7.2	1.1E-02	1.3E-03	1.0	7.3E-03	19	4	4	5	2	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)				
198_15 H_2 W_111-113	233.61	259.87	65.13	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)			7.0	1.0E-02	9.1E-04	1.1	4.7E-03	19	4	4	5	2	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	1.6	-1.3	0.03	0.06
198_15 H_2 W_122-124	233.72	259.98	65.19	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	0.45	0.11	7.0	7.8E-03	1.2E-03	1.1	1.5E-02	19	4	4	5	2	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	1.1	-1.6	0.02	0.03
198_15 H_2 W_134-136	233.84	260.10	65.26	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	0.43	0.09	7.1	7.0E-03	9.3E-04	1.1	1.5E-02	19	4	4	5	2	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	1.8	-1.4	0.03	0.06
198_15 H_3 W_11-13	234.11	260.37	65.41	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	0.63	0.11	6.5	9.5E-03	8.4E-04	1.1	1.3E-02	19	4	4	5	2	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	2.1	-1.3	0.03	0.06
198_15 H_3 W_23-25	234.23	260.49	65.48	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	0.58	0.11	7.7	2.0E+00	3.0E-02	1.0	0.0E+00	19	4	4	5	2	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	2.2	-1.4	0.03	0.06
198_15 H_3	234.35	260.61	65.55	<i>Chiloguembelina morsei</i>	0.49	0.11	6.8	1.4E-02	1.4E-03	1.2	8.3E-03	19	4	4	5	2	<i>Chiloguembelina morsei</i>	2.0	-1.5	0.03	0.06

W_35-37				(125-250µm)													(125-250µm)				
198_15 H_3 W_48-50	234.48	260.74	65.62	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	0.66	0.11	6.7	8.4E-03	9.8E-04	1.1	3.1E-03	19	4	4	5	2	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	2.0	-1.4	0.03	0.06
198_15 H_3 W_60-62	234.60	260.86	65.69	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	0.56	0.09	8.1	1.4E-02	9.7E-04	1.1	5.2E-03	19	4	4	5	2	<i>Chiloguembelina morsei</i> (125-250µm)	1.3	-1.6	0.02	0.03
198_15 H_3 W_68-70	234.68	260.94	65.73	<i>Woodringina claytonensis</i> (125-63 µm)	0.67	0.12	10.2	3.5E-02	8.2E-04	1.1	3.1E-03	14	6	16	1	15	<i>Woodringina claytonensis</i> (125-63 µm)	1.4	-1.2	0.02	0.03
198_15 H_4 W_10-12	235.10	261.36	65.95	<i>Woodringina claytonensis</i> (125-63 µm)	0.67	0.12	9.9	4.7E-02	1.2E-03	1.0	6.2E-02	14	6	16	1	15	<i>Woodringina claytonensis</i> (125-63 µm)				
198_15 H_4 W_50-52	235.50	261.76	66.04	<i>Woodringina claytonensis</i> (125-63 µm)	0.82	0.12	10.0	1.9E-01	1.2E-03	0.9	3.0E-02	3	1	2	1	2	<i>Woodringina claytonensis</i> (125-63 µm)	1.1	-1.1	0.02	0.03
198_15 H_4 W_61-63	235.61	261.87	66.05	<i>Woodringina claytonensis</i> (125-63 µm)	0.66	0.11	10.1	1.7E-02	8.7E-04	1.1	2.0E-03	14	6	16	1	15	<i>Woodringina claytonensis</i> (125-63 µm)	1.2	-1.2	0.02	0.03
198_15 H_4 W_74-76	235.74	262.00	66.06	<i>Woodringina claytonensis</i> (125-63 µm)	0.57	0.12	8.2	3.0E-02	1.5E-03	1.1	2.6E-03	14	6	16	1	15	<i>Woodringina claytonensis</i> (125-63 µm)	1.2	-1.2	0.02	0.03
198_15 H_4 W_84-86	235.84	262.10	66.08	<i>Woodringina claytonensis</i> (125-63 µm)	0.80	0.11	8.0	1.3E-02	1.0E-03	1.0	2.1E-03	19	4	4	5	2	<i>Woodringina claytonensis</i> (125-63 µm)	1.2	-1.2	0.02	0.03
198_15 H_4 W_98-100	235.98	262.24	66.09	<i>Woodringina claytonensis</i> (125-63 µm)	0.78	0.09	9.0	1.1E-02	1.1E-03	1.1	3.4E-03	19	4	4	5	2	<i>Woodringina claytonensis</i> (125-63 µm)	1.3	-1.1	0.02	0.03
198_15 H_4 W_124-126	236.24	262.50	66.12	<i>Woodringina claytonensis</i> (125-63 µm)	0.68	0.09	7.8	1.5E-02	1.0E-03	1.1	4.1E-03	19	4	4	5	2	<i>Woodringina claytonensis</i> (125-63 µm)	1.3	-1.3	0.02	0.03
198_15 H_4	236.46	262.72	66.15	<i>Woodringina claytonensis</i>	0.77	0.12	6.8	4.7E-02	9.6E-04	1.0	3.8E-02	19	4	4	5	2	<i>Woodringina a</i>				

198_16 H_1 W_23-25	240.73	269.51	66.84	(250-125 µm) <i>Pseudoguem belina costulata</i> (250-125 µm)	0.57	0.12	3.9	1.3E-02	9.2E-04	0.7	9.1E-02	14	6	16	1	15					
198_16 H_1 W_49-51	240.99	269.77	66.86	<i>Pseudoguem belina costulata</i> (250-125 µm)			10.2	2.7E-02	6.6E-04	0.7	3.9E-02	14	6	16	1	15					
198_16 H_1 W_74-76	241.24	270.02	66.88	<i>Pseudoguem belina costulata</i> (250-125 µm)	0.71	0.12	6.9	2.5E-02	1.8E-03	0.8	9.1E-02	14	6	16	1	15					
198_16 H_1 W_99-101	241.49	270.27	66.91	<i>Pseudogoe mbelina costulata</i> (250-125 µm)			17.7	6.2E-02	9.8E-04	0.6	2.3E-01	14	6	16	1	15					
198_16 H_1 W_120-122	241.70	270.48	66.92	<i>Pseudogoe mbelina costulata</i> (250-125 µm)			6.9	9.7E-02	1.5E-03	0.7	7.4E-02	3	1	2	1	2					
198_16 H_1 W_145-147	241.95	270.73	66.95	<i>Pseudoguem belina costulata</i> (250-125 µm)	0.62	0.11	5.1	3.8E-02	1.0E-03	0.9	6.6E-02	3	1	2	1	2					
198_16 H_2 W_24-26	242.24	271.02	66.97	<i>Pseudoguem belina costulata</i> (250-125 µm)			4.6	7.7E-03	8.6E-04	1.0	3.8E-03	14	6	16	1	15	<i>Pseudoguem belina excolata</i>	2.5	-0.9	0.03	0.06
198_16 H_2 W_49-51	242.49	271.27	66.99	<i>Pseudoguem belina costulata</i> (250-125 µm)	0.64	0.11	4.9	7.3E-03	7.3E-04	1.0	4.2E-03	19	4	4	5	2	<i>Pseudoguem belina excolata</i>	2.5	-0.8	0.03	0.06
198_16 H_2	243.24	272.02	67.06	<i>Pseudoguem belina</i>	0.58	0.11	6.5	8.9E-03	1.1E-03	1.0	2.8E-03	14	6	16	1	15	<i>Pseudoguem belina</i>	2.5	-0.8	0.03	0.06

