

# Du B sur Ca des foraminifères

## planctoniques au pH des eaux de surface

### Introduction

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



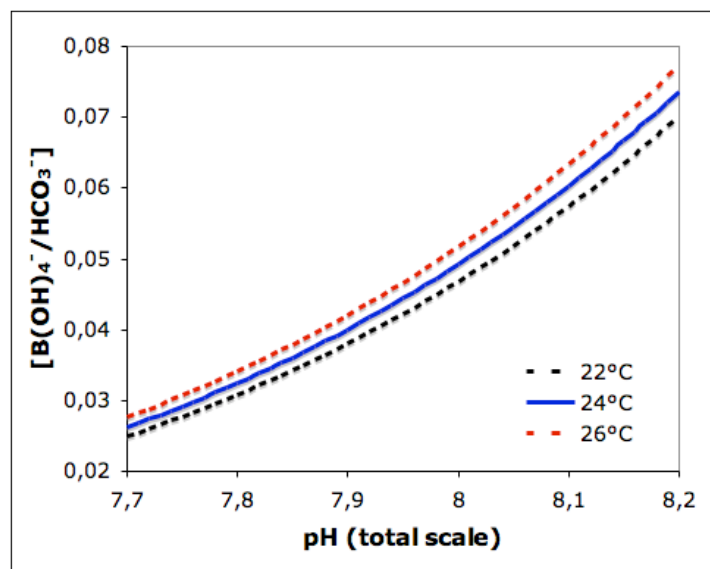
Cette incorporation est ainsi contrôlée par un coefficient apparent de partition  $K_D$ , que l'on peut exprimer

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

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

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

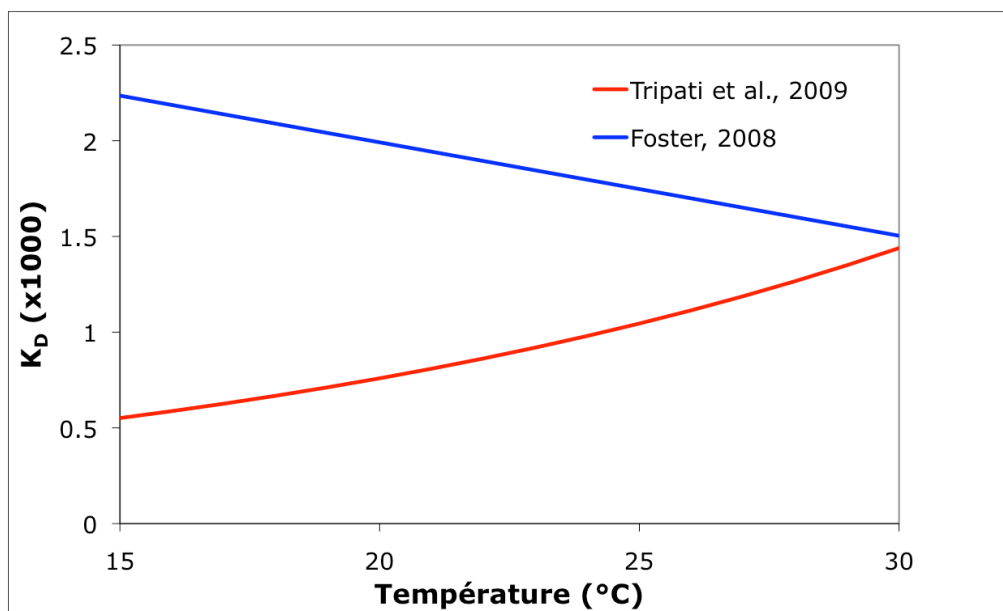
Ainsi, si l'on a mesuré le B/Ca d'une espèce de foraminifère et que l'on connaît le coefficient de partition  $K_D$ , il est possible de reconstruire le rapport  $[B(OH)_4^-/HCO_3^-]$ , et donc, comme ce rapport est directement dépendant du pH (Figure 44), on peut ainsi estimer le paleo-pH des eaux de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



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

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

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



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

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

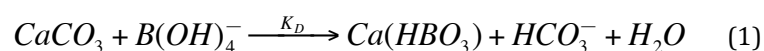
Comme nous venons de le voir brièvement, l'estimation finale des paleo-pH de surface à partir de la mesure du B/Ca des foraminifères planctoniques dépend donc (i) du  $K_D$  et (ii) et de la température (via son impact éventuel sur les variations du  $K_D$  et sur la relation entre pH et  $[B(OH)_4^-/HCO_3^-]$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



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

### Introduction

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



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

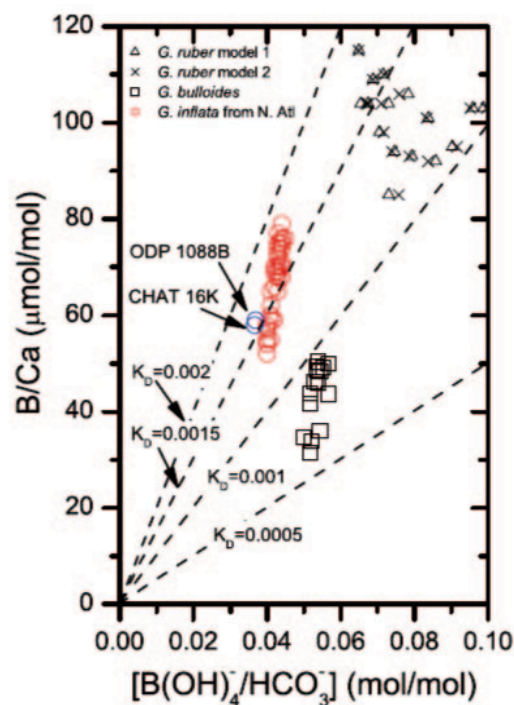
$$K_D = \frac{[HBO_3^{2-} / CO_3^{2-}]_{CaCO_3}}{[B(OH)_4^- / HCO_3^-]_{seawater}} \quad (2)$$

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

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

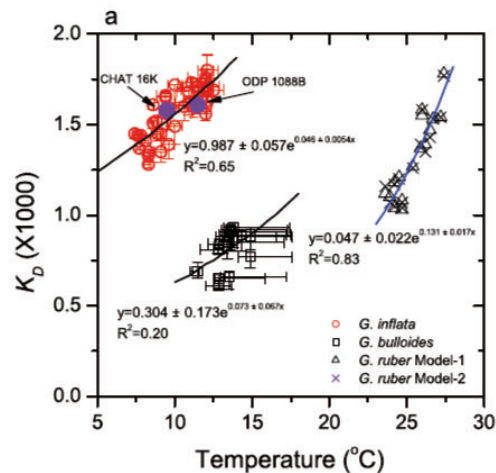
Because the  $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$  of seawater is highly pH-dependent, one can potentially reconstruct pH if one knows both the B/Ca ratio of calcareous marine shells and the partition coefficient  $K_D$  (it actually requires, in addition, that one can estimate past seawater alkalinity, which several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

