

Le cycle du carbone dans l'océan

Dans cette partie nous allons nous intéresser au cycle du carbone, qui est l'une des problématiques majeures de cette thèse, ainsi que les traceurs utilisés pour le contraindre. Nous verrons tout d'abord le cycle du carbone en lui-même, et plus particulièrement sa spéciation dans l'océan ainsi que les processus générant les échanges entre océan, atmosphère et continent. Nous verrons ensuite les proxies utilisés au cours de cette thèse, des plus classiques comme les isotopes stables du carbone et de l'oxygène, au proxy le plus récent, le rapport B/Ca des foraminifères –le pivot central de cette thèse- comme traceur du pH des eaux de surface ou du CO_3^{2-} des eaux de fond -le pivot central de cette thèse- en passant par le paleothermomètre Mg/Ca.

1. Le cycle du carbone dans l'océan

Le dioxyde de carbone ou CO_2 est le quatrième gaz le plus abondant de l'atmosphère, après l'azote, l'oxygène et l'argon, et est également l'un des principaux responsables de l'effet de serre après la vapeur d'eau. Contrairement à l'azote et l'oxygène, la plupart du CO_2 du système océan-atmosphère est dissous dans l'eau (près de 98%), car le CO_2 ne se contente pas de se dissoudre dans l'eau mais réagit avec cette dernière pour former les ions carbonates et bicarbonates. Ainsi, l'océan représente le plus grand réservoir de carbone rapidement échangeable avec l'atmosphère, l'océan profond comprenant 37000 gigatonnes de carbone (GtC) et l'océan de surface 1000 GtC, l'atmosphère n'en comptant pour sa part que 800 GtC (Figure 2).

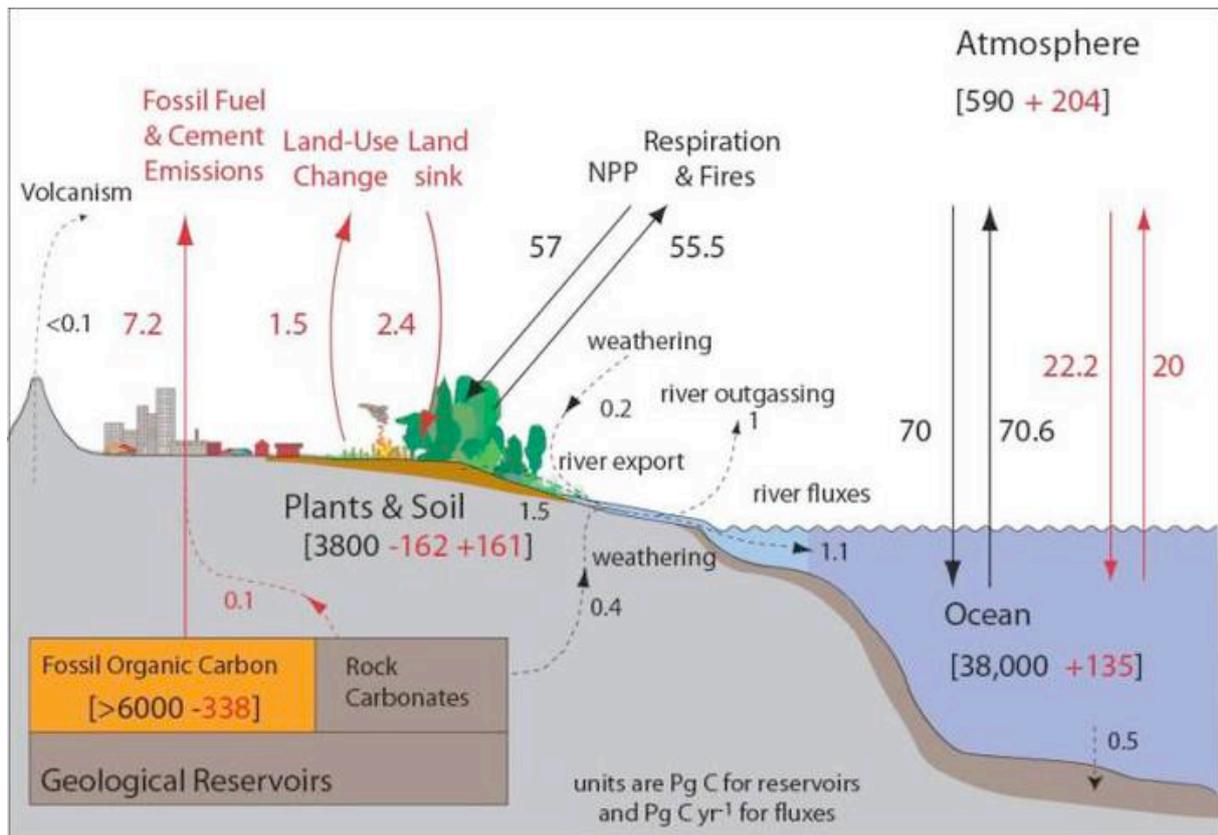


Figure 2 : Cycle du carbone actuel. Les chiffres entre crochets représentent les budgets en carbone (en pétagrammes de carbone, PgC, ou gigatonnes de carbone, GtC) ; les flèches représentent les flux de carbone entre les différents compartiments (GtC/an). En noir : stocks et flux préindustriels, en rouge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

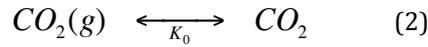
Pour cette thèse, je m'intéresse au rôle du cycle du carbone lors des variations climatiques des grands cycles glaciaires interglaciaires du Pléistocène supérieur. A ces échelles de temps le gaz carbonique de l'atmosphère dépend principalement des échanges avec la biosphère terrestre et l'océan, de l'érosion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

1.1. Le carbone inorganique dans l'eau de mer

Dans l'océan, le carbone existe sous trois formes inorganiques différentes: le CO_2 aqueux $\text{CO}_2(\text{aq})$, l'ion bicarbonate HCO_3^- et l'ion carbonate CO_3^{2-} . La quatrième forme parfois évoquée est l'acide carbonique H_2CO_3 , mais sa très faible concentration par rapport au $\text{CO}_2(\text{aq})$ ($\leq 0.3\%$) et l'impossibilité de les différencier chimiquement font que l'on préfère sommer leur deux concentrations pour obtenir une espèce noté H_2CO_3^* ou plus simplement CO_2 (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001) :

$$[CO_2] = [CO_2(aq)] + [H_2CO_3] \quad (1)$$

L'équilibre thermodynamique entre le CO₂ gazeux et l'eau est donné par la loi de Henry :



avec K₀ le coefficient de solubilité du CO₂ gazeux dans l'eau. Ce coefficient de solubilité dépend de plusieurs paramètres, le premier étant la température : le CO₂ est plus soluble dans l'eau froide, induisant un effet non négligeable à l'actuel avec une plus grande absorption du CO₂ dans les eaux froides aux hautes latitudes, mais également en paléocéanographie puisque le refroidissement de l'océan pendant les périodes glaciaires a pu induire une solubilisation accrue du CO₂ durant ces périodes, contribuant ainsi à la baisse de la pCO₂ atmosphérique. Ainsi, la concentration en CO₂ de l'atmosphère est très fortement dépendante des espèces inorganiques de carbone dissoutes de l'océan.