W_124-126				<i>costulata</i> (250-125 µm)													<i>excolata</i>				
198_16 H_2 W_145-147	243.45	272.23	67.08	<i>Pseudoguem belina costulata</i> (250-125 µm)	0.68	0.11	9.2	1.1E-02	1.2E-03	1.0	2.8E-03	14	6	16	1	15	<i>Pseudoguem belina excolata</i>	2.5	-0.8	0.03	0.06
198_16 H_3 W_25-27	243.75	272.53	67.10	<i>Pseudoguem belina costulata</i> (250-125 µm)	0.44	0.11	6.3	6.3E-03	7.9E-04	1.0	8.2E-04	14	6	16	1	15	<i>Pseudoguem belina excolata</i>	2.5	-1.0	0.03	0.06
198_16 H_3 W_49-51	243.99	272.77	67.12	<i>Pseudoguem belina costulata</i> (250-125 µm)			9.3	1.3E-02	1.1E-03	1.0	1.9E-03	14	6	16	1	15	<i>Pseudoguem belina excolata</i>	2.6	-0.9	0.03	0.06
198_16 H_3 W_75-77	244.25	273.03	67.15	<i>Pseudoguem belina costulata</i> (250-125 µm)	0.55	0.11	7.1	1.1E-02	1.0E-03	1.0	9.0E-03	14	6	16	1	15					
198_16 H_4 W_99-101	245.99	274.77	67.30	<i>Pseudoguem belina costulata</i> (250-125 µm)	0.66	0.11	5.3	8.2E-03	7.9E-04	0.9	4.1E-03	19	4	4	5	2	<i>Pseudoguem belina excolata</i>	2.9	-0.6	0.03	0.06
198_16 H_4 W_145-147	246.45	275.23	67.34	<i>Pseudoguem belina costulata</i> (250-125 µm)	0.59	0.11											<i>Pseudoguem belina excolata</i>	2.8	-0.7	0.02	0.03
198_16 H_5 W_23-25	246.73	275.51	67.36	<i>Pseudoguem belina costulata</i> (250-125 µm)	0.37	0.11											<i>Pseudoguem belina excolata</i>	2.9	-0.7	0.03	0.06
198_16 H_5 W_48-50	246.98	275.76	67.39	<i>Pseudoguem belina costulata</i> (250-125 µm)	0.60	0.11	5.7	1.3E-02	8.2E-04	0.9	2.3E-03	14	6	16	1	15	<i>Pseudoguem belina excolata</i>	2.9	-0.7	0.02	0.03

198_16 H_5 W_73-75	247.23	276.01	67.41	<i>Pseudoguem belina costulata (250-125 µm)</i>	0.45	0.11	7.8	1.6E-02	9.5E-04	1.0	3.2E-03	14	6	16	1	15	<i>Pseudoguem belina excolata</i>	2.7	-0.9	0.03	0.06
198_16 H_5 W_98-100	247.48	276.26	67.43	<i>Pseudoguem belina costulata (250-125 µm)</i>	0.52	0.09	5.7	2.2E-02	1.1E-03	1.0	3.6E-03	14	6	16	1	15	<i>Pseudoguem belina excolata</i>	2.8	-0.8	0.03	0.06
198_16 H_5 W_123-125	247.73	276.51	67.45	<i>Pseudoguem belina costulata (250-125 µm)</i>	0.62	0.09	7.0	3.0E-02	1.0E-03	0.9	3.5E-02	1	2	1	2						
198_16 H_5 W_148-150	247.98	276.76	67.47	<i>Pseudoguem belina costulata (250-125 µm)</i>	0.47	0.11	7.2	1.1E-02	8.2E-04	1.0	6.7E-03	14	6	16	1	15	<i>Pseudoguem belina excolata</i>	2.8	-0.8	0.03	0.06
198_16 H_6 W_23-25	248.23	277.01	67.49	<i>Pseudoguem belina costulata (250-125 µm)</i>	0.46	0.11	4.9	7.5E-03	8.3E-04	1.0	2.1E-03	19	4	4	5	2	<i>Pseudoguem belina excolata</i>	2.9	-1.0	0.03	0.06
198_16 H_6 W_48-50	248.48	277.26	67.52	<i>Pseudoguem belina costulata (250-125 µm)</i>	0.58	0.11	5.1	6.6E-03	8.7E-04	1.0	1.4E-03	19	4	4	5	2	<i>Pseudoguem belina excolata</i>	3.0	-0.9	0.03	0.06
198_16 H_6 W_74-76	248.73	277.51	67.54	<i>Pseudogue mbelina costulata (250-125 µm)</i>	0.61	0.09	6.1	7.3E-02	1.3E-03	0.9	2.4E-02	3	1	2	1	2					
198_16 H_6 W_98-100	248.98	277.76	67.56	<i>Pseudoguem belina costulata (250-125 µm)</i>	0.60	0.09	5.0	4.0E-02	9.9E-04	0.9	2.7E-02	3	1	2	1	2	<i>Pseudoguem belina excolata</i>	2.8	-0.9	0.03	0.06
198_16 H_6 W_123-125	249.23	278.01	67.58	<i>Pseudoguem belina costulata (250-125 µm)</i>	0.63	0.11	7.5	1.3E-02	9.3E-04	1.1	2.7E-03	14	6	16	1	15	<i>Pseudoguem belina excolata</i>	2.9	-1.0	0.03	0.06

				µm)																	
198_16 H_6 W_148-150	249.48	278.26	67.60	<i>Pseudoguem belina costulata</i> (250-125 µm)													<i>Pseudoguem belina excolata</i>	2.9	-1.0	0.03	0.06
198_16 H_7 W_23-25	249.73	278.51	67.63	<i>Pseudoguem belina costulata</i> (250-125 µm)													<i>Pseudoguem belina excolata</i>	2.8	-0.9	0.03	0.06

Table C2: Données isotopiques du calcium et les concentrations en éléments traces des échantillons benthique. Les données en rouge sont les échantillons ayant des rapports Me/Ca élevées et sont donc susceptible d'être démagnétisés.

