



**HAL**  
open science

# Exploration des compositions isotopiques en magnésium des carbonates marins comme traceurs paléoenvironnementaux

Ségolène Saulnier

► **To cite this version:**

Ségolène Saulnier. Exploration des compositions isotopiques en magnésium des carbonates marins comme traceurs paléoenvironnementaux. Paléontologie. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT: 2012LORR0267 . tel-01749461

**HAL Id: tel-01749461**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749461>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques  
Ecole doctorale RP2E

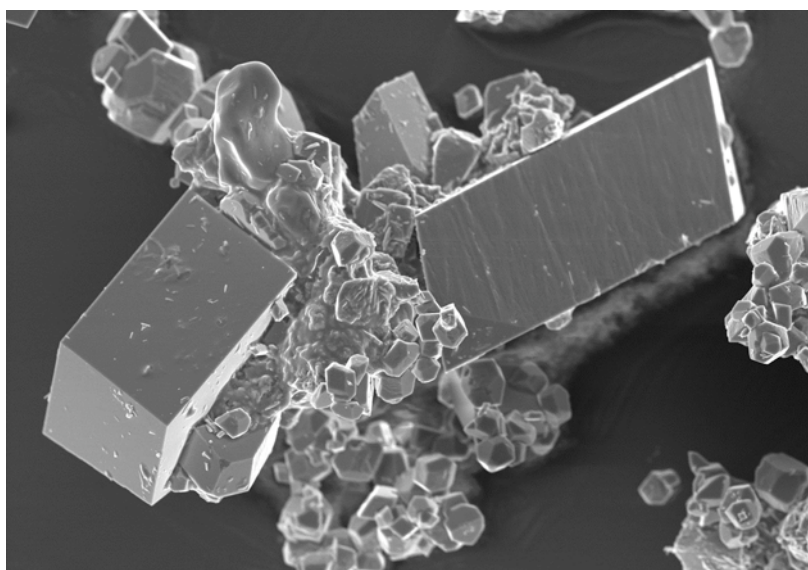
**THESE**

pour l'obtention du grade de  
Docteur de l'Université de Lorraine  
Spécialité Géosciences  
présentée et soutenue publiquement par

Ségolène Saulnier

le 12 novembre 2012

**Exploration des compositions isotopiques en magnésium dans les  
carbonates marins comme traceurs paléoenvironnementaux.**



Composition du jury :

Rapporteurs : Blamart Dominique, LSCE, Gif-sur-Yvette  
Chabaux François, EOST-LHyGes, Strasbourg

Examineurs : France-Lanord Christian, CRPG, Nancy  
Lécuyer Christophe, Université Lyon 1, Villeurbanne  
Millot Romain, BRGM, Orléans

Directeurs de thèse : Chaussidon Marc, CRPG, Nancy  
Rollion-Bard Claire, CRPG, Nancy  
Vigier Nathalie, CRPG, Nancy



## *Remerciements*

*Au cours de ces quatre années, j'ai eu la chance de côtoyer de nombreuses personnes. Il y a en tellement à remercier que je m'excuse auprès de ceux que j'ai pu oublier.*

*Mes premiers remerciements vont à mes trois directeurs de thèse Claire, Nathalie et Marc pour m'avoir fait confiance et proposé ce sujet de thèse. Je les remercie pour leur présence, leur écoute, leur patience et pour tout ce qu'ils m'ont appris au cours de ces années.*

*Je remercie également les membres du jury, Christian France-Lanord, Christophe Lécuyer, Romain Millot, Dominique Blamart et François Chabaux d'avoir accepté de s'intéresser à ce travail et de m'avoir aidé à l'améliorer.*

*Je tiens à remercier le CRPG, les deux directeurs que j'ai connu Bernard Marty et Christian France-Lanord et la région Lorraine pour avoir permis la réalisation de cette thèse.*

*Merci à l'ensemble du personnel du CRPG pour leur accueil et leur aide pendant tout le temps passé entre ces murs. Merci à l'ensemble du personnel administratif (Aurélié, Odile, Martine,...) et technique du labo dont Pierre pour son aide dans le montage du système expérimental. Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée lors des analyses de mes échantillons (Caroline, Thomas, Denis, Michel, Philippe, Olivier,...). Merci à l'ensemble de l'équipe de SARM pour leurs analyses sur mes petits échantillons! Je tiens à remercier particulièrement Catherine, Christiane et Aymerick pour m'avoir "secourue" en acide ou aider à plusieurs reprises lors de mes chimies ou mesures sur l'MC-ICP-MS. Je remercie aussi Marie pour notre cohabitation (merci pour les parties de fou rire et vive les batailles de boules de papier), Sarah, Aurélia et Ludivine pour leur écoute et leur bonne humeur! Merci à Evelyn, Tutu, Julien, Yaser et tous les autres thésards que j'ai pu rencontrer.*

*Je souhaite remercier également Sophie M., Sophie L., Diane pour les bons moments passés ensemble et le partage de nos expériences.*

*Je tiens à remercier particulièrement mes parents, mon frère et ma soeur pour leur aide et leur soutien pendant toutes ces années. Je ne serai jamais arrivée jusque là sans eux. Enfin, un énorme merci à Kévin, mon partenaire de coeur, qui a su me supporter, m'aider et me reconforter durant tout ce travail.*