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



avec K₁ et K₂ les constantes d'équilibre correspondant respectivement à la première et la seconde constante de dissociation de l'acide carbonique. Pour la description du système carbonate dans l'eau de mer, on utilise principalement les constantes d'équilibre stœchiométriques K₁* et K₂*, exprimées en fonction des concentrations des différentes espèces dans l'eau. Ces constantes permettent de s'affranchir des activités, qui sont des quantités qu'il est difficile, voire impossible de mesurer, contrairement aux concentrations. De plus, le calcul des activités à partir des concentrations requiert de calculer les coefficients d'activité en fonction de la salinité, ajoutant ainsi des degrés de complications et d'incertitudes supplémentaires. Les constantes exprimées en fonction des concentrations, suivant la loi d'action de masse, représentent donc un fort avantage pratique pour le calcul des équilibres du système carboné, suivant :

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

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

Ces constantes d'équilibre K₁* et K₂* sont dépendantes de la température T, la pression P et la salinité S. Dans le cadre de cette thèse, parmi le grand nombre de constantes proposées, nous avons choisi d'utiliser les constantes K₁* et K₂* de Mehrbach et al. (1973), revues par Dickson et Millero (1987), qui sont les constantes retenues par la communauté scientifique pour l'établissement de la base de données GLODAP, à ce jour la base la plus complète sur le carbone océanique, et considérée comme fiable (Prieto and Millero, 2002).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

largement majoritaire en solution (il représente plus de 88% du DIC), suivi par l'ion carbonate (~ 11%) et enfin le CO₂ (Figure 3). De même, par voie de conséquence de l'équation 2, la concentration en CO₂ de l'atmosphère va elle aussi dépendre du pH des eaux de surface.

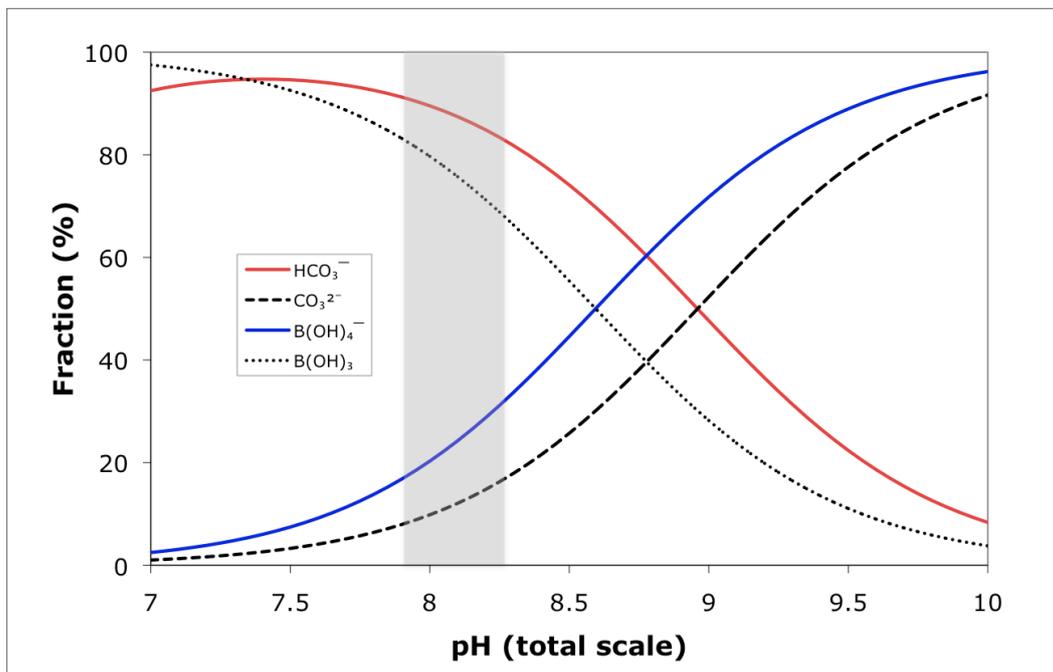


Figure 3 : Deux systèmes représentés sur la même figure, en fonction du pH: (i) les proportions relatives des ions bicarbonates et des ions carbonates (courbes rouges et bleues) et (ii) les proportions relatives de l'acide borique et des ions borates (courbes noires) ; tracées pour DIC=2000 μmol.kg⁻¹,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

1.2. Carbonate de calcium et saturation des carbonates

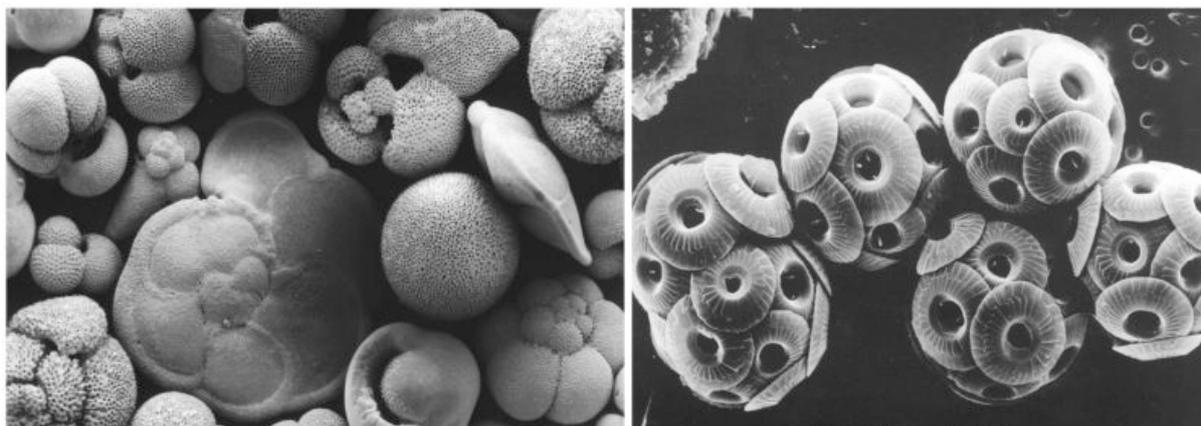


Figure 4 : Exemples de producteurs de carbonate de calcium de l'océan. Tests de foraminifères (gauche) et coccolites (droite).

Le carbonate de calcium que l'on retrouve sur la plupart des fond marins peut avoir plusieurs origines : (i) biogénique de par la production d'organismes vivants planctoniques tels que les coccolites, les foraminifères ou les ptéropodes, ou benthiques, tels que les coraux (Figure 4); ou (ii) authigène de par la diagenèse précoce. La formation de carbonate de calcium, exprimée en prenant en compte l'espèce inorganique dissoute la plus abondante (HCO_3^-) peut se résumer par l'équation suivante :



Dans le cas du CaCO_3 biogénique, celui-ci minéralise sous deux formes différentes : la calcite, de structure cristalline rhomboédrique, essentiellement dans le cas des coccolites et des foraminifères, ou l'aragonite, de structure orthorhombique, dans le cas des coraux et des ptéropodes (Reeder, 1983). La différence entre ces structures se caractérise par des propriétés physiques et chimiques différentes, notamment vis-à-vis de la solubilité, l'aragonite étant plus soluble que la calcite (Broecker and Peng, 1982 ; Mucci 1983). Le produit de solubilité K_{sp}^* est exprimé par :

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

où l'indice « sat » fait référence à la concentration totale de l'élément dans une solution saturée par du CaCO_3 . Ce coefficient de solubilité dépend essentiellement de deux paramètres : la température et la pression. La température n'a qu'un faible effet sur le K_{sp}^* , en l'augmentant lorsque la température diminue, ce qui est contraire au comportement de nombreux autres sels (Mucci, 1983). Par contre, la pression joue un grand rôle sur ce coefficient, ce dernier augmentant fortement avec la pression. Cet effet de la pression explique l'augmentation de la dissolution des carbonates avec la profondeur de dépôt dans les océans. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé la constante d'équilibre K_{sp}^* établie par Mucci (1983), corrigée de l'effet de la pression suivant Millero (1995).