Sample (Core, Section, Interval)	Depth (mbsf)	Depth (rmcd)	Age (Ma)	Taxon	d44Ca benthiq ue	± 2SD d44Ca bentiqu e	Mg/Ca mmol/m ol	Mn/Ca mmol/m ol	Fe/Ca mmol/m ol	Sr/Ca mmol/m ol	Ba/Ca mmol/m ol	RDS% Mg/Ca mmol/m ol	RSD% Mn/Ca mmol/m ol	RSD% Fe/Ca mmol/m ol	RSD% Sr/Ca mmol/m ol	RSD% Ba/Ca mmol/m ol
198_14 H_5 W_23-25	227.73	253.63	62.35	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.54	0.12	7.6	6.8E-03	9.5E-04	1.1	1.8E-03	14	6	16	1	15
198_14 H_5 W_48-50	227.98	253.88	62.37	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.59	0.12	3.4	1.1E-02	1.2E-03	1.0	6.1E-03	14	6	16	1	15
198_14 H_5 W_73-75	228.23	254.13	62.40	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.40	0.12										
198_14 H_5 W_98-100	228.48	254.38	62.42	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.29	0.09										
198_14 H_5 W_123-125	228.73	254.63	62.45	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)			8.6	4.5E-02	1.1E-03	0.9	1.3E-02	14	6	16	1	15
198_14 H_5 W_148-150	228.98	254.88	62.47	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.77	0.09	3.6	1.2E-02	9.3E-04	1.0	7.1E-03					
198_14 H_6 W_23-25	229.23	255.13	62.72	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.38	0.12	5.0	2.1E-02	1.1E-03	1.1	5.6E-02	14	6	16	1	15
198_14 H_6 W_48-50	229.48	255.38	62.84	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.52	0.12										
198_14 H_6 W_73-75	229.73	255.63	62.95	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.58	0.12	5.8	1.3E-02	9.3E-04	1.0	2.0E-03	14	6	16	1	15

198_14 H_6 W_123-125	230.23	256.13	63.18	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)			4.1	1.2E-02	8.3E-04	1.0	3.0E-03	14	6	16	1	15
198_14 H_6 W_148-150	230.48	256.38	63.30	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)			19.8	1.7E-01	3.2E-02	0.9	1.0E-01	14	6	16	1	15
198_14 H_7 W_23-25	230.73	256.63	63.41	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.50	0.09	6.7	9.2E-03	1.2E-03	1.1	2.2E-03	14	6	16	1	15
198_15 H_1 W_23-25	231.23	257.49	63.81	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.67	0.09										
198_15 H_1 W_48-50	231.48	257.74	63.93	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.52	0.12	5.7	1.3E-02	1.0E-03	1.1	1.1E-02	14	6	16	1	15
198_15 H_1 W_123-125	232.23	258.49	64.35	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.68	0.12	12.8	2.2E-02	2.1E-03	1.1	2.5E-03	14	6	16	1	15
198_15 H_1 W_143-145	232.43	258.69	64.47	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.44	0.09	3.2	8.5E-03	9.0E-04	1.0	1.8E-03	3	1	2	1	2
198_15 H_2 W_8-10	232.58	258.84	64.55	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.61	0.09	5.1	1.8E-01	7.8E-03	1.0	3.3E-03	19	4	4	5	2
198_15 H_2 W_22-24	232.72	258.98	64.63	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)			5.0	9.7E-03	1.0E-03	1.1	1.9E-03	19	4	4	5	2
198_15 H_2 W_38-40	232.88	259.14	64.72	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.65	0.12	3.7	1.5E-02	9.3E-04	1.2	2.4E-03	14	6	16	1	15
198_15 H_2 W_46-48	232.96	259.22	64.76	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.61	0.12	3.6	8.3E-03	9.9E-04	1.2	2.1E-03	19	4	4	5	2
198_15 H_2 W_62-64	233.12	259.38	64.85	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.44	0.12	3.1	8.3E-03	8.6E-04	1.1	1.9E-03	19	4	4	5	2
198_15 H_2 W_72-74	233.22	259.48	64.91	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.46	0.09	4.2	1.1E-02	1.1E-03	1.1	2.1E-03	14	6	16	1	15

198_15 H_2 W_86-88	233.36	259.62	64.99	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.61	0.12	3.7	1.4E-02	9.9E-04	1.1	6.6E-03	14	6	16	1	15
198_15 H_2 W_98-100	233.48	259.74	65.06	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.57	0.12	5.2	1.9E-02	6.7E-04	1.1	2.4E-03	14	6	16	1	15
198_15 H_2 W_122-124	233.72	259.98	65.19	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.45	0.09	5.7	5.7E-02	1.0E-03	1.1	1.2E-02	14	6	16	1	15
198_15 H_3 W_11-13	234.11	260.37	65.41	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.54	0.09	3.6	1.7E-02	9.6E-04	1.1	2.1E-02	14	6	16	1	15
198_15 H_3 W_35-37	234.35	260.61	65.55	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.31	0.09	2.9	9.7E-03	9.4E-04	1.3	4.1E-03	19	4	4	5	2
198_15 H_3 W_48-50	234.48	260.74	65.62	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.25	0.09	2.5	7.2E-03	9.7E-04	1.3	3.1E-03	19	4	4	5	2
198_15 H_3 W_60-62	234.60	260.86	65.69	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.5	0.12	3.1	1.7E-02	9.2E-04	1.3	3.0E-03	19	4	4	5	2
198_15 H_3 W_68-70	234.68	260.94	65.73	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.50	0.09	4.8	1.8E-02	1.2E-03	1.4	2.7E-03	14	6	16	1	15
198_15 H_4 W_10-12	235.10	261.36	65.95	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.43	0.09	3.9	1.9E-02	1.3E-03	1.1	2.2E-03	19	4	4	5	2
198_15 H_4 W_22-24	235.22	261.48	66.00	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.68	0.12	3.0	2.2E-02	1.3E-03	1.1	2.3E-03	14	6	16	1	15
198_15 H_4 W_35-37	235.35	261.61	66.02	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.64	0.09	6.6	1.5E-02	1.5E-03	1.1	2.1E-03					
198_15 H_4 W_50-52	235.50	261.76	66.04	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)			3.8	1.0E-02	1.0E-03	1.0	1.9E-03	19	4	4	5	2
198_15 H_4 W_61-63	235.61	261.87	66.05	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.67	0.12	2.6	7.4E-03	9.2E-04	1.0	2.0E-03	19	4	4	5	2