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



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

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



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

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

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

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

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

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

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

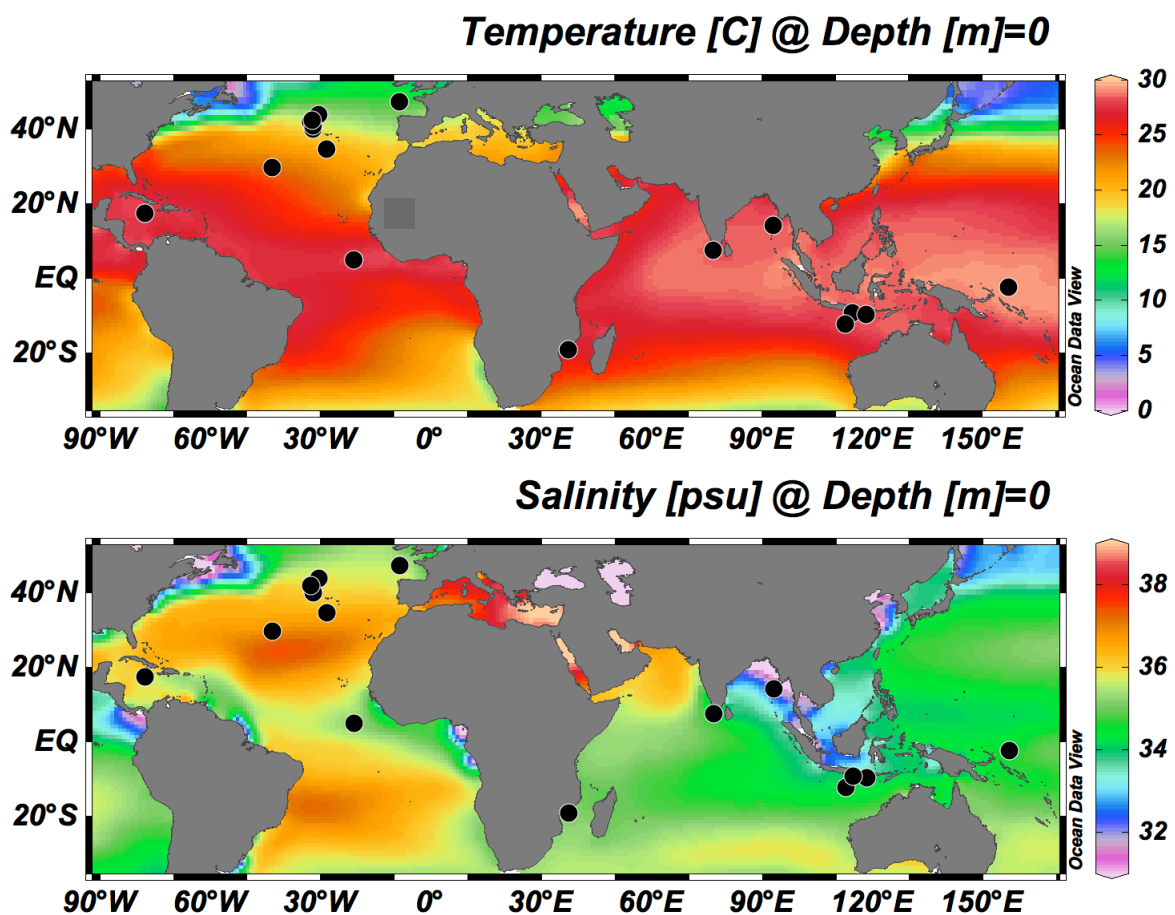


# 1. Material and methods

## 1.1. Sample selection

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

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



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

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

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

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

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

## 1.2. Oxygen isotopic analyses

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

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

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

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

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

#### 1.4. Temperature estimates

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

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

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

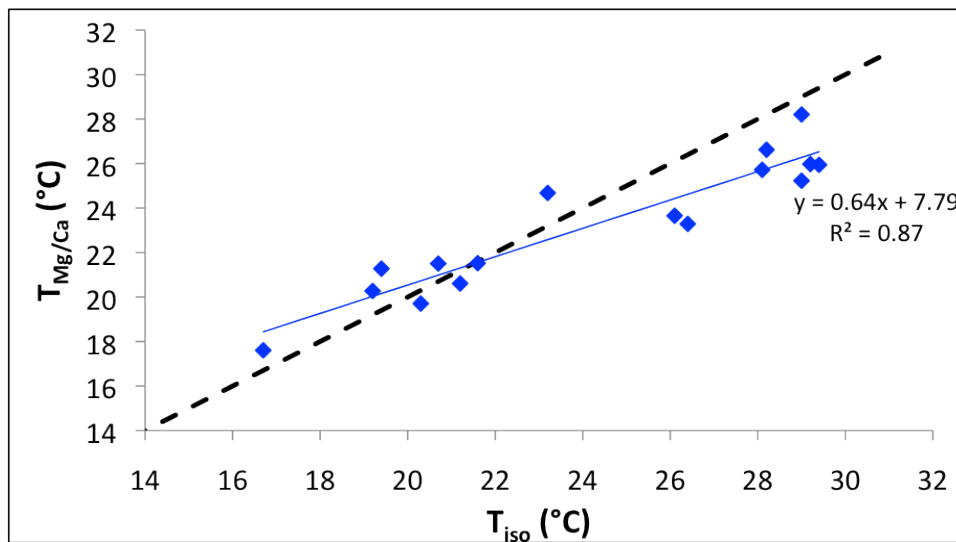
Mg/Ca based temperature reconstruction can be potentially biased by several processes. Carbonate dissolution at the seafloor is the best known of those biases, Mg/Ca decreasing with increasing dissolution (e.g. Lohmann, 1995, Rosenthal, 2000, Regenberget al., 2006). Yet, in our study, this effect can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

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

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

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

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



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

## 1.5. Hydrographic data

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

## 2. Results

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

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

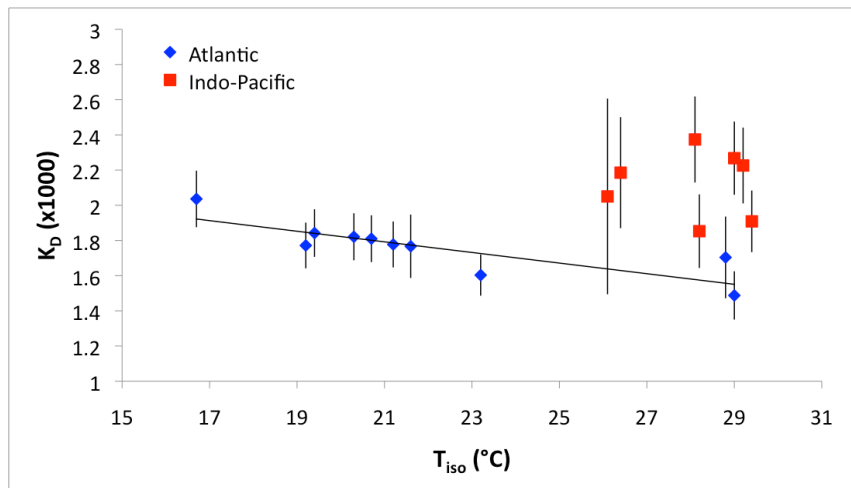
**Table 11 :** Hydrographic parameters at the locations of core tops and geochemical data obtained on *G. ruber*