La saturation en CaCO_3 , noté Ω , est exprimée comme le produit des concentrations in situ des ions calcium et carbonates divisé par le produit de solubilité, soit :

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

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

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

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

Dans l'océan ouvert, les changements en $[Ca^{2+}]$ sont très faibles, les variations dépendant principalement de la salinité (Broecker and Peng, 1987). En première approximation, on peut donc considérer que $[Ca]$ est invariant et que la saturation en CaCO_3 dépend donc essentiellement de la concentration en ion carbonate, ce qui permet de définir Ω en fonction uniquement des ions carbonates, comme suit :

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

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

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

L'état de saturation de l'océan est déterminant pour la préservation ou la dissolution des carbonates. La profondeur à laquelle le taux de dissolution du CaCO_3 augmente rapidement est appelée lysocline (par analogie avec la thermocline ; Berger, 1968). De même, la profondeur à laquelle le taux de dissolution du CaCO_3 égale le taux de production en surface, et donc la profondeur au-dessous de laquelle aucun CaCO_3 ne se dépose, est appelée profondeur de compensation des carbonates, ou CCD (carbonate compensation depth ; Broecker and Peng, 1982 ; Morse and Mackenzie, 1990 ; Millero, 1995) (Figure 5).

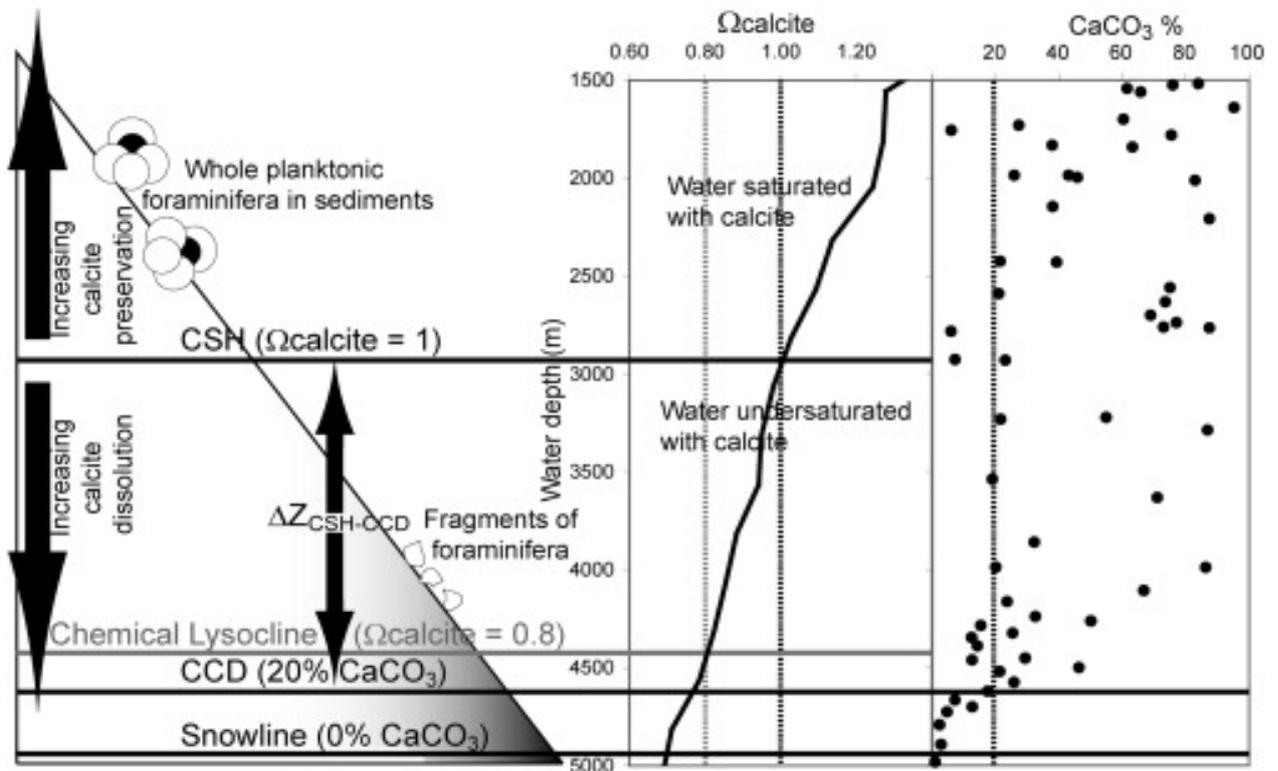


Figure 5 : Schéma illustrant les différents états de saturation de l'océan. L'horizon de saturation de la calcite (CSH) est atteint lorsque $\Omega=1$. Quand le pourcentage de CaCO_3 atteint 20%, on a atteint la profondeur de compensation des carbonates (CCD) sédimentaire, tandis que la snowline représente la profondeur de compensation géochimique (GCD) où plus aucun CaCO_3 ne se dépose. La lysocline chimique, qui correspond à une augmentation du taux de dissolution, est atteinte lorsque $\Omega=0.8$. Schéma de Bostock et al. (2011).

1.3. Sources et puits de carbone de l'océan

En plus des changements de température des eaux de surface, qui comme nous l'avons vu plus haut affectent la solubilité du CO_2 , il existe deux principaux mécanismes qui vont avoir un rôle essentiel sur les échanges de carbone entre l'océan et l'atmosphère : (i) la production primaire et (ii) la circulation océanique. La production primaire est la production par les organismes marins de carbone sous forme organique à partir de CO_2 grâce à la photosynthèse. On qualifie de production primaire nette la part de production de carbone organique formée à partir de CO_2 , minorée de la respiration des organismes. Cette production a majoritairement lieu dans la zone photique de l'océan, c'est à dire les premiers 100m de la colonne d'eau, et dépend principalement de la concentration en nutriments et de la température (Figure 6). Elle représente un flux exporté de ~ 50 Gt de carbone par an. Néanmoins, la majeure partie de cette matière organique est rapidement dégradée après la mort des organismes au cours de leur chute à travers la colonne d'eau et reste ainsi dans l'océan de surface ou de sub-surface. Après reminéralisation, le carbone et les nutriments libérés peuvent être rapidement recyclés dans le cycle biologique (e.g. remontée d'eaux par les phénomènes d'upwelling). Seule une faible partie (< 0.2 GtC/an) de ce carbone organique (C_{org}) est exportée vers l'océan profond et y reste stockée (enfouie) dans les sédiments (voir section suivante).