# Sommaire

<b>Sommaire</b> .....	1
<b>Liste des figures</b> .....	5
<b>Liste des tableaux</b> .....	15
<b>Introduction générale</b> .....	17
<b>Chapitre 1 :</b> .....	21
<b>Cycle du magnésium et de ses isotopes</b> .....	21
<b>1. Généralités sur le magnésium</b> .....	21
1.1. L'ion magnésium, ses propriétés et sa répartition dans les différents réservoirs terrestres .....	21
1.2. Les isotopes stables du magnésium, leur fractionnement, et la composition isotopique des principaux réservoirs .....	23
1.2.1. Amplitude des fractionnements isotopiques en magnésium .....	23
1.2.2. Composition isotopique des différents réservoirs terrestres .....	28
<b>2. Cycle océanique du Mg</b> .....	31
2.1. Temps de résidence et composition isotopique du Mg de l'océan actuel .....	31
2.2. Bilan de masse du Mg océanique .....	33
2.2.1. Flux entrants : les apports continentaux .....	33
2.2.2. Les flux sortants .....	36
2.2.3. Le bilan océanique .....	38
2.3. Evidences de paléovariations du rapport Mg/Ca de l'océan .....	42
<b>3. Concentrations et compositions isotopiques en magnésium des carbonates marins</b> 46 .....	46
3.1. Les types et modes de formation des carbonates magnésiens, $D_{Mg}$ .....	46
3.2. Composition isotopique en Mg des carbonates .....	52
3.2.1. Les carbonates biogéniques .....	52
3.2.2. Les carbonates inorganiques .....	55
<b>Chapitre 2 :</b> .....	61
<b>TECHNIQUES EXPERIMENTALE ET ANALYTIQUES</b> .....	61
<b>1. Système expérimental de précipitation de carbonates inorganiques</b> .....	63
1.1. Mise en place du système expérimental .....	63
1.2. Etudes préliminaires du système expérimental .....	65
1.2.1. Décomposition des cristaux $(NH_4)_2CO_3$ .....	65
1.2.2. Evolution des solutions. ....	68
<b>2. Méthode de caractérisation des phases précipitées</b> .....	75
2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	75
2.2. Spectroscopie RAMAN .....	76

2.2.1.	Principe général de fonctionnement.....	76
2.2.2.	Tests de limite de détection et quantification.....	78
2.3.	Diffraction des rayons X.....	80
2.3.1.	Principe général.....	80
2.3.2.	Tests de limite de détection.....	81
<b>3.</b>	<b>Techniques d'analyses in situ des rapports Mg/Ca.....</b>	<b>83</b>
3.1.	Microsonde électronique.....	83
3.1.1.	Principe de fonctionnement.....	83
3.1.2.	Analyse des rapports Mg/Ca.....	84
3.2.	La microsonde ionique.....	86
3.2.1.	Principe de fonctionnement.....	86
3.2.2.	Analyse des rapports Mg/Ca.....	88
3.3.	Comparaison entre les deux méthodes.....	90
<b>4.</b>	<b>Détermination des compositions isotopiques du magnésium.....</b>	<b>92</b>
4.1.	Séparation chimique du magnésium.....	92
4.1.1.	Technique générale.....	92
4.1.2.	Développement de la chimie séparative pour les carbonates faiblement magnésiens.....	96
4.2.	Mesures isotopiques par MC-ICP-MS.....	98
4.2.1.	Principe général de fonctionnement.....	98
4.2.2.	Analyses isotopiques du magnésium.....	101
4.2.3.	Comparaison entre le Nu 500 et le Neptune Plus.....	106
<b>5.</b>	<b>Mesures des isotopes de l'oxygène, du carbone et du strontium.....</b>	<b>109</b>
5.1.	Compositions isotopiques d'oxygène et de carbone.....	109
5.2.	Composition isotopique du strontium.....	111
<b>Chapitre 3 : .....</b>		<b>113</b>
<b>Fractionnement isotopique du magnésium lors de la précipitation inorganique des carbonates.....</b>		<b>113</b>
1.	Résumé de l'article.....	113
2.	Article.....	116
<b>Chapitre 4 : .....</b>		<b>135</b>
<b>Etude des brachiopodes comme traceurs paléoenvironnementaux de la composition isotopique de magnésium de l'eau de mer.....</b>		<b>135</b>
1.	Caractéristiques morphologiques, chimiques et isotopiques des brachiopodes.....	135
2.	Description et préparation des échantillons.....	145
2.1.	Description et datation des brachiopodes.....	145
2.2.	Préparation et échantillonnage.....	149
3.	Etudes des compositions chimiques.....	152
3.1.	Concentrations en magnésium.....	152
3.2.	Concentrations en éléments traces.....	161



<b>4. Compositions isotopiques en oxygène et carbone</b> .....	164
<b>5. Compositions isotopiques du Mg.</b> .....	168
<b>6. Discussion.</b> .....	174
6.1. Les effets vitaux .....	174
6.1.1. Impact des variations du pH du fluide de calcification.....	174
6.1.2. Effets cinétiques : croissance du brachiopode.....	178
6.2. Reconstitution au cours du temps.....	183
<b>Synthèse et perspectives</b> .....	189
<b>Bibliographie</b> .....	197