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

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

## 2.1. Temperature and $K_D$

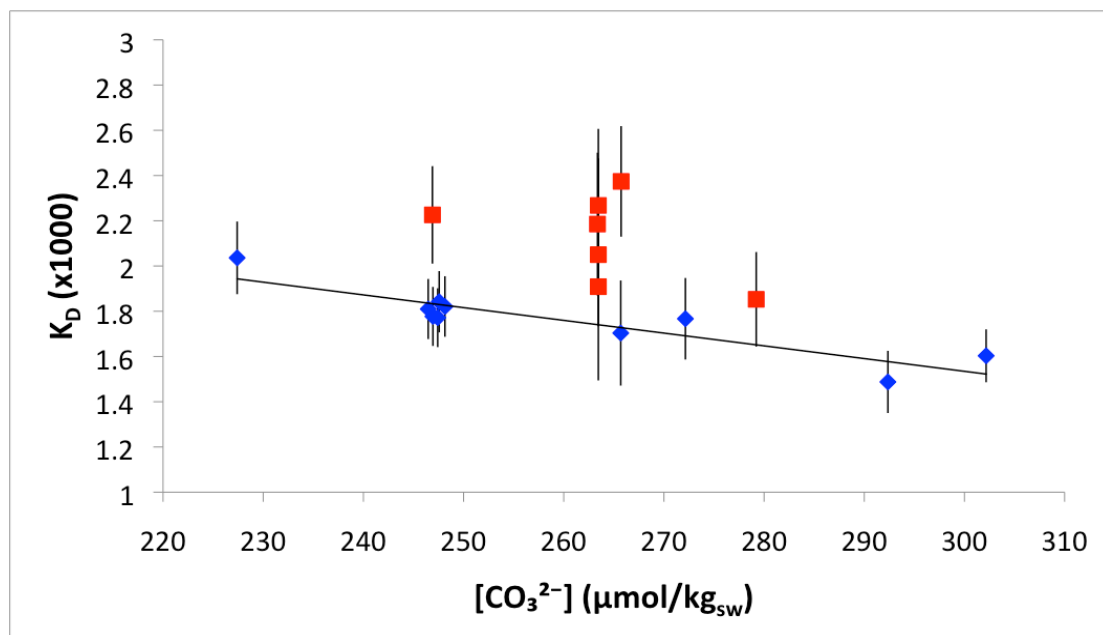
Contrary to what has been observed by several authors, there is no clear relationship between *G. ruber*  $K_D$  and calcification temperature ( $T_{\text{iso}}$ ) when all our data are considered together (Figure 50). Only when we separate Atlantic core-tops from Indo-Pacific core-tops, can we observe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



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

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

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



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

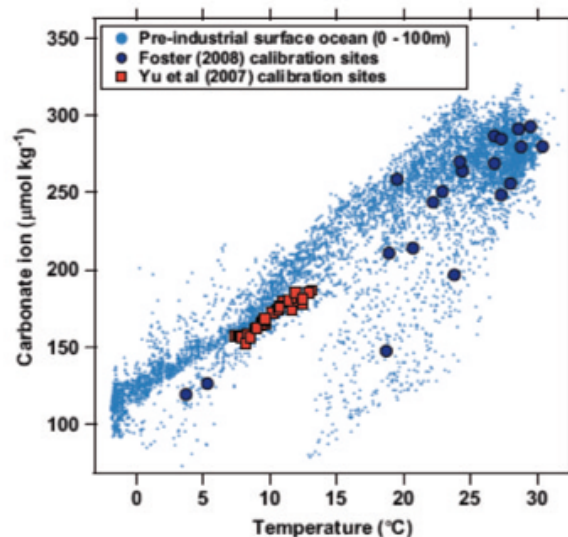
### 3. Discussion

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

##### B/Ca

If we consider the Atlantic sites only, for which we have found correlations between temperature and carbonate ion, on the one hand, and  $K_D$ , on the other hand, our data show that the partition coefficients  $K_D$  of *G. ruber* decreases with increasing temperature and increasing  $[\text{CO}_3^{2-}]$ . These results are conflicting with those obtained by Yu et al. (2007) for the *G. ruber* temperature- $K_D$  relationship, which they found based upon their down-core calibration, but the trend (negative) is coherent with what they found for the relationship between  $K_D$  and  $[\text{CO}_3^{2-}]$ . Our results are similar to the results obtained by Foster (2008), although we found slightly smaller sensitivities (slopes) than this author did. The slopes we found are -0.030 and -0.0056 for the linear relationship between  $K_D$  and temperature and  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , respectively, whereas data from Foster (2008) indicate slopes of -0.049 and -0.0084.

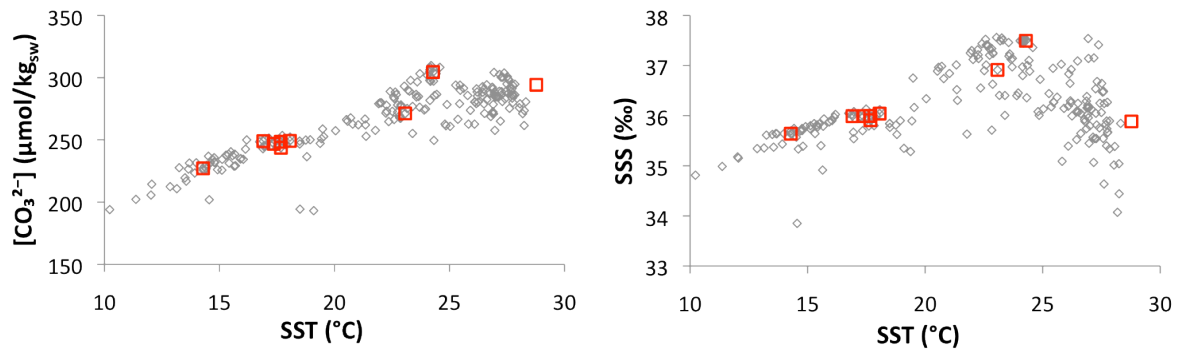
As already stressed out by Allen and Hönisch (2012), however, the strong correlation that exists between sea surface temperature and carbonate ion concentration makes it difficult to separate their respective effects when dealing with proxy calibration exercises based on core top material. These authors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



**Figure 52 :** Temperature and carbonate ion values for core-top sites studied by Foster (2008) and Yu et al. (2007), plotted with modern oceanographic data from the upper 100m of the water column. Because temperature and  $\text{CO}_3^{2-}$  concentrations are strongly related at sites used by Yu et al. (2007), this clearly creates uncertainty regarding the respective role of temperature versus carbonate ion on the control of B/Ca in planktonic foraminifera.