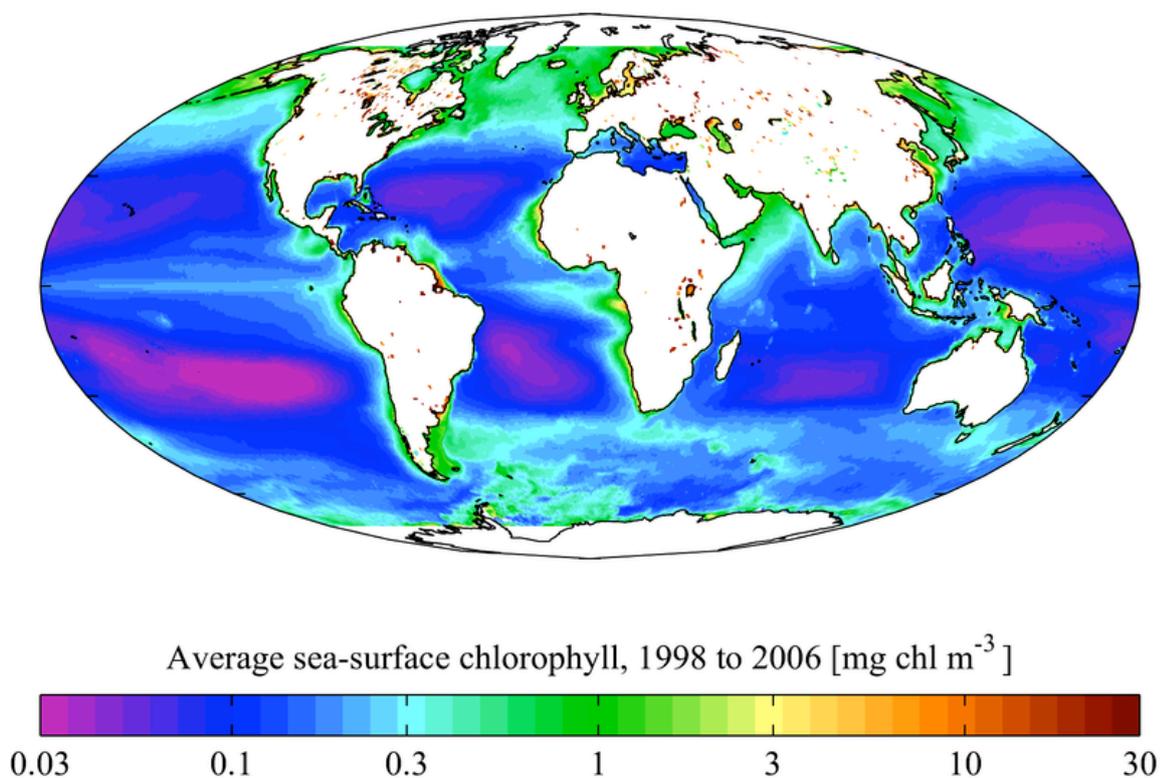


Figure 6 : Image satellite SEAWIFS montrant l'abondance moyenne sur la période 1998-2006 des organismes photo-autotrophes marins dans l'océan, abondance indicatrice de la production primaire potentielle (données disponibles sur <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/SeaWiFS/>).

Le second mécanisme qui agit fortement sur les échanges de carbone entre l'océan et l'atmosphère est la circulation océanique. Les eaux froides et denses qui plongent vers l'océan profond, notamment dans l'Atlantique Nord (Figure 7), permettent un export de CO₂ vers ce compartiment en raison de la plus grande solubilité du CO₂ dans les eaux froides (eq. 2). Le carbone est donc ainsi stocké sous forme inorganique dans l'océan profond. Néanmoins, cette part de carbone inorganique n'est pas stockée indéfiniment dans l'océan profond, puisque les plongées d'eaux profondes aux pôles sont contrebalancées par des remontées d'eaux profondes (upwelling), notamment dans les zones de divergence océaniques. Ainsi, on peut distinguer dans l'océan des zones puits (plongée) et des zones sources (remontée) de CO₂ pour l'atmosphère (figure 8).

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

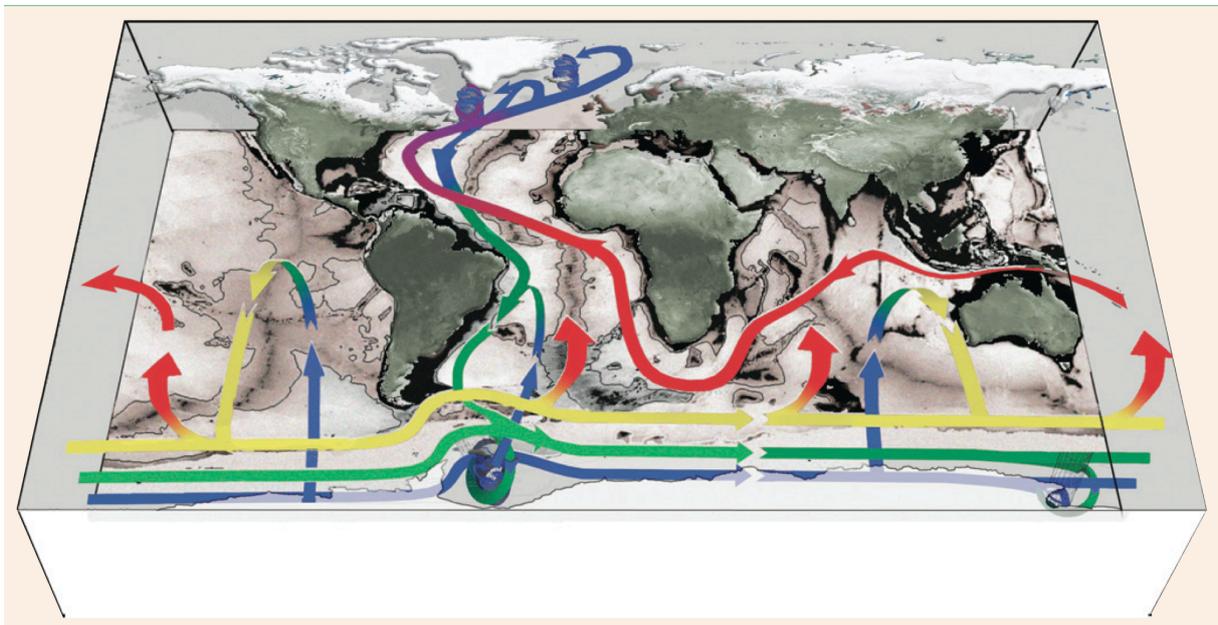


Figure 7 : Schéma de circulation océanique globale. Ce schéma met en évidence les grandes branches de circulation qui régissent actuellement l'océan, avec en rouge et jaune les courants de surface chauds et froids, respectivement, associés à la boucle de circulation profonde, en bleu les courants profonds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