198_15 H_4 W_74-76	235.74	262.00	66.06	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μ m)	0.59	0.12	3.9	1.4E-02	9.7E-04	1.0	2.4E-03	14	6	16	1	15
198_15 H_4 W_98-100	235.98	262.24	66.09	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μ m)	0.57	0.12	3.4	6.2E-03	9.5E-04	1.0	1.7E-03	19	4	4	5	2
198_15 H_4 W_146-148	236.46	262.72	66.15	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μ m)	0.40	0.09	3.4	7.4E-03	1.0E-03	1.1	1.8E-03	19	4	4	5	2
198_15 H_5 W_73-75	237.23	263.49	66.24	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μ m)	0.64	0.12	2.7	4.3E-03	9.4E-04	1.0	1.4E-03	3	1	2	1	2
198_15 H_5 W_98-100	237.48	263.74	66.26	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μ m)	0.7	0.09	2.4	8.6E-03	9.0E-04	1.0	1.8E-03	0.2	7	3	1	1
198_15 H_5 W_123-125	237.73	263.99	66.29	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μ m)	0.7	0.09	4.0	3.9E-02	9.9E-04	1.0	9.5E-03	3	1	2	1	2
198_15 H_5 W_148-150	237.98	264.24	66.32	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μ m)	0.66	0.09	3.2	1.9E-02	9.3E-04	1.0	4.7E-03	3	1	2	1	2
198_15 H_6 W_23-25	238.23	264.49	66.35	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μ m)	0.75	0.09	2.6	9.1E-03	9.7E-04	1.0	1.9E-03	0.2	7	3	1	1
198_15 H_6 W_48-50	238.48	264.74	66.38	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μ m)	0.77	0.09						3	1	2	1	2
198_15 H_6 W_73-75	238.73	264.99	66.41	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μ m)	0.72	0.09	3.5	1.5E-02	9.7E-04	0.9	5.2E-03	3	1	2	1	2
198_15 H_6 W_98-100	238.98	265.24	66.44	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μ m)	0.66	0.09	3.6	1.4E-02	9.6E-04	1.0	2.6E-02	3	1	2	1	2
198_15 H_6 W_123-125	239.23	265.49	66.47	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μ m)												
198_15 H_6 W_147-149	239.47	265.73	66.49	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μ m)	0.75	0.09	2.9	9.6E-03	9.0E-04	1.0	3.0E-03	3	1	2	1	2

113_15 H_7 W_23-25	239.73	265.99	66.52	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.7	0.09	3.4	7.8E-03	9.6E-04	0.9	2.8E-03	3	1	2	1	2
198_15 H_7 W_48-50	239.98	266.24	66.55	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.82	0.09										
198_16 H_1 W_49-51	240.99	269.77	66.86	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.73	0.09										
198_16 H_1 W_145-147	241.95	270.73	66.95	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.7	0.09	3.5	1.4E-02	9.3E-04	1.0	3.2E-03	3	1	2	1	2
198_16 H_2 W_24-26	242.24	271.02	66.97	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.74							3	1	2	1	2
198_16 H_2 W_49-51	242.49	271.27	66.99	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.82	0.09	2.7	7.7E-03	9.2E-04	1.0	2.3E-03	0.2	7	3	1	1
198_16 H_2 W_74-76	242.74	271.52	67.02	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.8	0.06	2.4	6.9E-03	9.2E-04	1.0	2.4E-03	0.2	7	3	1	1
198_16 H_2 W_99-101	242.99	271.77	67.04	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.75	0.06	2.4	6.2E-03	9.1E-04	1.0	3.8E-03	0.2	7	3	1	1
198_16 H_2 W_124-126	243.24	272.02	67.06	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.79	0.06	2.8	8.0E-03	9.8E-04	0.9	2.1E-03	3	1	2	1	2
198_16 H_2 W_145-147	243.45	272.23	67.08	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.72	0.06						3	1	2	1	2
198_16 H_3 W_25-27	243.75	272.53	67.10	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.73	0.06	2.6	1.1E-02	9.6E-04	1.0	2.6E-03	0.2	7	3	1	1
198_16 H_3 W_49-51	243.99	272.77	67.12	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.73	0.09	2.6	1.1E-02	9.8E-04	1.1	3.9E-03	3	1	2	1	2
198_16 H_3 W_75-77	244.25	273.03	67.15	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)												

198_16 H_3 W_99-101	244.49	273.27	67.17	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.75	0.06	3.3	1.0E-02	1.0E-03	1.1	3.5E-03	3	1	2	1	2
198_16 H_3 W_124-126	244.74	273.52	67.19	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.79	0.06	2.6	8.1E-03	9.6E-04	1.0	3.5E-03	0.2	7	3	1	1
198_16 H_3 W_148-150	244.98	273.76	67.21	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.69	0.09	2.6	7.5E-03	9.5E-04	1.0	2.0E-03	3	1	2	1	2
198_16 H_4 W_99-101	245.99	274.77	67.30	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.76	0.09	2.7	1.1E-02	9.8E-04	1.0	2.6E-03	3	1	2	1	2
198_16 H_4 W_145-147	246.45	275.23	67.34	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.75	0.06										
198_16 H_5 W_23-25	246.73	275.51	67.36	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.76	0.09	2.7	8.8E-03	9.8E-04	1.0	2.1E-03	0.2	7	3	1	1
198_16 H_5 W_48-50	246.98	275.76	67.39	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.79	0.09										
198_16 H_5 W_73-75	247.23	276.01	67.41	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.68	0.06										
198_16 H_5 W_148-150	247.98	276.76	67.47	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)			3.3	1.1E-02	9.9E-04	1.0	4.3E-03	3	1	2	1	2
198_16 H_6 W_23-25	248.23	277.01	67.49	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.71	0.09	6.5	1.7E-02	1.0E-03	1.0	3.1E-03	3	1	2	1	2
198_16 H_6 W_48-50	248.48	277.26	67.52	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.73	0.06						3	1	2	1	2
198_16 H_6 W_98-100	248.98	277.76	67.56	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.61	0.09	3.0	1.2E-02	9.4E-04	1.0	3.0E-03	3	1	2	1	2
198_16 H_6 W_123-125	249.23	278.01	67.58	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.65	0.09	3.4	6.3E-02	2.8E-03	1.1	9.2E-03	3	1	2	1	2

198_16 H_7 W_23-25	249.73	278.51	67.63	<i>Oridorsalis umbonatus</i> (>250 μm)	0.55	0.09	4.5	4.3E-02	1.0E-03	1.0	1.9E-02	3	1	2	1	2
--------------------	--------	--------	-------	--	------	------	-----	---------	---------	-----	---------	---	---	---	---	---

Table C3: Données isotopiques du Soufre, carbone, oxygène et les concentrations en éléments traces des échantillons planctoniques. Les données en rouge sont les échantillon ayant des rapports Me/Ca élevées et sont donc susceptible d'être démagnétisés.