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



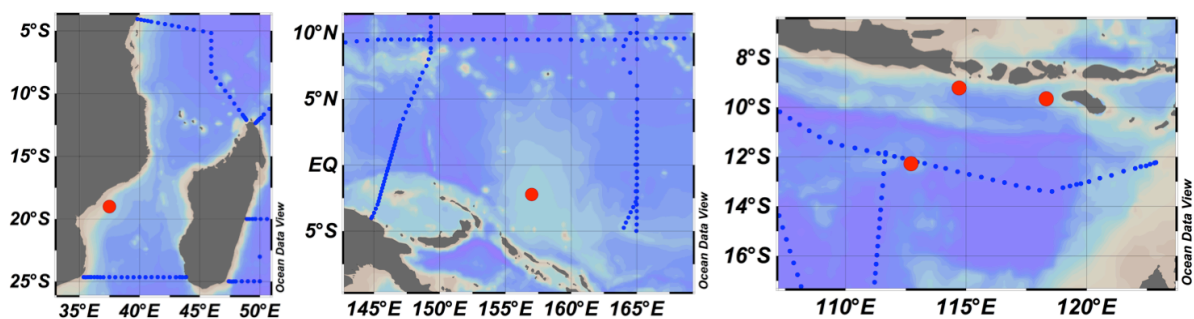
**Figure 53 :** Distribution of carbonate ion concentration and salinity as a function of temperature at 20m of water depth in the north Atlantic. Grey diamonds indicates the GLODAP data, red squares underlines the GLODAP data at our core sites (including the warmest core, CHO 288-54 of the Caribbean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

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

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

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

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



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

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

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

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

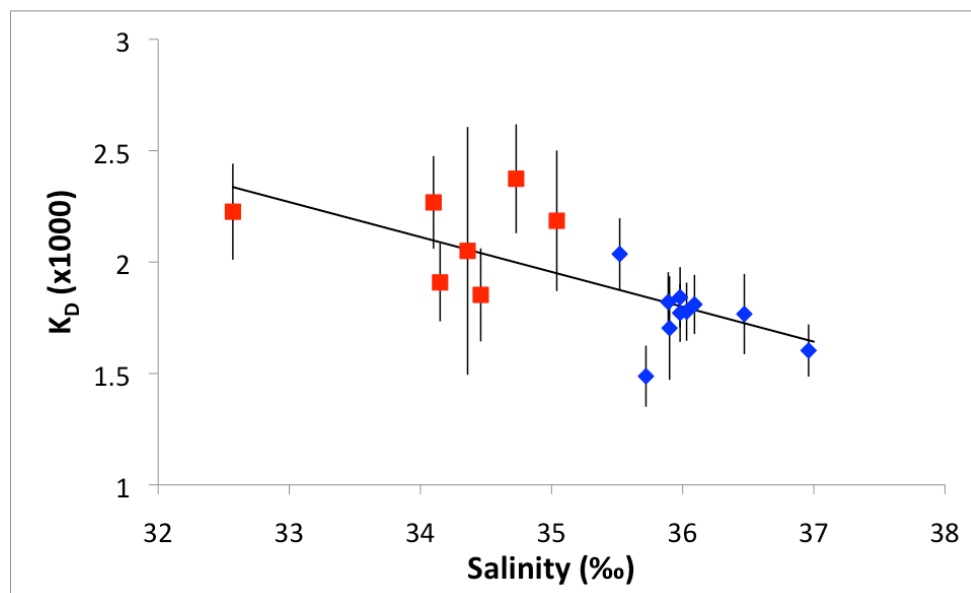
**B/Ca analysis:** A potential boron contamination could be suspected for these Indo-Pacific samples, conducting to higher B/Ca and higher  $K_D$ . Yet, Atlantic and Indo-Pacific samples were washed and analysed at the same time, and analyses on ICP-MS were performed in a random order to avoid that progressive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

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

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

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

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



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

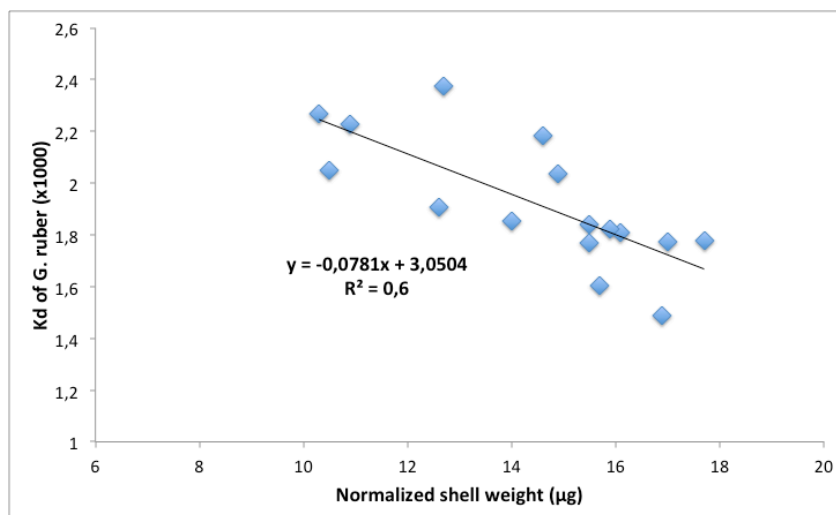
In addition, when analyzing separately the Indo-Pacific sites, on the one hand, and the Atlantic sites, on the other hand, no relationship could be found between  $K_D$  and salinity. The absence of covariance at the basin scale could be due to the relatively low salinity range covered by each subset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

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

Let us provide some elements about these mechanisms.