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

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

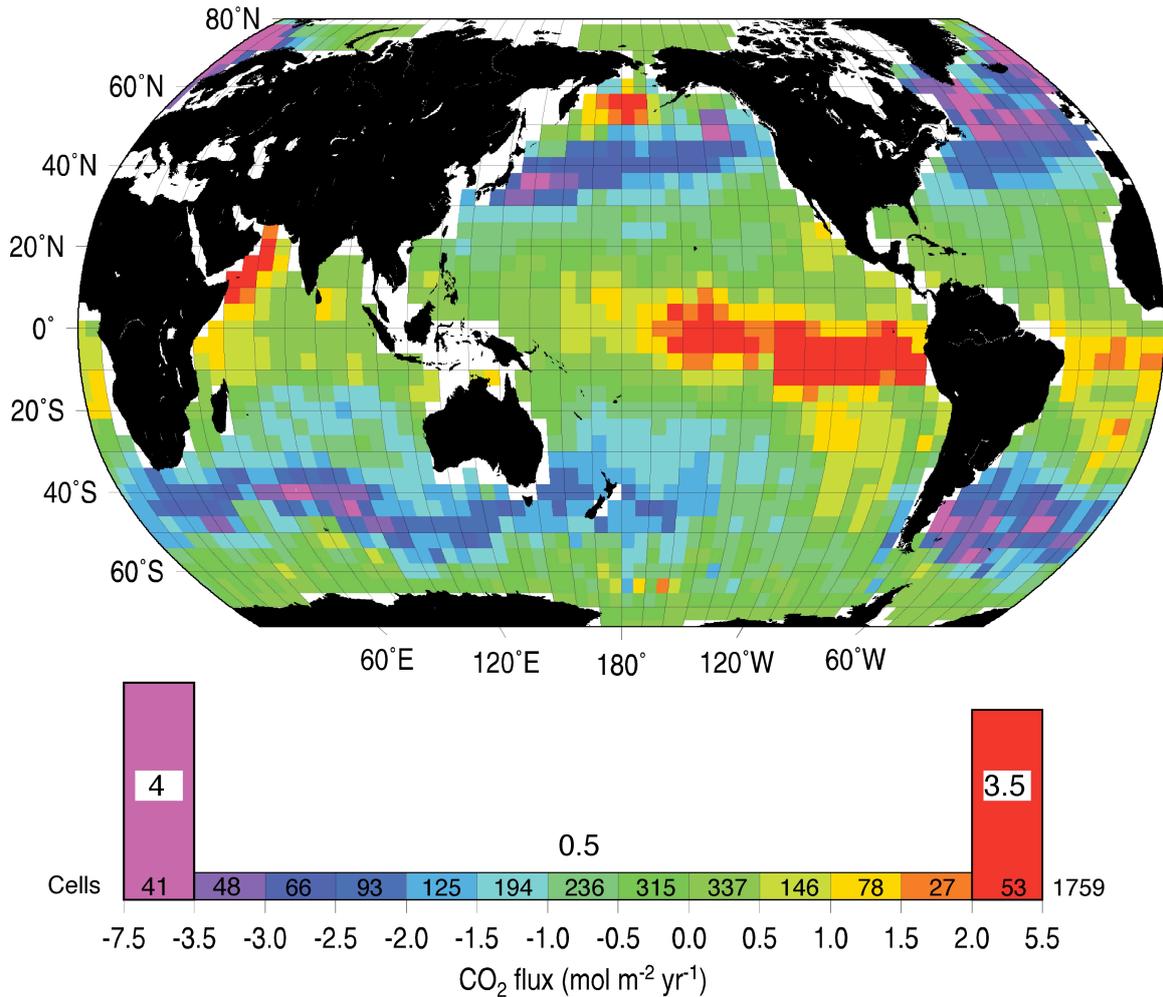


Figure 8 : Estimation des flux de CO₂ entre océan et atmosphère (Takahashi et al., 2002). Les zones d'upwelling sont caractérisées par des flux positifs et sont donc des sources de carbone (divergences équatoriales), tandis que la plongée des eaux profondes dans l'Atlantique Nord se caractérise par un fort flux négatif et est donc un puits de carbone.

1.4. Compensation des carbonates

Il existe une autre source de carbone pour l'océan : les apports de carbone par les fleuves (incluant également les eaux de ruissellement et l'hydrothermalisme), qui sont compensés par l'enfouissement des carbonates dans le sédiment (Figure 6). L'apport par les rivières est essentiellement lié à l'érosion chimique des roches, qui consomme du CO₂ et le converti en bicarbonate, selon un processus du type de :



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

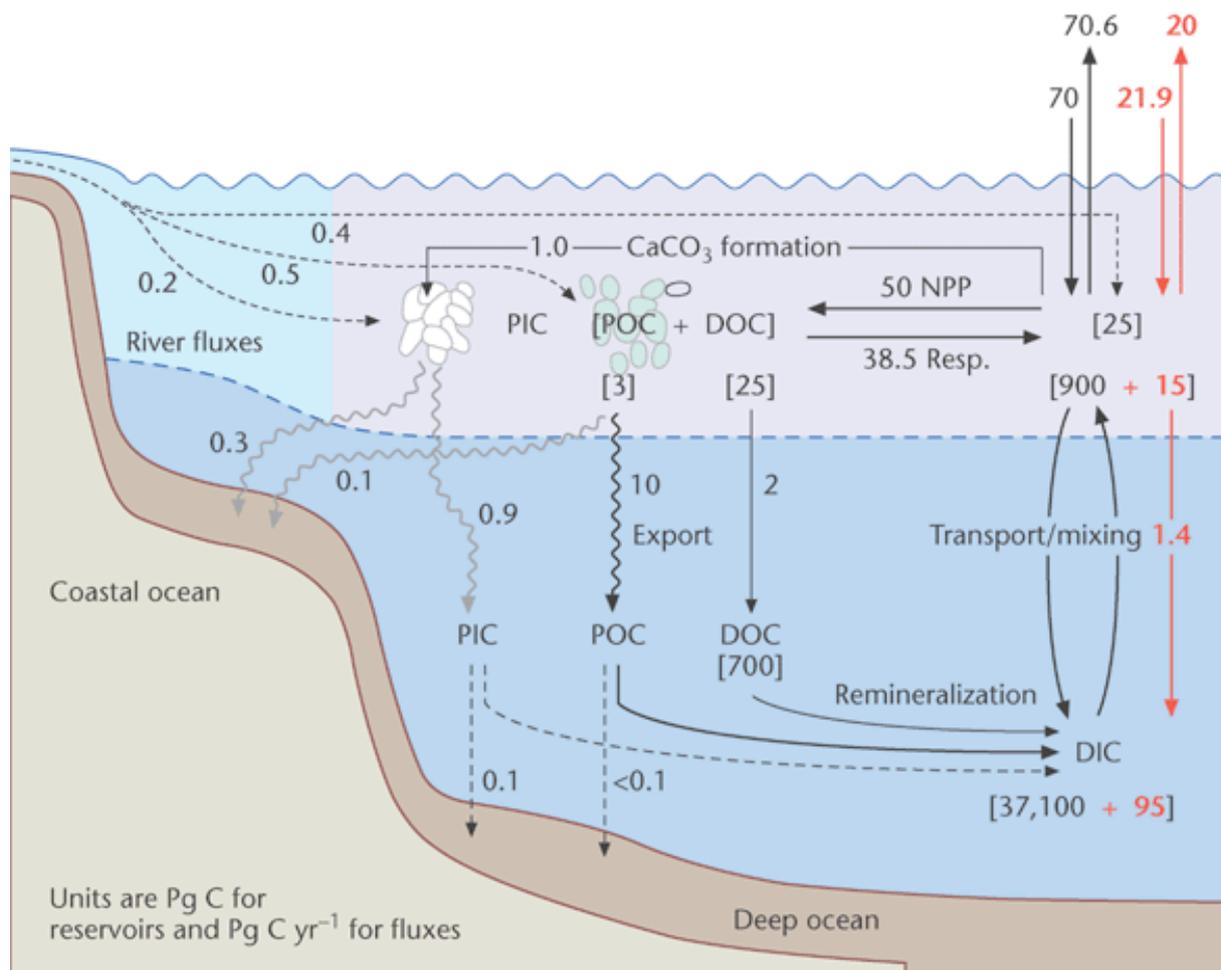


Figure 9 : Schéma récapitulatif des flux de carbone organique (*OC) et inorganique (*IC), dissous (D*C) et particulaire (P*C) dans l'océan. Les flux sont en GtC/an, les réservoirs entre crochets en GtC et représente le cycle préindustriel du carbone (flux anthropique non comptés). Le carbone particulaire (CaCO₃) conduit à un export de carbone de ~ 0.4 GtC/an, concentré sur les marges continentales. Schéma de Sabine (2006), adapté de Sabine et al. (2004a).