# Liste des figures

**Figure 1.1** : Représentation graphique des deux types de fractionnements isotopiques (cinétique et à l'équilibre) dépendants de la masse (d'après Young et Galy, 2004). Les lignes en pointillé représentent les droites de fractionnement cinétique ( $\beta=0,511$ ) et de fractionnement à l'équilibre ( $\beta=0,521$ ). Les zones grisées représentent les zones accessibles par des fractionnements dépendants de la masse en différentes étapes avec différentes valeurs de  $\beta$ . ..... 27

**Figure 1.2** : Gamme des valeurs de  $\delta^{26}\text{Mg}$  pour les différents réservoirs terrestres. Les carbonates regroupent les calcites, les aragonites, les dolomites, les magnésites et les calcaires (Galy et al., 2001, 2002 ; Chang et al., 2003, 2004 ; Young et Galy, 2004 ; Black et al., 2006 ; Pearson et al., 2006 ; Tipper et al., 2006a, 2008, 2010, 2012a, b ; Buhl et al., 2007 ; Teng et al., 2007, 2010a, b ; Ra et Kitagawa, 2007 ; Wiechert et Halliday, 2007 ; Brenot et al., 2008 ; Pogge von Strandmann, 2008 ; Pogge von Strandmann et al., 2008a, b ; Bolou Bi et al., 2009, 2010, 2012 ; Handler et al., 2009 ; Hippler et al., 2009 ; Huang et al., 2009 ; Wombacher et al., 2009, 2011 ; Yang et al., 2009 ; Bourdon et al., 2010 ; Chakrabarti et Jacobsen, 2010 ; Foster et al., 2010 ; Higgins et Schrag, 2010 ; Immenhauser et al., 2010 ; Jacobson et al., 2010 ; Li et al., 2010 ; Ra, 2010 ; Ra et al., 2010 ; Rose-Koga et Albarède, 2010 ; Wimpenny et al., 2010, 2011 ; Bizarro et al., 2011 ; Yoshimura et al., 2011 ; Li et al., 2012 ; Ling et al., 2012 ; Pearce et al., 2012 ; Riechelmann et al., 2012). ..... 29

**Figure 1.3** : Répartition des compositions isotopiques en magnésium mesurées dans les carbonates (aragonite, calcite, magnésite, calcaire, dolomite, travertin). En bleu sont représentés les carbonates biogéniques et en violet les carbonates inorganiques (Galy et al., 2001, 2002 ; Chang et al., 2003, 2004 ; Tipper et al., 2006a ; Buhl et al., 2007 ; Brenot et al., 2008 ; Pogge von Strandmann, 2008 ; Bolou Bi et al., 2009 ; Hippler et al., 2009 ; Wombacher et al., 2009, 2011 ; Immenhauser et al., 2010 ; Jacobson et al., 2010 ; Ra et al., 2010 ; Rose-Koga et Albarède, 2010 ; Yoshimura et al., 2011 ; Li et al., 2012 ; Riechelmann et al., 2012). ..... 31

**Figure 1.4** : Ensemble des compositions isotopiques de l'eau de mer mesurées dans différents bassins (références dans le texte). La ligne rouge indique la valeur moyenne et la bande rose représente l'écart type à  $1\sigma$ . ..... 32

**Figure 1.5** : Composition isotopique en Mg en fonction de la profondeur dans plusieurs bassins océaniques : Océan Pacifique (Ra et Kitagawa, 2007 ; Foster et al., 2010), Mer des Bermudes (Chakrabarti et Jacobsen, 2010), Océan Atlantique (Foster et al., 2010) et Golfe du Mexique (Ling et al., 2012). Les erreurs les plus importantes correspondent aux données les plus anciennes. .... 33

**Figure 1.6** : Répartition des compositions isotopiques en magnésium mesurées dans les eaux de rivières (histogramme bleu) et pour les autres types d'eaux (pluie, solution du sol ; histogramme violet) (Galy et al., 2002 ; Tipper et al., 2006a, b, 2008 ; Brenot et al., 2008 ; Pogge von Strandmann et al., 2008a, b ; Wombacher et al., 2009 ; Jacobson et al., 2010 ;

Tipper et al., 2010 ; Wimpenny et al., 2011 ; Bolou Bi et al., 2012 ; Tipper et al., 2012a, b ; Riechelmann et al., 2012)..... 35

**Figure 1.7 :** Cycle géochimique du magnésium (flux et  $\delta^{26}\text{Mg}$ ) (modifié d'après Tipper et al., 2006b). Le flux issu de la formation des argiles n'est pas représenté sur cette figure car il est considéré comme négligeable dans le cycle de Mg. De même, l'influence de la biomasse végétale sur le flux total de Mg à l'océan est considérée comme négligeable. .... 39

**Figure 1.8 :** Influence d'une modification de la composition isotopique des rivières sur le  $\delta^{26}\text{Mg}$  de l'océan, calculé à partir de l'équation 1.14. Les paramètres communs sont la composition isotopique des carbonates (-2,6 ‰), le flux des carbonates ( $8,0 \cdot 10^{11}$  mol/an), et le flux hydrothermal = flux rivière - flux carbonates. La courbe bleue est calculée pour un flux des rivières de  $5,2 \cdot 10^{12}$  mol/an et la courbe verte pour un flux de  $7,0 \cdot 10^{12}$  mol/an. .... 41