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

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



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

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

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

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

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

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

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

## 4. Conclusion

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

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

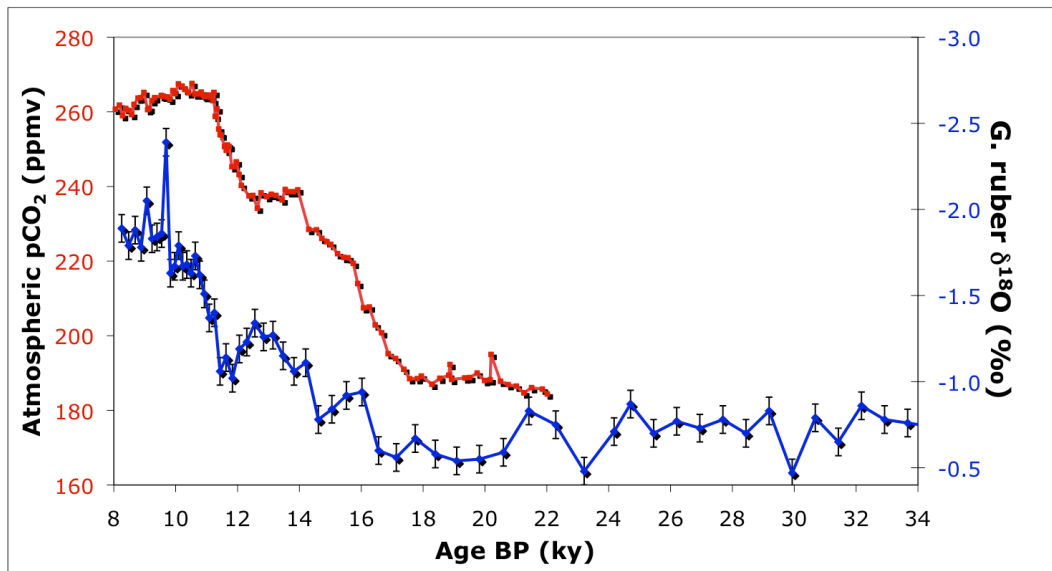


## **B. Reconstruction du pH des eaux de surface au cours de la dernière déglaciation : Application à l'étude de la carotte MD79-257 (Canal du Mozambique).**

### **Introduction**

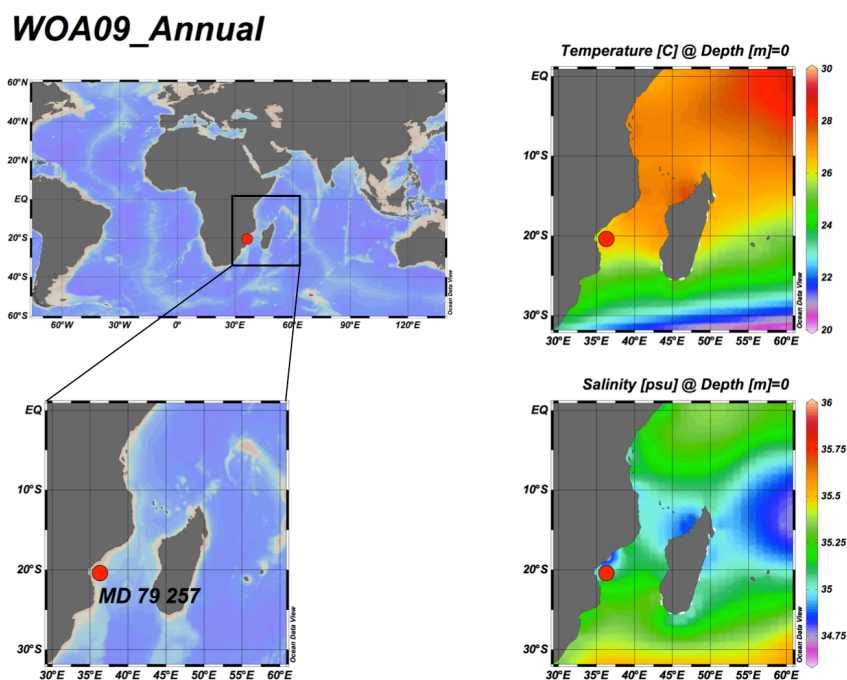
Comme nous l'avons vu précédemment, de nombreux auteurs se contredisent sur l'influence que peut avoir la température ou la concentration en ion carbonate sur l'incorporation du bore dans la calcite des foraminifères. Cette sensibilité, exprimée par le biais de l'influence de ces paramètres sur le  $K_D$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

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



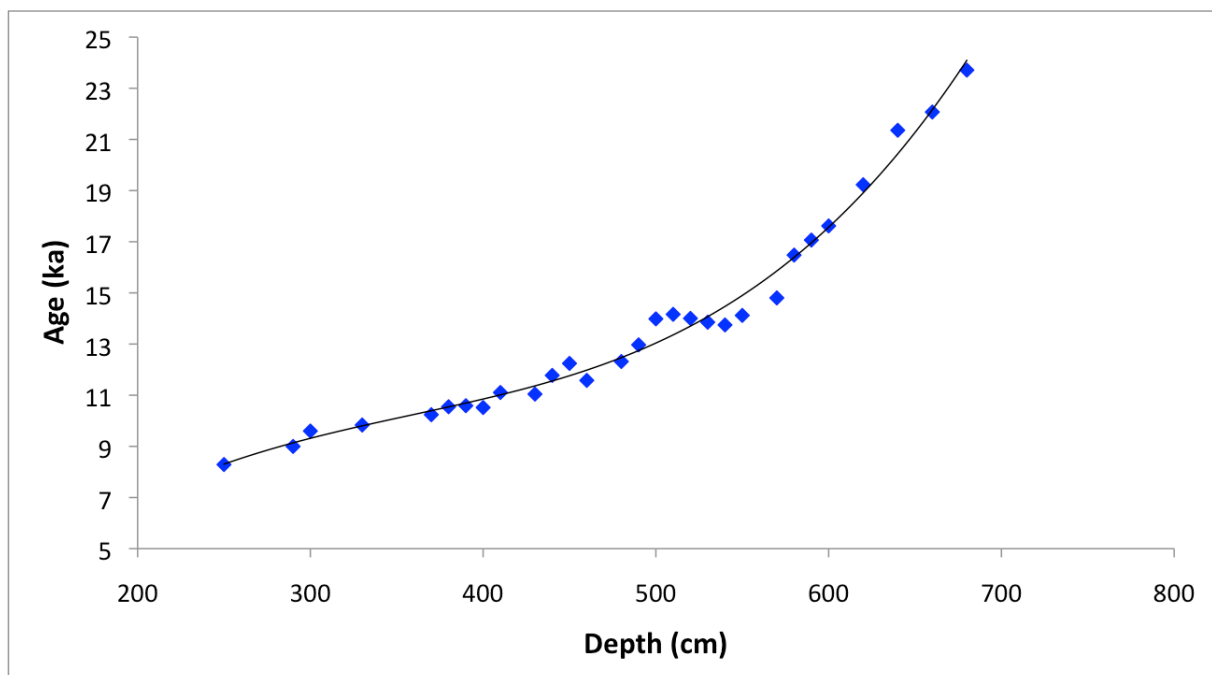
**Figure 57 :** Evolution de la pCO<sub>2</sub> atmosphérique (Monnin et al., 2001) et du δ<sup>18</sup>O mesuré sur l'espèce *G. ruber* dans la carotte MD79-257 (Canal du Mozambique, cette étude) au cours de la dernière déglaciation. La pCO<sub>2</sub> montre une augmentation à partir de 18ka, simultanée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