Sample (Core, Section, Interval)	Age (Ma)	Depth (mbsf)	Depth (rmcd)	Taxon	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$	1 SD $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$	Mg/Ca mmol/m ol	Mn/Ca mmol/m ol	Fe/Ca mmol/m ol	Sr/Ca mmol/ mol	Ba/Ca mmol/m ol	RDS% Mg/Ca mmol/ mol	RSD% Mn/Ca mmol/m ol	RSD% Fe/Ca mmol/m ol	RSD% Sr/Ca mmol/m ol	RSD% Ba/Ca mmol/m ol	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$[\text{SO}_4^{2-}]$ PPM	$[\text{SO}_4^{2-}]$ 2 SD
198_14 H_5 W _98-100	62.422	228.48	254.38	Pra Inconst (125-250 μm)	19.8	0.2	5.7	1.2E-02	9.4E-04	1.1	2.7E-03	3	1	2	1	2	1.1	-1.3	1057	23
198_14 H_6 W _23-25	62.721	229.23	255.13	Pra Inconst (125-250 μm)	20.3	0.2	5.9	1.7E-02	1.0E-03	1.0	4.8E-03	3	1	2	1	2	2.0	-1.2	884	23
198_14 H_6 W _123-125	63.183	230.23	256.13	Pra Inconst (125-250 μm)	20.1	0.3	5.4	1.4E-02	9.2E-04	1.0	3.5E-03	3	1	2	1.0	2	1.6	-0.9	941	23
198_15 H_1 W _23-25	63.812	231.23	257.49	Ch.morsei (125-250 μm)	19.9	0.2	6.0	1.1E-02	9.2E-04	1.0	4.4E-03	4	3	6	0.4	10	1.4	-0.6	1144	524
1209A_2 5H_4W_2 2-24	63.910	231.42	257.70	Ch.morsei (125-250 μm)	19.9	0.1	5.8	9.3E-03	9.1E-04	1.0	4.4E-03	4	3	6	0.4	10			1028	524
198_15 H_1 W _48-50	63.933	231.48	257.74	Ch.morsei (125-250μm)	19.8	0.1	7.2	1.7E-01	1.1E-03	1.0	1.7E-02	4	3	6	0.4	10	1.4	-0.8	1323	524
198_15 H_1 W _73-75	64.073	231.73	257.99	Ch.morsei (125-250 μm)	19.8	0.2	6.4	1.3E-02	9.5E-04	1.1	4.7E-03	4	3	6	0.4	10	1.4	-0.9	1425	524

198_15 H_1 W _96-98	64.202	231.96	258.22	Ch.morsei (125-250µm)	20.7	0.1	7.3	1.1E-02	8.3E-04	1.1	1.9E-03	19	4	4	5	2	1.3	-1.2	1017	152
198_15 H_1 W _123-125	64.354	232.23	258.49	Ch.morsei (125-250µm)	19.8	0.1	7.1	1.0E-02	9.7E-04	1.0	6.3E-03	19	4	4	5	2	1.6	-1.1	1066	152
198_15 H_1 W _143-145	64.467	232.43	258.69	Ch.morsei (125-250µm)	20.7	0.4	6.5	9.4E-03	9.4E-04	1.0	5.9E-03	19	4	4	5	2	1.5	-1.0	977	36
198_15 H_2 W _8-10	64.551	232.58	258.84	Ch.morsei (125-250µm)	20.4	0.4	6.8	1.2E-02	1.1E-03	1.0	5.2E-03	19	4	4	5	2	1.6	-1.1	940	36
198_15 H_2 W _22-24	64.630	232.72	258.98	Ch.morsei (125-250µm)	20.2	0.4	7.0	1.1E-02	7.8E-04	1.1	3.0E-03	19	4	4	5	2	1.5	-1.2	982	36
198_15 H_2 W _38-40	64.720	232.88	259.14	Ch.morsei (125-250µm)	21.0	0.1	6.8	7.7E-03	8.7E-04	1.1	3.5E-03	14	6	16	1	15	1.3	-1.4	888	152
198_15 H_2 W _46-48	64.765	232.96	259.22	Ch.morsei (125-250µm)	20.9	0.1	8.6	1.1E-02	8.3E-04	1.0	2.9E-03	14	6	16	1	15	1.4	-1.3	944	152
198_15 H_2 W _62-64	64.854	233.12	259.38	Ch.morsei (125-250µm)	21.0	0.4	6.9	1.3E-02	1.0E-03	1.0	9.3E-03	19	4	4	5	2	1.7	-1.2	925	152
198_15 H_2 W _72-74	64.911	233.22	259.48	Ch.morsei (125-250µm)	21.3	0.4	7.0	8.5E-03	1.0E-03	1.0	7.2E-03	19	4	4	5	2	1.3	-1.5	966	36
198_15 H_2 W _86-88	64.989	233.36	259.62	Ch.morsei (125-250µm)	20.8	0.4	7.4	8.8E-03	9.2E-04	1.1	3.1E-03	19	4	4	5	2	1.4	-1.3	1069	36
198_15 H_2 W _98-100	65.057	233.48	259.74	Ch.morsei (125-250µm)	20.9	0.4	7.2	1.1E-02	1.3E-03	1.0	7.3E-03	19	4	4	5	2			899	36
198_15 H_2 W _111-113	65.130	233.61	259.87	Ch.morsei (125-250µm)	21.1	0.4	7.0	1.0E-02	9.1E-04	1.1	4.7E-03	19	4	4	5	2	1.6	-1.3	893	36
198_15 H_2 W _122-124	65.192	233.72	259.98	Ch.morsei (125-250µm)			7.0	7.8E-03	1.2E-03	1.1	1.5E-02	19	4	4	5	2	1.1	-1.6	1230	152

198_15 H_2 W _134-136	65.259	233.84	260.10	Ch.morsei (125-250µm)	20.8	0.1	7.1	7.0E-03	9.3E-04	1.1	1.5E-02	19	4	4	5	2	1.8	-1.4	998	152
198_15 H_3 W _11-13	65.411	234.11	260.37	Ch.morsei (125-250µm)	21.0	0.1	6.5	9.5E-03	8.4E-04	1.1	1.3E-02	19	4	4	5	2	2.1	-1.3	1022	152
198_15 H_3 W _23-25	65.478	234.23	260.49	Ch.morsei (125-250µm)	20.9	0.1	7.7	2.0E+0 0	3.0E-02	1.0	0.0E+0 0						2.2	-1.4	1118	151.96 534
198_15 H_3 W _35-37	65.546	234.35	260.61	Ch.morsei (125-250µm)	21.0	0.1	6.8	1.4E-02	1.4E-03	1.2	8.3E-03	19	4	4	5	2	2.0	-1.5	1145	152
198_15 H_3 W _48-50	65.619	234.48	260.74	Ch.morsei (125-250µm)	21.1	0.1	6.7	8.4E-03	9.8E-04	1.1	3.1E-03	19	4	4	5	2	2.0	-1.4	1011	152
198_15 H_3 W _60-62	65.686	234.60	260.86	Ch.morsei (125-250µm)	21.0	0.1	7.1	1.7E-02	9.6E-04	1.1	7.4E-03	4	3	6	0.4	10			1006	524
198_15 H_3 W _68-70	65.731	234.68	260.94	Ch.morsei (125-250µm)	20.1	0.2	7.6	1.8E-02	9.4E-04	1.0	7.3E-03	4	3	6	0.4	10	1.4	-1.2	814	524
1209A_2 5H_6W_7 0-72	65.875	234.9	261.18	Ch.morsei (63-125µm)	20.9	0.1	8.6	6.1E-02	9.6E-04	1.0	3.9E-02	4	3	6	0.4	10			966	524
1209A_2 5H_6W_8 6-88	65.939	235.06	261.34	Ch.morsei (63-125µm)	20.9	0.1	7.4	1.7E-02	9.8E-04	1.0	7.3E-03	4	3	6	0.4	10			916	524
1209A_2 5H_6W_ 122-124	66.029	235.42	261.7	Ch.morsei (63-125µm)	20.6	0.1											1.1	-1.1		
1209A_2 5H_6W_1 34-136	66.043	235.54	261.82	Ch.morsei (63-125µm)	21.3	0.1														
198_15 H_4 W _61-63	66.049	235.61	261.87	Ch.morsei (63-125µm)	21.1	0.1	7.3	1.6E-02	9.4E-04	1.0	6.2E-03	4	3	6	0.4	10	1.2	-1.2	685	524
1209A_2 5H_6W_1 48-150	66.059	235.68	261.96	Ch.morsei (63-125µm)	21.0	0.1	7.8	1.8E-02	9.6E-04	1.0	1.2E-02								836	