**Figure 1.9 :** Influence d'une modification du flux de la précipitation des carbonates sur le  $\delta^{26}\text{Mg}$  de l'océan, calculé à partir de l'équation 1.14. Les paramètres communs sont la composition isotopique des rivières (-1,09 ‰), le flux des rivières ( $5,2 \cdot 10^{12}$  mol/an), et le flux hydrothermal = flux rivière - flux carbonates. La courbe orange est calculée pour une composition isotopique des carbonates de -2,6 ‰, la courbe jaune pour un  $\delta^{26}\text{Mg}$  de -3 ‰ et la courbe violette pour un  $\delta^{26}\text{Mg}$  de -2 ‰. .... 42

**Figure 1.10 :** Variations du rapport Mg/Ca de l'eau de mer au cours du Phanérozoïque pour une température de 25°C (Stanley et Hardie, 1998). Suivant le Mg/Ca de l'océan la minéralogie principale précipitée diffère pour les carbonates inorganiques. Deux types sont ainsi définis : aragonite et calcite hautement magnésienne (Mg/Ca > 2 mol/mol) et calcites faiblement magnésiennes (Mg/Ca<sub>sw</sub> < 2 mol/mol). .... 43

**Figure 1.11 :** Evolution du rapport Mg/Ca de l'océan au cours du temps à partir de mesures réalisées selon différentes méthodes (Tableau 1.5). La courbe rose représente la variation du rapport Mg/Ca établie par Stanley et Hardie (1998) à partir du modèle de Hardie (1996). .... 45

**Figure 1.12 :** Structure de la calcite et de l'aragonite (<http://www.pengellytrust.org/museum/aragonite.htm>). .... 47

**Figure 1.13 :** Mg/Ca vs T°C. La courbe rouge représente la limite entre la précipitation de la calcite et de l'aragonite. Cette courbe a été établie expérimentalement (Morse et al., 1997). L'eau de mer actuelle a un rapport Mg/Ca de 5,14 mol/mol calculé à partir des concentrations en Mg (0,05282 mol/kg, Carpenter et Manella, 1973) et Ca (0,01028 mol/kg, Riley et Tongudai, 1967) de l'océan actuel, favorisant plutôt la formation d'aragonite pour des températures supérieures à 10°C. .... 48

**Figure 1.14 :** Concentration en magnésium dans les calcites biogéniques de différentes espèces en fonction de la température (Mackenzie et al., 1983). .... 50

**Figure 1.15 :** Variations du Mg/Ca mesuré dans les tests du foraminifère *G.sacculifer* de même âge en fonction de la taille des tests et donc du taux de précipitation (d'après Pogge von Strandmann, 2008). .... 51

**Figure 1.16 :** Modèle d'extraction du Mg depuis une zone privilégiée de calcification dans un foraminifère (Bentov et Erez, 2006). Cette zone est composée d'eau de mer modifiée. L'extraction se fait soit par diffusion passive (2) et active (4), par séquestration dans de l'ATP (Adénosine TriPhosphate - 3) ou des compartiments cellulaires (mitochondries -1). .. 52

**Figure 1.17 :** Compilation des compositions isotopiques de magnésium des carbonates biogéniques pour des températures comprises entre -1 et 33 °C. Le trait bleu représente la valeur de l'eau de mer ( $2\sigma$ ). En bleu clair sont indiquées les calcites faiblement magnésiennes, en violet, les calcites hautement magnésiennes et en vert les aragonites. L'étoile représente une calcite précipitée à l'équilibre avec l'eau de mer pour un fractionnement isotopique de -2,7 ‰ à 25°C (Galy et al., 2002). L'étoile orange représente une aragonite précipitée à l'équilibre avec l'eau de mer pour un fractionnement isotopique de -1,09 ‰ à 25°C (Wang et al., 2013). Les références sont indiquées dans le texte. .... 53

**Figure 1.18 :** Fractionnement isotopique du magnésium en fonction de la température pour les carbonates inorganiques (Galy et al., 2002 ; Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012 ; Riechelmann et al., 2012). Immenhauser et al. (2010) et Riechelmann et al. (2012) ne montrent aucune relation du  $\Delta^{26}\text{Mg}$  avec la température. A l'inverse, Galy et al. (2002) indiquent une relation en fonction de la température telle que  $\Delta^{26}\text{Mg} = -1,6 - 0,3 \times (1000/T)$  avec T en Kelvin (courbe orange). Li et al (2012) observent également une relation avec la température telle que  $\Delta^{26}\text{Mg} = (-0,158 \pm 0,051) \times 10^6/T^2 - (0,74 \pm 0,56)$  avec T en Kelvin (courbe violette). Les carrés représentent les mesures réalisées dans des spéléothèmes (Galy et al., 2002 ; Immenhauser et al., 2010) ou des expériences reproduisant la précipitation de spéléothèmes (Riechelmann et al., 2012). Les ronds représentent les mesures pour des expériences de précipitation de calcite en laboratoire (Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012). ..... 57

**Figure 1.19 :** Fractionnement isotopique du magnésium en fonction du taux de précipitation (Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012). ..... 59

**Figure 2.1 :** Effet de la précipitation de carbonates sur l'alcalinité et le carbone inorganique total dissous ( $\Sigma\text{CO}_2$  ou DIC) (Zeebe et Sanyal, 2002). Les lignes indiquent le pH de la solution. Les lignes pointillées indiquent deux exemples de relation entre l'alcalinité et le  $\Sigma\text{CO}_2$  liés à la formation de carbonates. Ainsi, lorsque le carbonate se forme, le  $\Sigma\text{CO}_2$  et l'alcalinité diminuent de 1 et 2 unités respectivement (flèche). Le pH diminue également. .... 62