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



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

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



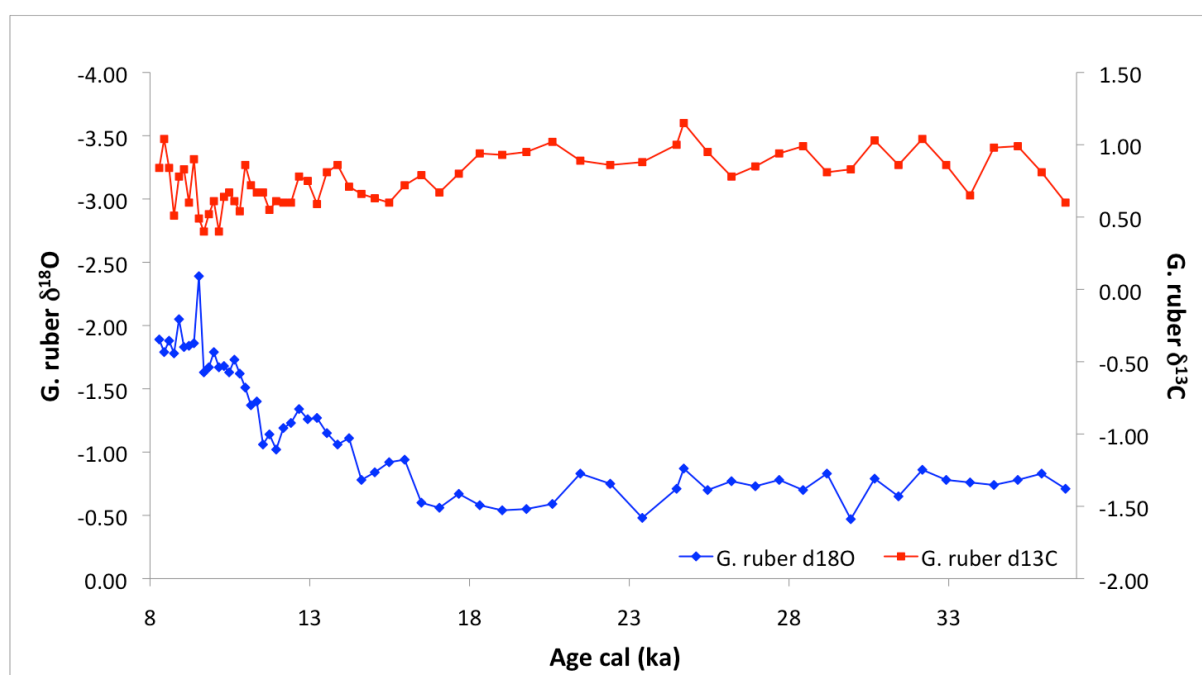
**Figure 59 :** Modèle d'âge de la carotte MD 79 257 (âges calendaires ; BP). Les datations <sup>14</sup>C postérieures à -8 ka ne sont pas présentées en raison de la présence d'une turbidite au sommet de la carotte, entre 115 et 225 cm. Nous ne montrerons aucune donnée postérieure à 8 ka dans l'ensemble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

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

## 2. Résultats

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

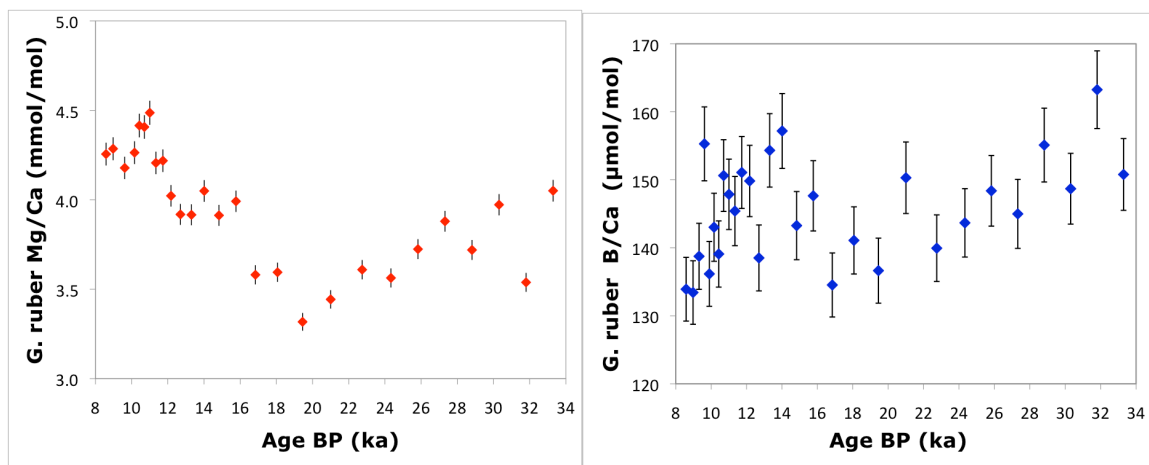
Les variations du  $\delta^{18}\text{O}$  et du  $\delta^{13}\text{C}$  de l'espèce *G. ruber* sont présentées dans la figure 60. La dernière déglaciation s'y marque bien. Le  $\delta^{18}\text{O}$  décroît de  $-0.6\text{‰}$  à  $-1.3\text{‰}$  entre  $\sim 16.5$  ka et  $\sim 12.5$  ka, puis décrit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



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

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

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



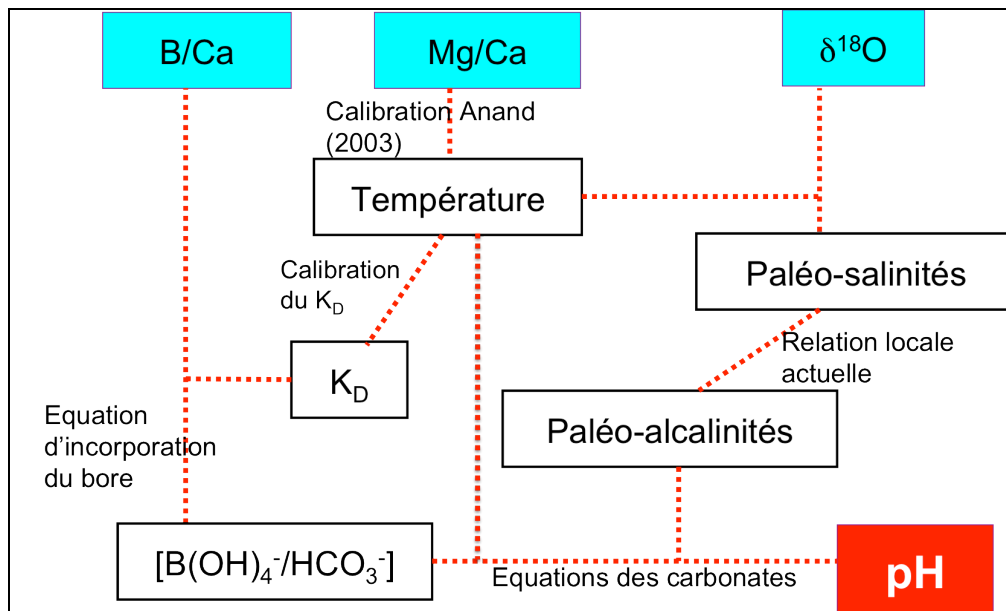
**Figure 61 :** Evolution du Mg/Ca et du B/Ca au cours de la dernière transition glaciaire-interglaciaire. Les barres d'erreur représentent la reproductibilité des standards (1.5% pour Mg/Ca et 3.5% pour B/Ca).