198_15 H_4 W _74-76	66.064	235.74	262.00	Ch.morsei (63-125µm)	19.3	0.2	7.6	2.9E-02	9.7E-04	1.0	6.6E-03									803	
198_15 H_4 W _84-86	66.075	235.84	262.10	Ch.morsei (63-125µm)	20.6	0.1	7.2	1.7E-02	9.4E-04	1.0	8.4E-03	4	3	6	0.4	10	1.2	-1.2	753	524	
1209A_2 5H_7W_2 1-23	66.086	235.91	262.19	Ch.morsei (63-125µm)	20.7	0.1	7.8	3.5E-02	1.0E-03	1.0	7.2E-03									759	
198_15 H_4 W _98-100	66.091	235.98	262.24	Ch.morsei (63-125µm)	20.8	0.2	8.6	2.0E-02	1.0E-03	1.0	1.1E-02	4	3	6	0.4	10	1.3	-1.1	702	524	
1209A_2 5H_7W_4 8-50	66.117	236.18	262.46	Ch.morsei (63-125µm)																	
198_15 H_4 W _124-126	66.121	236.24	262.50	Ch.morsei (63-125µm)	20.8	0.2	9.1	2.7E-02	9.8E-04	1.0	1.3E-02	4	3	6	0.4	10	1.3	-1.3	718	524	
198_15 H_4 W _146-148	66.147	236.46	262.72	Ch.morsei (63-125µm)		0.2	6.8	4.7E-02	9.6E-04	1.0	3.8E-02	19	4	4	5	2			1186	66	
198_15 H_5 W _23-25	66.178	236.73	262.99	Ch.morsei (63-125µm)	21.2	0.1	7.2	1.4E-02	9.4E-04	1.0	6.4E-03									718	
198_15 H_5 W _48-50	66.207	236.98	263.24	Ch.morsei (63-125µm)		0.1	8.5	4.1E-02	1.2E-03	1.1	1.3E-02	4	3	6	0.4	10	1.2	-1.3	6208	524	
198_15 H_5 W _73-75	66.235	237.23	263.49	Ch.morsei (63-125µm)	21.2	0.1	7.4	1.7E-02	9.8E-04	1.0	7.8E-03	4	3	6	0.4	10	1.1	-1.3	915	524	
198_15 H_5 W _98-100	66.264	237.48	263.74	Ch.morsei (63-125µm)	20.9	0.1	9.2	1.2E-01	1.0E-03	0.9	2.3E-02	4	3	6	0.4	10	1.4	-1.3	789	524	
198_15 H_5 W _123-125	66.293	237.73	263.99	Ch.morsei (63-125µm)			8.2	9.8E-03	1.0E-03	1.1	1.9E-03						1.5	-1.2			
198_16 H_2 W _24-26	66.972	242.24	271.02	P.costulata (125-250µm)	20.6	0.4	4.6	7.7E-03	8.6E-04	1.0	3.8E-03	14	6	16	1	15	2.5	-0.9	983	36	

198_16 H_2 W _49-51	66.994	242.49	271.27	P.costulata (125-250µm)	20.7	0.4	4.9	7.3E-03	7.3E-04	1.0	4.2E-03	19	4	4	5	2	2.5	-0.8	1019	36
198_16 H_2 W _124-126	67.059	243.24	272.02	P.costulata (125-250µm)	20.9	0.4	6.5	8.9E-03	1.1E-03	1.0	2.8E-03	14	6	16	1	15	2.5	-0.8	1220	36
198_16 H_2 W _145-147	67.078	243.45	272.23	P.costulata (125-250µm)		0.4														
198_16 H_3 W _25-27	67.104	243.75	272.53	P.costulata (125-250µm)	20.6	0.4	6.3	6.3E-03	7.9E-04	1.0	8.2E-04	14	6	16	1	15	2.5	-1.0	1038	36
198_16 H_3 W _75-77	67.148	244.25	273.03	P.costulata (125-250µm)	19.9	0.8	7.1	1.1E-02	1.0E-03	1.0	9.0E-03	14	6	16	1	15			1042	152
198_16 H_4 W _99-101	67.299	245.99	274.77	P.costulata (125-250µm)	21.0	0.4	5.3	8.2E-03	7.9E-04	0.9	4.1E-03	19	4	4	5	2	2.9	-0.6	929	36
198_16 H_5 W _48-50	67.386	246.98	275.76	P.costulata (125-250µm)	19.2	0.4	5.7	1.3E-02	8.2E-04	0.9	2.3E-03	14	6	16	1	15	2.9	-0.7	1262	36
198_16 H_5 W _98-100	67.429	247.48	276.26	P.costulata (125-250µm)	20.0	0.8	5.7	2.2E-02	1.1E-03	1.0	3.6E-03	14	6	16	1	15	2.8	-0.8	1545	152
198_16 H_5 W _148-150	67.473	247.98	276.76	P.costulata (125-250µm)	20.2	0.8	7.2	1.1E-02	8.2E-04	1.0	6.7E-03	14	6	16	1	15	2.8	-0.8	1086	152
198_16 H_6 W _23-25	67.495	248.23	277.01	P.costulata (125-250µm)	20.8	0.8	4.9	7.5E-03	8.3E-04	1.0	2.1E-03	19	4	4	5	2	2.9	-1.0	1051	152
198_16 H_6 W _48-50	67.517	248.48	277.26	P.costulata (125-250µm)	21.1	0.1	5.1	6.6E-03	8.7E-04	1.0	1.4E-03	19	4	4	5	2	3.0	-0.9	1117	152
198_16 H_6 W _123-125	67.582	249.23	278.01	P.costulata (125-250µm)	20.4	0.8	7.5	1.3E-02	9.3E-04	1.1	2.7E-03	14	6	16	1	15	2.9	-1.0	1084	152

Table C4: Données isotopiques du soufre et les concentrations en éléments traces des échantillons benthique. Les données en rouge sont les échantillons ayant des rapports Me/Ca élevées et sont donc susceptible d'être démagnétisés.