**Figure 2.2 :** Evolution du poids de cristaux résiduels de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  en fonction du temps pour différentes conditions expérimentales. L'expérience bleu correspond à des cristaux centimétriques, la courbe violette à des cristaux réduits en poudre fine, les deux ayant eu lieu à l'air libre. Les trois autres courbes (jaune, verte et grise) ont eu lieu en milieu confiné, soit dans un bécher fermé (jaune) soit dans l'enceinte (verte et grise). ..... 66

**Figure 2.3 :** Evolution du pH d'une solution tampon  $(\text{NH}_4\text{Cl})$  en fonction du temps pour différentes conditions de décomposition des cristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . ..... 67

**Figure 2.4 :** Evolution du pH pour des solutions  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CaCl}_2$  en fonction du temps. Cette évolution est comparée à celle d'une solution tampon seule. Le poids de cristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  est de 10 g à l'exception de la courbe beige où le poids est de 5 g au départ et est complété à 10 g au temps indiqué par la flèche. .... 70

<b>Figure 2.5</b> : Evolution du pH en fonction du temps dans le cadre d'expériences de précipitation. Dans le cadre de l'expérience 1 (courbe violette), les solutions de Ca et Mg sont placées dès le début de l'expérience. Dans le cadre de l'expérience 2 (courbe bleue), ces solutions sont injectées à 22h.....	71
<b>Figure 2.6</b> : Système de précipitation mis en place dans le cadre de cette étude (modifié d'après Lemarchand et al., 2004). L'atmosphère de l'enceinte hermétique est contrôlée par la décomposition des cristaux $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ améliorée à l'aide d'un collier chauffant. Deux béchers sont placés dans l'enceinte, l'un permettant la mesure du pH et de la température (A), l'autre utilisé pour récupérer les cristaux précipités. ....	72
<b>Figure 2.7</b> : Observation par MEB des phases précipitées (expérience 4). ....	76
<b>Figure 2.8</b> : Principe de la diffusion Raman ( <a href="http://bm7.blog4ever.com/blog/lire-article-373281-1978038-un_laser_pour_detector_les_drogues.html">http://bm7.blog4ever.com/blog/lire-article-373281-1978038-un_laser_pour_detector_les_drogues.html</a> ). ....	77
<b>Figure 2.10</b> : Image finale de répartition des différentes phases minérales sur la surface analysée d'un échantillon de test de mélange. Chaque couleur représente une phase : le bleu pour la calcite, le vert pour l'aragonite et le rose pour le magnésite. En bleu clair est représenté un mélange des différentes phases. Chaque pixel représente une acquisition. La taille de la surface analysée est de $519 \mu\text{m}$ par $561 \mu\text{m}$ . ....	79
<b>Figure 2.11</b> : Spectre DRX obtenu pour un mélange de trois phases carbonatées : calcite, aragonite, magnésite. Les flèches indiquent quelques pics de chaque phase (noir pour la calcite, vert pour l'aragonite et bleu pour la magnésite). ....	81
<b>Figure 2.12</b> : Schéma d'une microsonde électronique CAMECA SX-100 ( <a href="http://www.icmpe.cnrs.fr/spip.php?article148">http://www.icmpe.cnrs.fr/spip.php?article148</a> ). ....	84
<b>Figure 2.13</b> : Mg/Ca mesuré par microsonde électronique versus Mg/Ca mesuré par ICP-AES pour trois standards (deux calcites, SPATH et ORAC et un calcaire, CAL-S) pour les diverses séances de sonde électronique. Les carrés représentent les mesures réalisées sur la sonde électronique X50 et les ronds, celles réalisées sur la X100. ....	85
<b>Figure 2.14</b> : Reproductibilité en Mg/Ca du standard de calcite ORAC au cours des différentes sessions d'analyses sur les microsondes X100 (carré) et X50 (cercle). La valeur moyenne obtenue est indiquée. Les chiffres correspondent aux numéros de sessions. Une zone de la calcite ORAC présente des Mg/Ca plus faibles suggérant la possible présence d'hétérogénéité au sein de cette calcite. ....	86
<b>Figure 2.15</b> : Schéma de la microsonde ionique Caméca IMS 3f (d'après un document Caméca). ....	87
<b>Figure 2.16</b> : Droite de calibration du Mg obtenue à partir de deux standards de calcite (BRET et OKA-C) et d'un calcaire (CAL-S). ....	89
<b>Figure 2.17</b> : Reproductibilité du rapport Mg/Ca ( $1\sigma$ ) dans les deux standards de calcite (BRET et OKA-C) et celui de calcaire (CAL-S). Ces valeurs sont calculés à partir du rapport $^{24}\text{Mg}/^{44}\text{Ca}$ , des rapports des proportions des différents ions et du rendement obtenu pour chaque session d'analyse. ....	89

**Figure 2.18** : Comparaison des rapports Mg/Ca du standard ORAC obtenus à l'aide des deux microsondes (en bleu la sonde électronique, en vert la microsonde ionique 3f). La ligne rouge représente la valeur mesurée par ICP-AES ( $38,07 \pm 2,05$ ). ..... 90

**Figure 2.19** : Comparaison des rapports Mg/Ca pour différents grains de calcite obtenus par microsonde ionique et microsonde électronique. .... 91