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

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

Ainsi donc, pour permettre de maintenir un équilibre entre les entrées (fleuves) et les sorties (sédimentation carbonatée), la « compensation » des carbonates océaniques fait-elle intervenir des changements de spéciation du DIC. Cette compensation des carbonates joue donc également un grand rôle sur le contenu atmosphérique en CO₂ de par la variation de spéciation dans l'océan profond, une modification de la concentration en ion carbonate engendrant inévitablement une modification dans la concentration des deux autres espèces de carbone inorganique dissous et donc une modification de l'équilibre entre océan et atmosphère, en vertu des équations d'équilibre du système carbone/carbonates que nous avons vues plus haut dans ce chapitre.

La distribution du carbonate de calcium n'est donc pas homogène sur l'ensemble du fond océanique : en effet, cette distribution dépend principalement de l'état de saturation du fond de l'océan (voir section 1.2), donc de la profondeur des fonds océaniques et de la concentration en ion carbonate des eaux profondes. Ainsi on trouve plus de CaCO₃ sur les hauteurs océaniques (dorsales par exemple) que dans les abysses. On constate aussi sur la Figure 10 une meilleure préservation des carbonates dans les sédiments de l'Atlantique que dans ceux des bassins indien et pacifique. En effet, l'eau profonde Nord-Atlantique qui occupe ce bassin a une concentration en ion carbonate élevée ; elle est encore pauvre en éléments nutritifs et riche en ions carbonate à l'image des eaux de surface qui lui ont donné naissance. Les eaux profondes des bassins indien et pacifique sont plus en aval sur la boucle profonde de la circulation, leur concentration en élément nutritifs a donc été enrichie par l'apport des flux de matière organique depuis la surface et leur oxydation, et elles ont donc une concentration plus faible en ion carbonate. La lysocline et la CCD sont donc à plus faible profondeur dans ces bassins que dans le bassin atlantique.

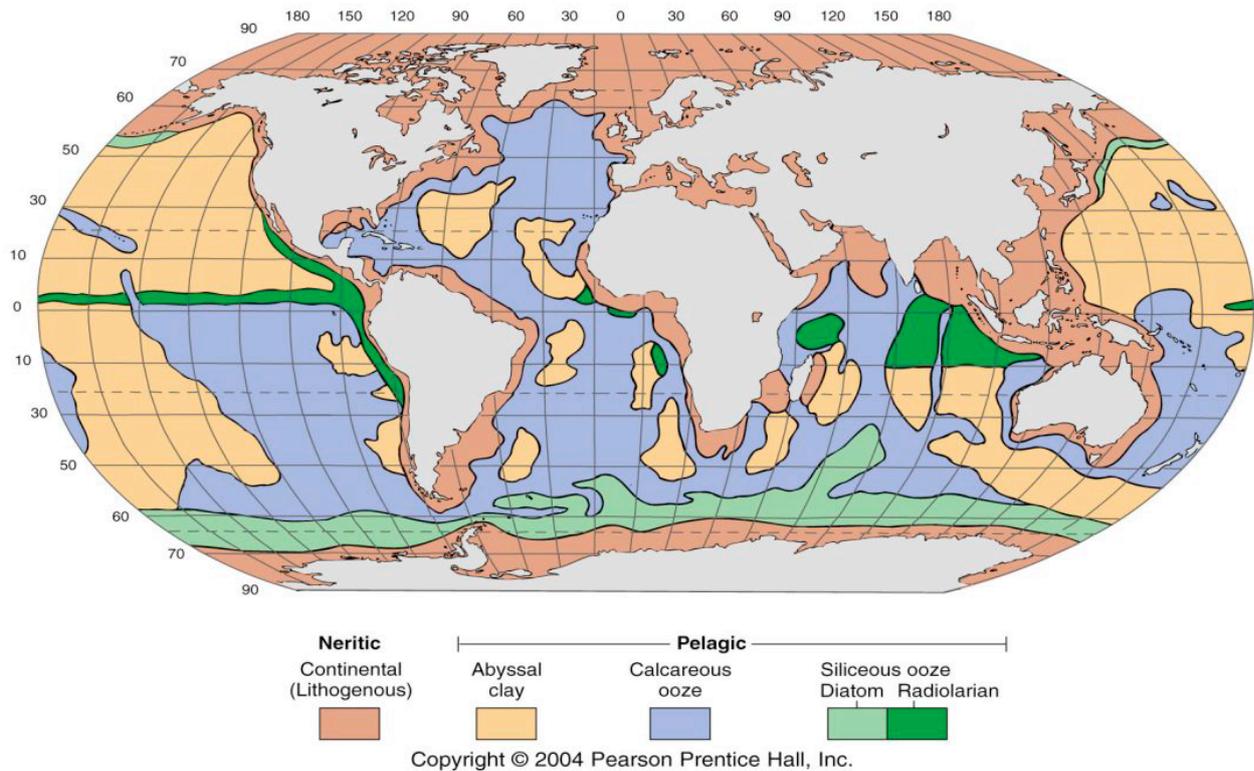


Figure 10 : Distribution globale des sédiments types sur les fonds océaniques (Thurman and Trujillo, 2002).

2. Traceurs géochimiques dans les biocarbonates marins

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

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

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

Pour analyser ce rapport isotopique dans les foraminifères, les tests de foraminifères sont grillés pour extraire la matière organique, puis dissous par de l'acide orthophosphorique. Le CO_2 dégagé par la dissolution est alors analysé sur spectromètre de masse en phase gazeuse et le $\delta^{13}\text{C}$ de la calcite calculé en fonction du standard PDB. L'intérêt du $\delta^{13}\text{C}$ réside dans le fait que les isotopes du carbone subissent un

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

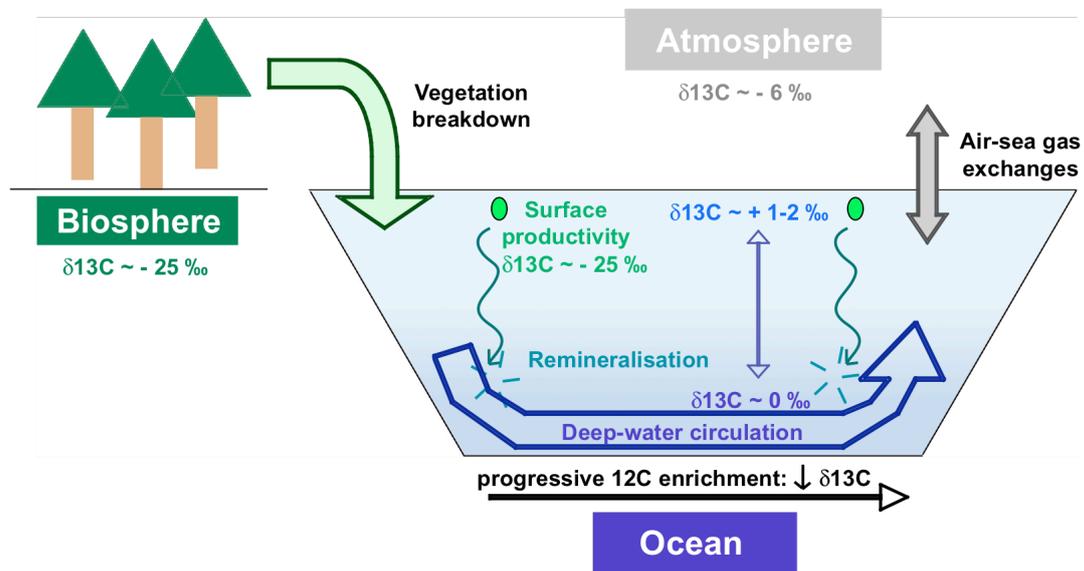


Figure 11 : Schéma simplifié des mécanismes contrôlant le $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous dans l'océan : processus biologiques (photosynthèse et respiration), circulation océanique, échanges océan-atmosphère et océan biosphère terrestre.