### 3. Discussion

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

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

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



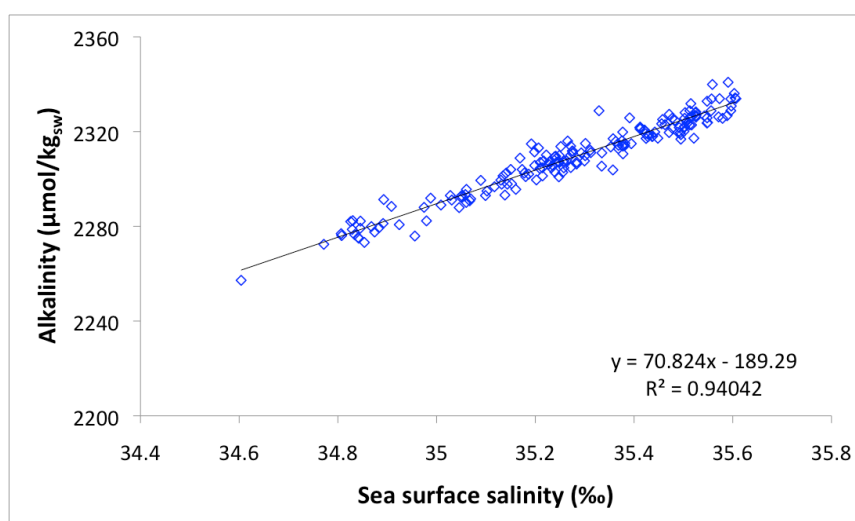
**Figure 62 :** Schéma récapitulatif des étapes nécessaires à l'obtention du pH à partir des mesures de B/Ca, Mg/Ca et  $\delta^{18}\text{O}$ , avec mise en évidence du rôle clé joué par les reconstructions de température et de salinité sur le calcul du pH.

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

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

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

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



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

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

- Système du carbone :

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

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

- Système du bore :

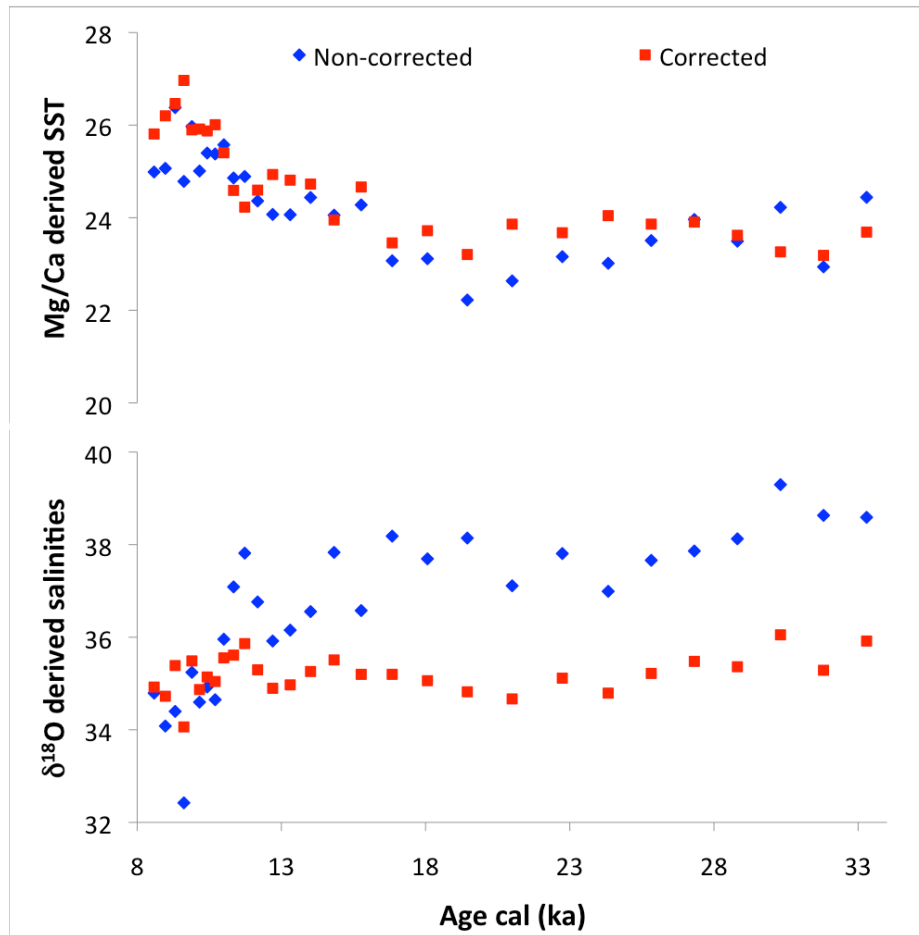
$$K_B^* = \frac{[H^+][B(OH)_4^-]}{[B(OH)_3]} \quad (4)$$

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

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

$$[H^+]^2 + K_B \left( 1 - \left( \frac{1}{\beta} + 1 \right) \frac{B_T}{A_{CB}} \right) [H^+] - \frac{2K_2K_B B_T}{\beta A_{CB}} = 0 \quad (6)$$

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



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



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

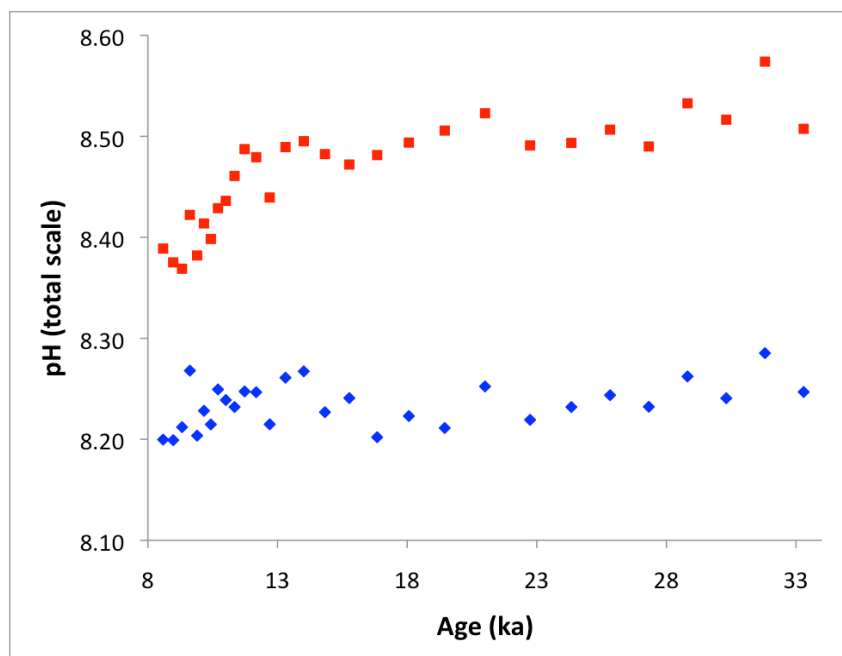
### 3.2. Reconstruction du paléo-pH au site MD 79-257 : impact de la calibration du paramètre $K_D$