**Figure 2.20** : Exemples de fractionnement isotopique du magnésium lors de son élution au cours de la séparation chimique par chromatographie ionique (résine cationique) (d'après Chang et al., 2003 et Teng et al., 2007). En bleu sont représentés les résultats de Teng et al. (2007) et en rose les résultats de Chang et al. (2003). ..... 95

**Figure 2.21** : Evolution de la quantité de Mg (en  $\mu\text{g}$  ; courbe rouge) et Ca (en mg ; courbe bleue) éluée en fonction du volume d'élution. .... 98

**Figure 2.22** : Schéma simplifié des spectromètres de masse utilisés (Bolou Bi, 2009 ; <http://www.textronica.com/msline/neptun.htm>). .... 99

**Figure 2.23** : A. Exemple d'effet des interférences sur la forme du pic du  $^{26}\text{Mg}$  dans le cas de l'utilisation de l'Aridus (système de désolvation, plasma sec), combiné au Neptune Plus en moyenne résolution ( $\sim 1000$ ). Cette interférence correspond au  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  qui est difficilement évitable, même dans le cas de solution pure, non passée en chimie. Nous avons opté pour un système sans désolvation (plasma humide) pour nous affranchir de cette interférence. Avec le MC-ICP-MS Neptune Plus, cette technique permet d'analyser des compositions isotopiques de solutions faiblement concentrées (typiquement  $<150$  ppb en faible résolution (400)). B. Exemple des pics (24, 25, 26) en "wet plasma", à basse résolution (400). ..... 102

**Figure 2.24** : Exemple de variations du rapport isotopique  $^{26/24}\text{Mg}$  du SRM980<sub>CRPG</sub> au cours du temps pour différentes sessions. A juillet 2010 et B avril 2010 sur Nu 500. .... 104

**Figure 2.25** : Logarithmes népériens des rapports isotopiques moyens pour l'ensemble des standards et des échantillons analysés. La pente de la droite définie une valeur de 0,517, obtenue pour une session d'analyse sur le Neptune Plus. .... 105

**Figure 2.26** : Composition isotopique du DSM3 en fonction du SRM980<sub>CRPG</sub> au cours de différentes sessions d'analyses. Les valeurs antérieures réalisées par Emile Bolou-Bi sont montrées pour comparaison. .... 106

**Figure 2.27** : Reproductibilité du standard interne MB0 au cours de différentes sessions d'analyses. Les ronds correspondent aux analyses sur le Nu 500, les carrés sur le Neptune Plus. Chaque couleur indique une session d'analyse. .... 108

**Figure 2.28** : Comparaison des compositions isotopiques de la solution PMS (bleu clair et foncé) et de la solution MCS au cours de différentes sessions d'analyses. Les ronds représentent les mesures réalisées sur le Nu 500 et les carrés celles sur le Neptune Plus. La solution PMS n'a pas subi d'étape de chimie séparative. La solution MSC, solution Mg/Ca réalisée à partir de PMS, a été purifiée par notre technique de chimie séparative. .... 109

**Figure 2.29** : Reproductibilité du standard MERCK sur les compositions isotopiques d'oxygène (vert) et de carbone (violet). .... 110

**Figure 4.1** : Représentation schématique d'une coquille de brachiopode (<http://www.fossiliraptor.be/brachiopodes.htm>). La flèche indique le sens de croissance.... 136

**Figure 4.2** : Schéma de la classification des brachiopodes. HMC (High Mg Calcite, Mg > 3,37 pds %, Lippmann, 1973) correspond à la calcite hautement magnésienne, LMC (Low Mg Calcite) à la calcite faiblement magnésienne. Photo *Lingula* (<http://microseashell.com>), *Craniida* (<http://eol.org/pages/3062650/overview>). ..... 136

**Figure 4.4** : Représentation schématique d'une coquille de brachiopode. La taille des différentes couches varient selon les espèces allant de quelques microns à plusieurs centaines de micromètres (Barbin et Gaspard, 1985) ..... 137

**Figure 4.5** : Fréquence des compositions en Mg/Ca (mmol/mol) au sein de brachiopodes actuels (d'après Brand et al., 2003) situés sur l'ensemble du globe à des profondeurs allant de la surface à 4000 m et pour des températures de l'eau de mer comprises entre 0 et 30°C. Les valeurs sont comparées à celles de l'eau de mer (5 mol/mol) et à celles d'une calcite inorganique précipitée en équilibre avec l'eau de mer pour une température de 25°C (85 mmol/mol ; Mucci, 1987). Le trait vert représente la limite entre les LMC et les HMC. .... 138

**Figure 4.6** : Distribution du Mg sur l'épaisseur de la coquille chez (a) *Terebratulina retusa* (LMC), (b) *Notosaria nitrigans* (LMC) et (c) *Novocrania anomala* (HMC) obtenue par absorption des rayons X. La lettre P localise la calcite primaire. Les couleurs représentent les taux de comptage de la fluorescence en magnésium (coups. s<sup>-1</sup>). Les couleurs rouges représentent les concentrations les plus importantes (Cusack et al., 2008b). Les concentrations associées sont de 0,5 pds % de Mg (13 mmol/mol) pour la calcite secondaire et de 1 pds % de Mg (25 mmol/mol) pour la calcite primaire de *T. retusa*, et de 3,1 pds % de Mg (77 mmol/mol) pour l'ensemble de la coquille *N. anomala* (England et al., 2007). ..... 139