Sample (Core, Section, Interval)	Age (Ma)	Depth (mbsf)	Depth (rmcd)	Taxon	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$	1 SD $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$	Mg/Ca mmol/mol	Mn/Ca mmol/mol	Fe/Ca mmol/mol	Sr/Ca mmol/mol	Ba/Ca mmol/mol	$[\text{SO}_4^{2-}]$ PPM	2 SD $[\text{SO}_4^{2-}]$	RDS% Mg/Ca mmol/mol	RSD% Mn/Ca mmol/mol	RSD% Fe/Ca mmol/mol	RSD% Sr/Ca mmol/mol	RSD% Ba/Ca mmol/mol
198_14 H_5 W 23-25	62.35	227.73	253.63	O.umbonatus (125-250µm)	19.1	0.43	7.6	6.8E-03	9.5E-04	1.1	1.8E-03	1114	142	14	6	16	1	15
198_14 H_5 W 48-50	62.37	227.98	253.88	O.umbonatus (125-250µm)			3.4	1.1E-02	1.2E-03	1.0	6.1E-03	663	508	14	6	16	1	15
198_14 H_5 W 73-75	62.40	228.23	254.13	O.umbonatus (125-250µm)	22.3	0.43												
198_14 H_5 W 98-100	62.42	228.48	254.38	O.umbonatus (125-250µm)	15.8	0.43												
198_14 H_5 W 123-125	62.45	228.73	254.63	O.umbonatus (125-250µm)			8.6	4.5E-02	1.1E-03	0.9	1.3E-02	785	66	14	6	16	1	15
198_14 H_5 W 148-150	62.47	228.98	254.88	O.umbonatus (125-250µm)			3.6	1.2E-02	9.3E-04	1.0	7.1E-03							
198_14 H_6 W 23-25	62.72	229.23	255.13	O.umbonatus (125-250µm)			5.0	2.1E-02	1.1E-03	1.1	5.6E-02	1109	508	14	6	16	1	15
198_14 H_6 W 48-50	62.84	229.48	255.38	O.umbonatus														
198_14 H_6 W 73-75	62.95	229.73	255.63	O.umbonatus (125-250µm)	17.8	0.43	5.8	1.3E-02	9.3E-04	1.0	2.0E-03	999	142	14	6	16	1	15
198_14 H_6 W 123-125	63.18	230.23	256.13	O.umbonatus (125-250µm)	19.4	0.43	4.1	1.2E-02	8.3E-04	1.0	3.0E-03	583	396	14	6	16	1	15
198_14 H_6 W 148-150	63.30	230.48	256.38	O.umbonatus (125-250µm)			19.8	1.7E-01	3.2E-02	0.9	1.0E-01	756	142	14	6	16	1	15
198_14 H_7 W 23-25	63.41	230.73	256.63	O.umbonatus (125-250µm)			6.7	9.2E-03	1.2E-03	1.1	2.2E-03	477	396	14	6	16	1	15
198_15 H_1 W 23-25	63.81	231.23	257.49	O.umbonatus (125-250µm)	22.9	0.43												

198_15 H_1 W_48-50	63.93	231.48	257.74	O.umbonatus (125-250µm)			5.7	1.3E-02	1.0E-03	1.1	1.1E-02	1459	66	14	6	16	1	15
198_15 H_1 W_143-145	64.47	232.43	258.69	O.umbonatus (125-250µm)	22.4	0.43	3.2	8.5E-03	9.0E-04	1.0	1.8E-03	991	396	3	1	2	1	2
198_15 H_2 W_8-10	64.55	232.58	258.84	O.umbonatus (125-250µm)	24.1	0.43	5.1	1.8E-01	7.8E-03	1.0	3.3E-03	529	508	19	4	4	5	2
198_15 H_2 W_22-24	64.63	232.72	258.98	O.umbonatus (125-250µm)	24.5	0.43	5.0	9.7E-03	1.0E-03	1.1	1.9E-03	908	508	19	4	4	5	2
198_15 H_2 W_38-40	64.72	232.88	259.14	O.umbonatus (125-250µm)	22.4	0.43	3.7	1.5E-02	9.3E-04	1.2	2.4E-03	410	508	14	6	16	1	15
198_15 H_2 W_46-48	64.76	232.96	259.22	O.umbonatus (125-250µm)	25.0	0.43	3.6	8.3E-03	9.9E-04	1.2	2.1E-03	1021	66	19	4	4	5	2
198_15 H_2 W_62-64	64.85	233.12	259.38	O.umbonatus	20.8	0.43	3.1	8.3E-03	8.6E-04	1.1	1.9E-03	1264.41	508	19	4	4	5	2
198_15 H_2 W_72-74	64.91	233.22	259.48	O.umbonatus	20.9	0.43	4.2	1.1E-02	1.1E-03	1.1	2.1E-03	1225.87	508	14	6	16	1	15
198_15 H_2 W_86-88	64.99	233.36	259.62	O.umbonatus	19.6	0.43	3.7	1.4E-02	9.9E-04	1.1	6.6E-03	1225.87	508	14	6	16	1	15
198_15 H_2 W_98-100	65.06	233.48	259.74	O.umbonatus	19.6	0.43												
198_15 H_3 W_11-13	65.41	234.11	260.37	O.umbonatus	22.3	0.43	3.6	1.7E-02	9.6E-04	1.1	2.1E-02	1020	508	14	6	16	1	15
198_15 H_3 W_35-37	65.55	234.35	260.61	O.umbonatus			2.9	9.7E-03	9.4E-04	1.3	4.1E-03	530	396	19	4	4	5	2
198_15 H_3 W_48-50	65.62	234.48	260.74	O.umbonatus	20.0	0.43	2.5	7.2E-03	9.7E-04	1.3	3.1E-03	1134	142	19	4	4	5	2
198_15 H_3 W_60-62	65.69	234.60	260.86	O.umbonatus	22.9	0.43	3.1	1.7E-02	9.2E-04	1.3	3.0E-03	817	508	19	4	4	5	2
198_15 H_3 W_68-70	65.73	234.68	260.94	O.umbonatus	21.7	0.43	4.8	1.8E-02	1.2E-03	1.4	2.7E-03	572	396	14	6	16	1	15
198_15 H_4 W_10-12	65.95	235.10	261.36	O.umbonatus	16.4	0.43	3.9	1.9E-02	1.3E-03	1.1	2.2E-03	1086	142	19	4	4	5	2
198_15 H_4 W_22-24	66.00	235.22	261.48	O.umbonatus	20.9	0.43	3.0	2.2E-02	1.3E-03	1.1	2.3E-03	1096	142	14	6	16	1	15
198_15 H_4 W_35-37	66.02	235.35	261.61	O.umbonatus	23.2	0.43	6.6	1.5E-02	1.5E-03	1.1	2.1E-03	776	142					
198_15 H_4 W_50-52	66.04	235.50	261.76	O.umbonatus			3.8	1.0E-02	1.0E-03	1.0	1.9E-03	776.309	508	19	4	4	5	2