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

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

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

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

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

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

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

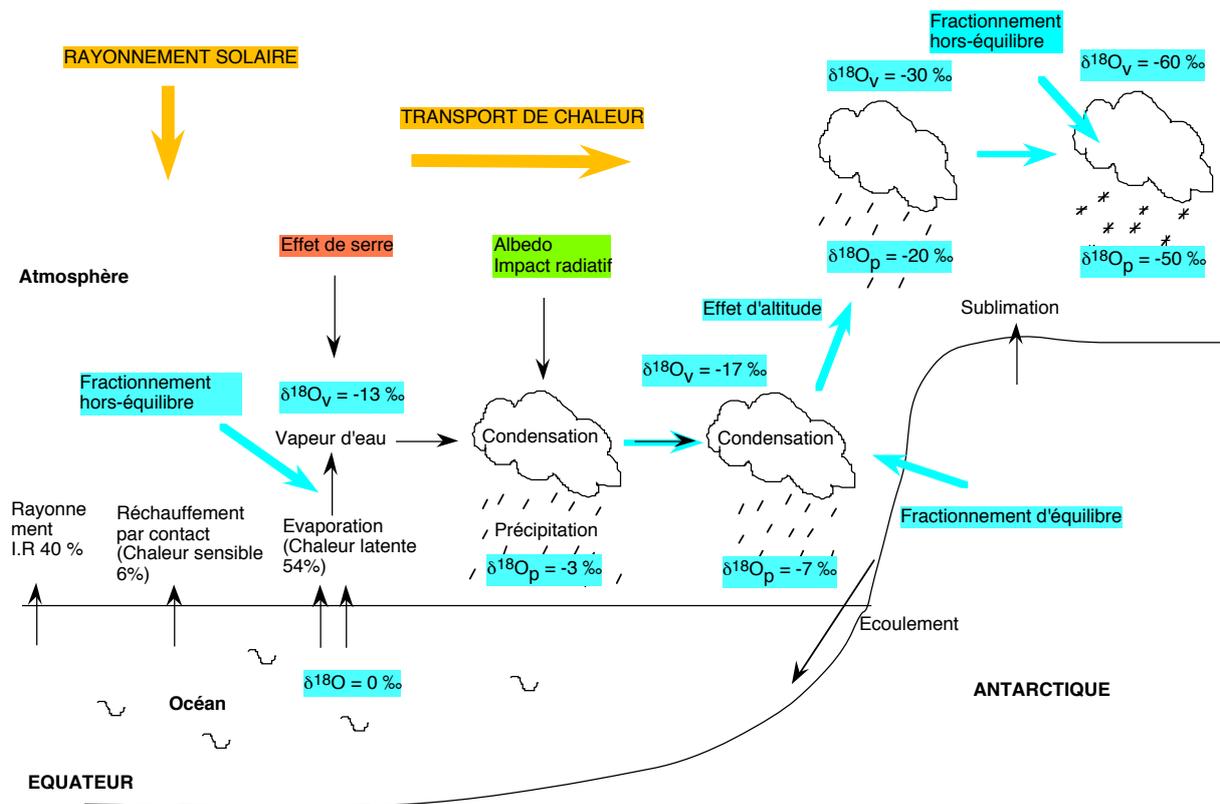


Figure 12 : Fractionnements isotopiques de l'oxygène dans le cycle hydrologique.

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

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

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

2.3. Le paléothermomètre Mg/Ca

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

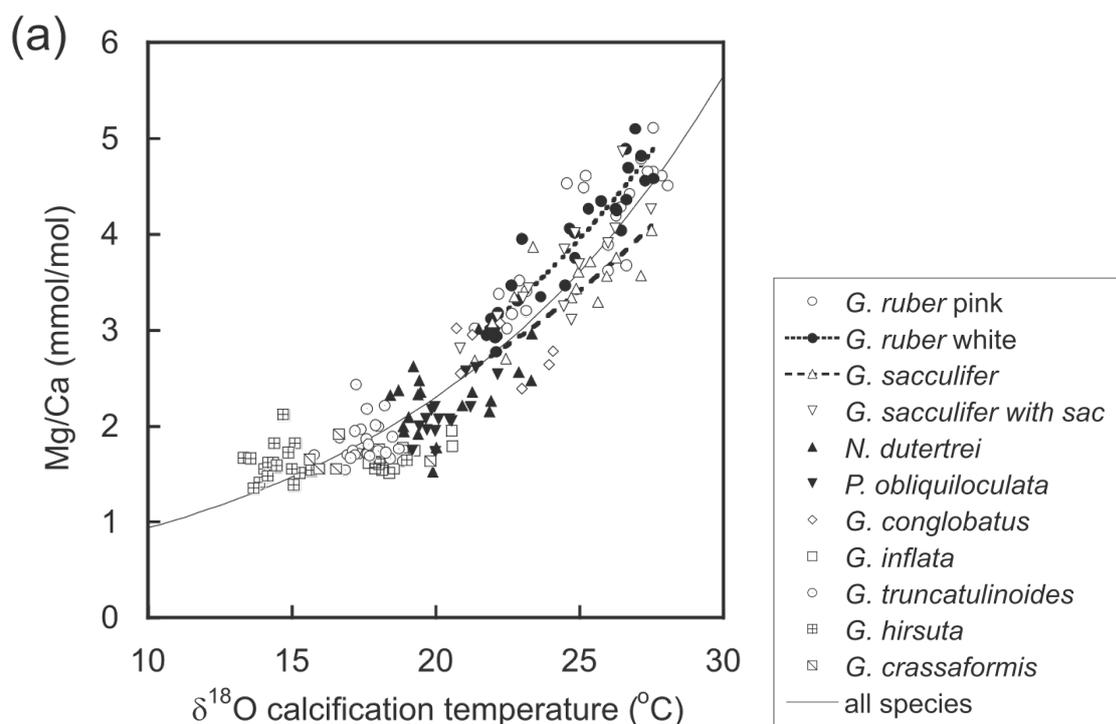


Figure 13 : Evolution du rapport Mg/Ca de la calcite de différentes espèces de foraminifères en fonction de la température de calcification (Anand et al., 2003).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