**Figure 4.7** :  $\delta^{13}\text{C}$  en fonction du  $\delta^{18}\text{O}$  mesurés pour l'espèce *Kraussina rubra* dans la calcite primaire (carrés) et dans la calcite secondaire (cercles). Ces valeurs sont comparées par rapport à l'équilibre isotopique d'oxygène calculé à partir de Friedman et O'Neil (1977) et du carbone (zones roses) (Carpenter et Lohmann, 1995). La zone de prélèvement est caractérisée par une température d'eau de mer de  $14,5 \pm 3,5^\circ\text{C}$  et un  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer de 0,4 ‰. .... 141

**Figure 4.8** : Profils ontogénétiques (KH-Ont) et isochrones (KH-Iso) des  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  au niveau de la valve ventrale de *Kikaithyris hanzawai* (Yamamoto et al., 2010). Les zones grisées représentent les gammes de valeurs pour l'équilibre isotopique du carbone et de l'oxygène. Pour le carbone, l'équilibre est calculé à partir d'un  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  de l'eau de mer de 0 ‰ à 1,1 ‰ et un fractionnement entre la calcite et  $\text{HCO}_3^-$  de  $1,0 \pm 0,2$  ‰ (Romanek et al., 1992). Pour l'oxygène, l'équilibre isotopique est calculé à partir de l'équation de Friedman et O'Neil (1977) pour des températures de 18,2°C à 22,4°C et des valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer de 0,21 ‰ à 0,53 ‰. Les zones 1, 2 et 3 définissent des zones en fonction des variations des  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ , avec la zone 1 pour des compositions isotopiques supérieures à l'équilibre, la zone 2 pour des diminutions des  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  et la zone 3 des fluctuations  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ . 142

**Figure 4.9** : Répartition des compositions isotopiques de magnésium mesurées dans *Terebratulina* sp. (-2,18 ; -2,13 ; -2,02 et  $-1,97 \pm 0,22$  ‰ ; Wombacher et al., 2011) et *Terebratula* sp. ( $-2,29 \pm 0,06$  ‰ ;  $-1,88 \pm 0,10$  ‰ ; Hippler et al., 2009). Ces valeurs sont comparées à celle de l'eau de mer (Foster et al., 2010) et à celle de la calcite inorganique à



*l'équilibre (Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012 ; Saulnier et al., 2012). La flèche indique l'enrichissement en isotopes lourds lors de la formation de la coquille chez les brachiopodes. .... 144*

**Figure 4.10 :** *Courbe d'évolution du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de l'eau de mer (Prokoph et al., 2008) et comparaison avec les valeurs obtenues pour les brachiopodes. Les échantillons ont été placés à leurs âges stratigraphiques. .... 148*

**Figure 4.11 :** *Photographies MEB en électrons rétrodiffusés de coupes de coquilles de 4 espèces de brachiopodes. Cette observation permet de réaliser la distinction entre la calcite primaire et la calcite secondaire du fait de la différence de l'orientation des cristaux de calcite bien visible (aciculaire ou fibreux - photo T.cruenta). On remarque également que la taille de ces différentes couches varie suivant les espèces. Enfin au sein même de la calcite secondaire différentes couches peuvent être distinguées avec une orientation différente des cristaux de calcites (photo G. vitreus). Les différents niveaux de gris représentent des variations en concentration, notamment celle du Mg. .... 149*

**Figure 4.12 :** *Photographie de découpe des fragments pour analyses au sein des coquilles de brachiopodes actuels. Chaque rectangle noir ou blanc représente 1cm. Les flèches indiquent les morceaux analysés. .... 150*

**Figure 4.13 :** *Echantillonnage au sein des valves de T. scillae ( $2,1 \pm 1,1$  Ma). Chaque numéro correspond à un échantillon. A gauche est représentée la valve dorsale, à droite la valve ventrale. .... 151*

**Figure 4.14 :** *Variations du rapport Mg/Ca en mmol/mol des brachiopodes au cours du temps. En vert sont représentées les valeurs pour T. scillae, en bleu les valeurs obtenues pour les autres brachiopodes. Ces valeurs sont comparées à celles publiées pour l'eau de mer (courbe grise ; Evans et Müller, 2012). .... 152*

**Figure 4.15 :** *Profils des rapports Mg/Ca (mmol/mol) le long de l'épaisseur de la coquille de T.scillae. Les mesures sont comparées à la valeur moyenne de la coquille obtenue par ICP-AES (ligne rose). Les profils sont indiqués sur la photo. .... 156*

**Figure 4.16 :** *Profils des rapports Mg/Ca (mmol/mol) le long de l'épaisseur de la coquille de Terebratula sp.. Les mesures sont comparées à la valeur moyenne obtenue pour la coquille par ICP-AES (ligne rose). Les profils sont indiqués sur la photo. .... 157*

**Figure 4.17 :** *Profil des rapports Mg/Ca (mmol/mol) le long de la coquille de T.scillae. Les mesures sont comparées à la valeur moyenne obtenue pour la coquille par ICP-AES (ligne rose). Le profil est indiqué sur la photo. La distance indiquée est calculée à partir d'une ligne de référence (ligne rouge). .... 158*