198_15 H_4 W_61-63	66.05	235.61	261.87	O.umbonatus	17.2	0.43	2.6	7.4E-03	9.2E-04	1.0	2.0E-03	1031	142	19	4	4	5	2
198_15 H_4 W_74-76	66.06	235.74	262.00	O.umbonatus			3.9	1.4E-02	9.7E-04	1.0	2.4E-03	846	508	14	6	16	1	15
198_15 H_4 W_98-100	66.09	235.98	262.24	O.umbonatus	22.6	0.43	3.4	6.2E-03	9.5E-04	1.0	1.7E-03	1048	142	19	4	4	5	2
198_15 H_4 W_124-126	66.12	236.24	262.50	O.umbonatus														
198_15 H_4 W_146-148	66.15	236.46	262.72	O.umbonatus	20.0	0.43	3.4	7.4E-03	1.0E-03	1.1	1.8E-03	1012	508	19	4	4	5	2
198_15 H_5 W_73-75	66.24	237.23	263.49	O.umbonatus	22.6	0.43	2.7	4.3E-03	9.4E-04	1.0	1.4E-03	637	142	3	1	2	1	2
198_15 H_5 W_98-100	66.26	237.48	263.74	O.umbonatus			2.4	8.6E-03	9.0E-04	1.0	1.8E-03	517	23	0	7	3	1	1
198_15 H_5 W_123-125	66.29	237.73	263.99	O.umbonatus	23.5	0.26												
198_15 H_5 W_148-150	66.32	237.98	264.24	O.umbonatus			3.2	1.9E-02	9.3E-04	1.0	4.7E-03	502	255	3	1	2	1	2
198_15 H_6 W_23-25	66.35	238.23	264.49	O.umbonatus			2.6	9.1E-03	9.7E-04	1.0	1.9E-03	637	255	0	7	3	1	1
198_15 H_6 W_48-50	66.38	238.48	264.74	O.umbonatus	21.0	0.26						547	255	3	1	2	1	2
198_15 H_6 W_73-75	66.41	238.73	264.99	O.umbonatus			3.5	1.5E-02	9.7E-04	0.9	5.2E-03	334	23	3	1	2	1	2
198_15 H_6 W_98-100	66.44	238.98	265.24	O.umbonatus			3.6	1.4E-02	9.6E-04	1.0	2.6E-02	482	255	3	1	2	1	2
198_15 H_6 W_147-149	66.49	239.47	265.73	O.umbonatus	23.8	0.43	2.9	9.6E-03	9.0E-04	1.0	3.0E-03	538	255	3	1	2	1	2
113_15 H_7 W_23-25	66.52	239.73	265.99	O.umbonatus			3.4	7.8E-03	9.6E-04	0.9	2.8E-03	573	255	3	1	2	1	2
198_15 H_7 W_48-50	66.55	239.98	266.24	O.umbonatus	21.9	0.26						573	255	3	1	2	1	2
198_16 H_1 W_23-25	66.84	240.73	269.51	O.umbonatus	22.8	0.11												
198_16 H_1 W_120-122	66.92	241.70	270.48	O.umbonatus	24.1	0.26												
198_16 H_1 W_145-147	66.95	241.95	270.73	O.umbonatus			3.5	1.4E-02	9.3E-04	1.0	3.2E-03	528	255	3	1	2	1	2

198_16 H_2 W_24-26	66.97	242.24	271.02	O.umbonatus								555	255	3	1	2	1	2
198_16 H_2 W_49-51	66.99	242.49	271.27	O.umbonatus			2.7	7.7E-03	9.2E-04	1.0	2.3E-03	573	23	0	7	3	1	1
198_16 H_2 W_74-76	67.02	242.74	271.52	O.umbonatus			2.4	6.9E-03	9.2E-04	1.0	2.4E-03	699	255	0	7	3	1	1
198_16 H_2 W_99-101	67.04	242.99	271.77	O.umbonatus			2.4	6.2E-03	9.1E-04	1.0	3.8E-03	715	255	0	7	3	1	1
198_16 H_2 W_124-126	67.06	243.24	272.02	O.umbonatus			2.8	8.0E-03	9.8E-04	0.9	2.1E-03	681	23	3	1	2	1	2
198_16 H_2 W_145-147	67.08	243.45	272.23	O.umbonatus	22.8	0.245						694	23	3	1	2	1	2
198_16 H_3 W_25-27	67.10	243.75	272.53	O.umbonatus	23.6	0.11	2.6	1.1E-02	9.6E-04	1.0	2.6E-03	614	255	0	7	3	1	1
198_16 H_3 W_49-51	67.12	243.99	272.77	O.umbonatus			2.6	1.1E-02	9.8E-04	1.1	3.9E-03	577	255	3	1	2	1	2
198_16 H_3 W_75-77	67.15	244.25	273.03	O.umbonatus	22.7	0.245												
198_16 H_3 W_99-101	67.17	244.49	273.27	O.umbonatus			3.3	1.0E-02	1.0E-03	1.1	3.5E-03	689	23	3	1	2	1	2
198_16 H_3 W_124-126	67.19	244.74	273.52	O.umbonatus	22.8	0.245	2.6	8.1E-03	9.6E-04	1.0	3.5E-03	594	23	0	7	3	1	1
198_16 H_3 W_148-150	67.21	244.98	273.76	O.umbonatus			2.6	7.5E-03	9.5E-04	1.0	2.0E-03	607	255	3	1	2	1	2
198_16 H_4 W_24-26	67.23	245.24	274.02	O.umbonatus	21.9	0.245												
198_16 H_4 W_50-52	67.26	245.50	274.28	O.umbonatus														
198_16 H_4 W_79-81	67.28	245.79	274.57	O.umbonatus		0.245												
198_16 H_4 W_99-101	67.30	245.99	274.77	O.umbonatus			2.7	1.1E-02	9.8E-04	1.0	2.6E-03	610	255	3	1	2	1	2
198_16 H_4 W_125-127	67.32	246.25	275.03	O.umbonatus														
198_16 H_4 W_145-147	67.34	246.45	275.23	O.umbonatus	23.7	0.245						585	23					
198_16 H_5 W_23-25	67.36	246.73	275.51	O.umbonatus		0.245	2.7	8.8E-03	9.8E-04	1.0	2.1E-03	620	255	0	7	3	1	1

198_16 H_5 W_48-50	67.39	246.98	275.76	O.umbonatus		0.26						551	255					
198_16 H_5 W_73-75	67.41	247.23	276.01	O.umbonatus	23.1	0.26												
198_16 H_5 W_148-150	67.47	247.98	276.76	O.umbonatus			3.3	1.1E-02	9.9E-04	1.0	4.3E-03	590	255	3	1	2	1	2
198_16 H_6 W_23-25	67.49	248.23	277.01	O.umbonatus			6.5	1.7E-02	1.0E-03	1.0	3.1E-03	555	255	3	1	2	1	2
198_16 H_6 W_48-50	67.52	248.48	277.26	O.umbonatus	22.6	0.11						547	23	3	1	2	1	2
198_16 H_6 W_98-100	67.56	248.98	277.76	O.umbonatus	23.1	0.11	3.0	1.2E-02	9.4E-04	1.0	3.0E-03	581	23	3	1	2	1	2
198_16 H_6 W_123-125	67.58	249.23	278.01	O.umbonatus	23.2		3.4	6.3E-02	2.8E-03	1.1	9.2E-03	469	23	3	1	2	1	2
198_16 H_7 W_23-25	67.63	249.73	278.51	O.umbonatus	23.2	0.11												