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

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

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

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



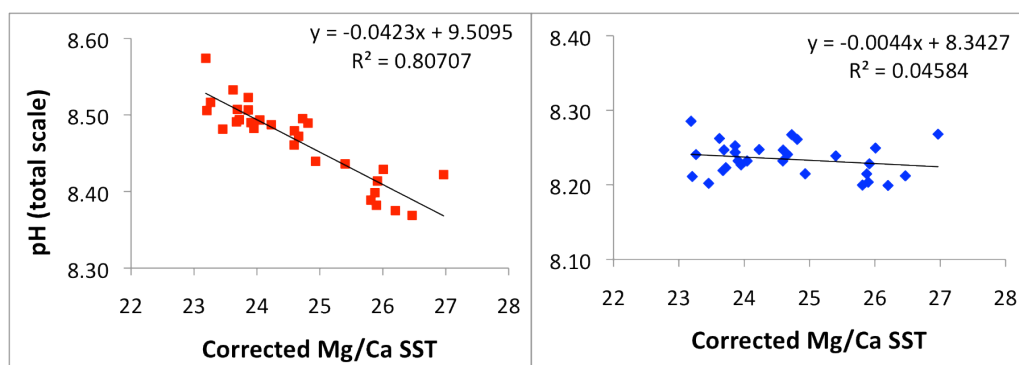
**Figure 65 :** Reconstructions du paléo-pH au cours de la dernière déglaciation, en fonction de la calibration de  $K_D$  utilisée. En rouge, avec la calibration de  $K_D$  de Tripati et al. (2009), en bleu la calibration de Foster (2008).

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

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

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

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

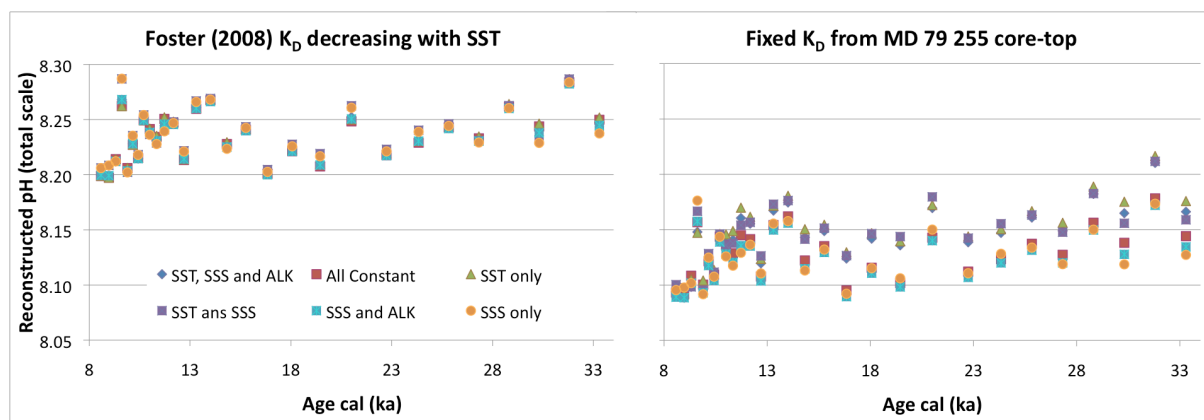


**Figure 66 :** Paleo-pH reconstruits en fonction de la température (°C) et de la calibration de  $K_D$  utilisée. Graphe de gauche : La calibration de Tripathi (2009) montre des pH ayant une très forte dépendance à la température, tandis que (graphe de droite) celle de Foster (2008) ne montre aucun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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

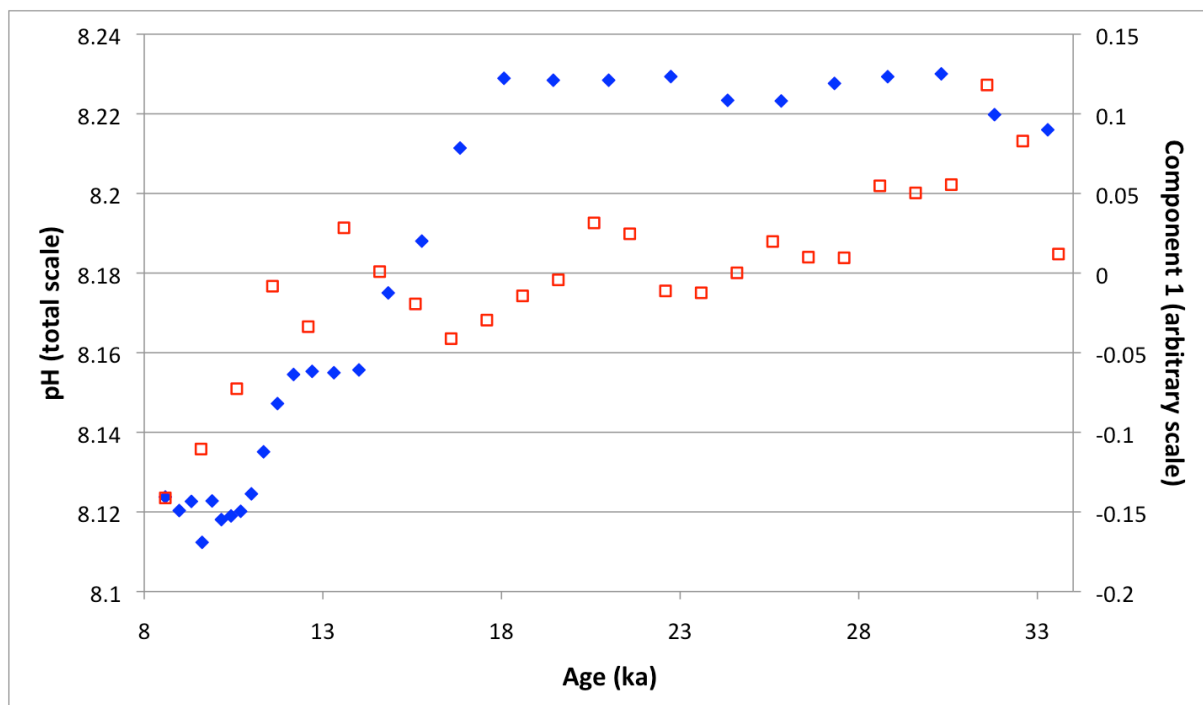
(3) Les calibrations qui montrent une relation inverse entre  $K_D$  et température fournissent les paléo-pH qui sont le plus en accord avec le signal B/Ca (c'est notamment le cas en utilisant la

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

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

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

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



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

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

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



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

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