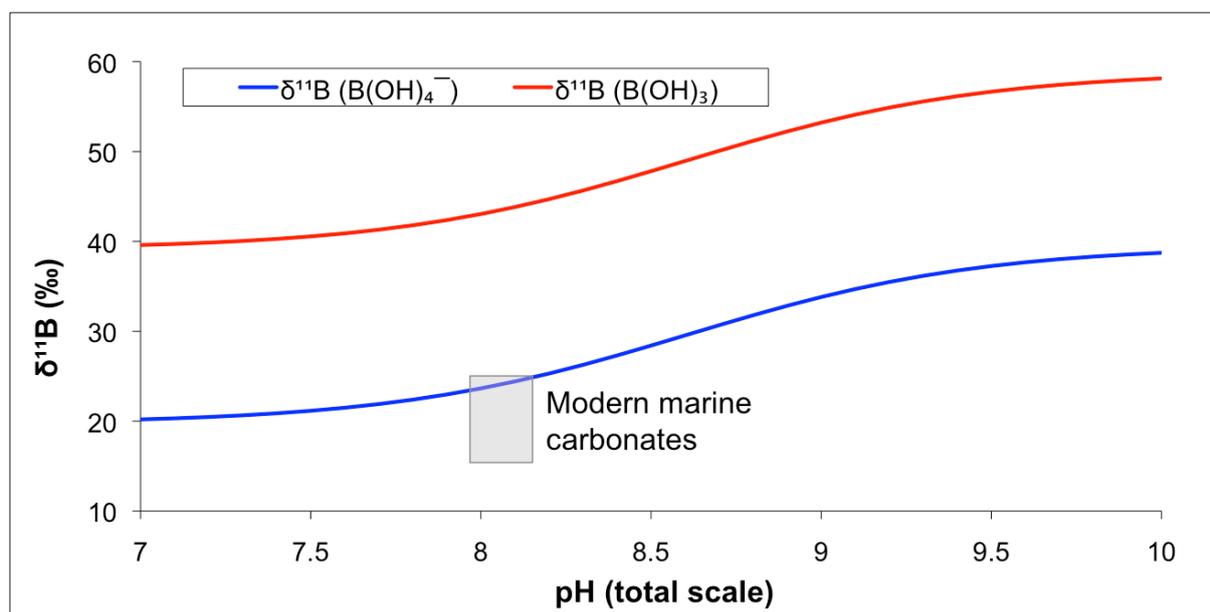


Figure 14 : Compositions isotopiques du bore dans les espèces acide borique et ion borate en fonction du pH (Kakihana et al., 1977). Le rectangle grisé indique les compositions isotopiques du bore rencontrées dans les carbonates marins actuels (Hemming and Hanson, 1992).

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

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

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

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

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

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

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

soit :

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

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

Pour ce qui concerne les foraminifères benthiques, Yu and Elderfield (2007) ont étudié le rapport existant entre le B/Ca de plusieurs espèces et les paramètres du système du carbone des eaux de fond. Leur étude a montré que l'utilisation d'un K_D spécifique n'est pas applicable aux foraminifères benthiques car, ici, le rapport B/Ca n'est pas contrôlé uniquement par le ratio $[B(OH)_4^-/HCO_3^-]$ (et donc par le pH), et que le K_D n'était lié par aucune relation simple à l'un des différents paramètres hydrographiques testés (température, pH, DIC, ΔCO_3^{2-}). Yu et Elderfield ont donc proposé une approche empirique permettant de lier le B/Ca des foraminifères benthiques à l'un des paramètres du système carbonate. Ils ont ainsi mis en évidence des relations linéaires liant le B/Ca de plusieurs espèces de foraminifères benthiques, issus de sommets de carotte provenant des trois grands bassins océaniques, à la saturation en ion carbonate des eaux de fond, le ΔCO_3^{2-} (Figure 15). Ce résultat est d'une certaine façon cohérent avec plusieurs études antérieures qui avaient montré que la saturation des eaux de fond intervenait dans l'incorporation de certains éléments traces (Mg, Zn, Cd et Li) dans la calcite des foraminifères (Rosenthal et al., 2006 ; Marchitto et al., 2000 , 2005 ; Lear and Rosenthal, 2006).

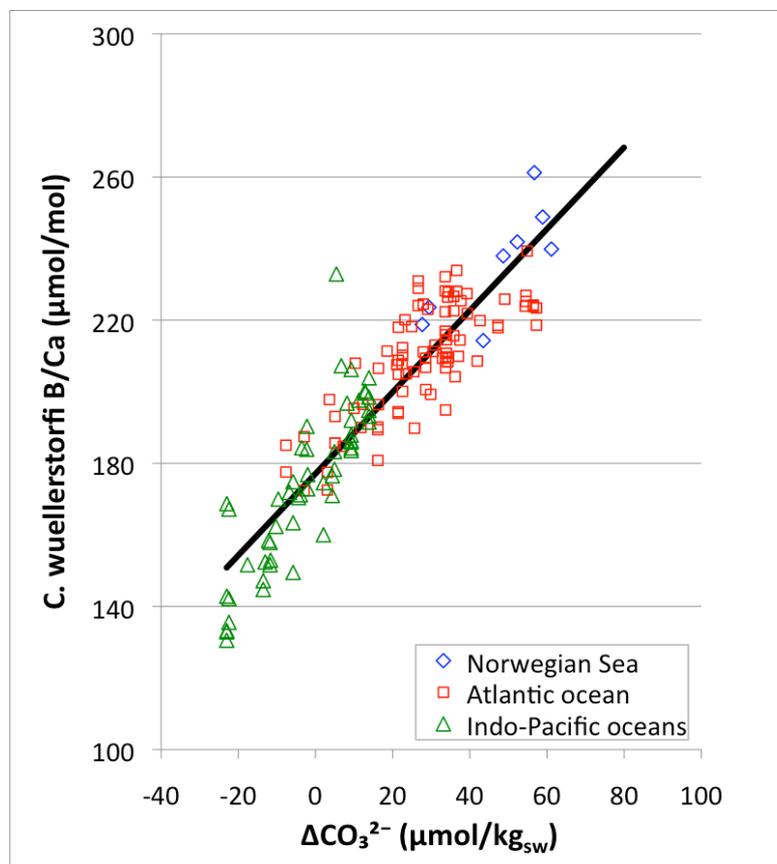


Figure 15 : Calibration empirique de Yu et Elderfield (2007) mettant en évidence la relation linéaire liant le rapport B/Ca de l'espèce *Cibicidoides wuellerstorfi* et la saturation en ions carbonates des eaux de fond. La droite noire représente la régression linéaire obtenue sur l'ensemble des données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

L'étude de Yu et Elderfield (2007) a également mis en évidence la forte disparité de valeurs de B/Ca entre les différentes espèces de foraminifères benthiques étudiées, permettant ainsi de « sélectionner » les espèces à étudier en fonction de : 1/leur rapport B/Ca, ce dernier étant d'autant plus facile à mesurer qu'il est grand et 2/ leur sensibilité aux variations de ΔCO_3^{2-} , une sensibilité plus grande signifiant une meilleure différenciation des variations lors des reconstructions de ΔCO_3^{2-} . Ainsi, le rapport B/Ca de l'espèce *Cibicidoides wuellerstorfi* montre d'une part les plus hautes valeurs de B/Ca mais également la sensibilité la plus grande aux variations de ΔCO_3^{2-} . Il a de plus l'avantage d'être un foraminifère épibenthique et sera donc mieux à même de représenter les variations de l'eau profonde sans avoir été influencé par les caractéristiques des eaux interstitielles. L'utilisation du B/Ca des foraminifères benthiques permet de reconstruire le ΔCO_3^{2-} et peut donc donner des indications sur la position de l'horizon de saturation, les changements de masses d'eau caractérisées par des niveaux de saturation plus ou moins haut (Yu et al., 2010 ; Raitsch et al., 2011), et permet également de quantifier les variations de la concentration en ion carbonate des eaux profondes au cours du temps (Yu et al., 2010).