**Figure 4.18 :** *Profils des rapports Mg/Ca (mmol/mol) le long de la coquille de Terebratula sp.. Les mesures sont comparées à la valeur moyenne obtenue pour la coquille par ICP-AES (ligne rose). Les profils sont indiqués sur la photo. La distance indiquée est calculée à partir d'une ligne de référence (ligne rouge). .... 159*

**Figure 4.19 :** *Exemple d'images de coquilles de brachiopode (Terebratula sp., G. vitreus, T. scillae, T. caput-serpentis) en électrons rétrodiffusés et cartographies élémentaires par*

MEB du magnésium associées. Plus l'intensité de couleur est importante, plus la concentration en magnésium est grande. .... 160

**Figure 4.20 :** Concentration en Sr en fonction de la concentration en Mg pour l'ensemble des échantillons. .... 162

**Figure 4.21 :** Concentration en Fe en fonction de la concentration en Sr pour l'ensemble des échantillons. La flèche indique l'impact de l'altération sur les concentrations en strontium et en fer. .... 163

**Figure 4.22 :** Spectres des Terres Rares normalisés par rapport au PAAS (Zhang et Nosaki, 1996) au sein de *T.scillae*. Les données sont comparées au spectre de l'eau de mer (courbe rose), aux brachiopodes modernes (zone marron) et à un brachiopode altéré datant du Silurien (courbe verte) (Azmy et al., 2011). .... 163

**Figure 4.23 :** Concentration en Mn en fonction de la concentration en Fe de l'ensemble des échantillons. .... 164

**Figure 4.24 :**  $\delta^{13}\text{C}$  en fonction du  $\delta^{18}\text{O}$  des brachiopodes modernes. Les valeurs sont comparées aux valeurs d'une calcite inorganique précipitée en équilibre avec l'eau de mer (Anderson et Arthur, 1983) pour des températures de 3 et 15°C. La valeur de l'eau de mer est choisie en fonction du lieu de prélèvement. Elle est de 1 ‰ pour les échantillons prélevés en mer Méditerranée (carrés et lignes verts, *G. vitreus* et *T. sphenoida*) et de 0 ‰ pour les autres échantillons (ronds et lignes violets, *W.californica*, *T.cruenta*, *W.flavescens*). .... 166

**Figure 4.25 :** Répartition des  $\delta^{18}\text{O}$  en fonction des différents fragments de *T.scillae*. Les erreurs sont comprises entre 0,02 et 0,12 ‰ ( $2\sigma$ ). .... 167

**Figure 4.26 :** Répartition des  $\delta^{13}\text{C}$  en fonction des différents fragments de *T.scillae*. Les erreurs sont comprises entre 0,02 et 0,06 ‰ ( $2\sigma$ ). .... 167

**Figure 4.27 :**  $\delta^{13}\text{C}$  en fonction du  $\delta^{18}\text{O}$  des différents fragments de *T. scillae*. Une distinction est réalisée entre la valve dorsale (ronds bleus) et la valve ventrale (ronds violets). .... 168

**Figure 4.28 :** Histogramme des  $\delta^{26}\text{Mg}$  des brachiopodes modernes (en orange). Les valeurs sont comparées à l'eau de mer, à la calcite inorganique (Immenhauser et al., 2011 ; Li et al., 2012 ; Saulnier et al., 2012) et aux données publiées (*Terebratulina sp.* et *Terebratula sp.*, Hippler et al., 2009 ; Wombacher et al., 2011). .... 169

**Figure 4.29 :** Compositions isotopiques en Mg en fonction des rapports Mg/Ca mesurés dans les échantillons. Noter que l'échelle des abscisses a été scindée en deux pour permettre la comparaison avec la valeur de Mg/Ca d'une calcite inorganique précipitée en équilibre avec l'eau de mer ( $D_{\text{Mg}} = 0,017$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ , Mucci, 1987). Une tendance entre le Mg/Ca et le  $\delta^{26}\text{Mg}$  pour l'ensemble des brachiopodes actuels et anciens. Cependant au sein de la coquille *T. scillae*, la gamme de variation des  $\delta^{26}\text{Mg}$  n'est pas corrélée avec le Mg/Ca. .... 171

**Figure 4.30 :** Histogramme des  $\delta^{26}\text{Mg}$  des fragments de *T.scillae*. Les valeurs sont comparées à l'eau de mer, à la calcite inorganique (Immenhauser et al., 2011 ; Li et al.,

2012 ; Saulnier et al., 2012) et aux données publiées (Hippler et al., 2009 ; Wombacher et al., 2011). L'étoile représente la valeur moyenne de l'ensemble des fragments. .... 172

**Figure 4.31 :** Répartition des  $\delta^{26}\text{Mg}$  en fonction des différents fragments de *T.scillae*. Les erreurs sont comprises entre 0,03 et 0,11 ‰ ( $2\sigma$ ). .... 172

**Figure 4.32 :**  $\delta^{26}\text{Mg}$  en fonction du  $\delta^{18}\text{O}$  et du  $\delta^{13}\text{C}$  dans *T.scillae*. La zone rose représente l'équilibre pour une calcite inorganique (Saulnier et al., 2012; Kim et O'Neil, 1997). Pour le magnésium, l'équilibre a été calculé pour un fractionnement isotopique de  $-2,09 \pm 0,23$  ‰ et un  $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{eau de mer}}$  de  $-0,83 \pm 0,05$  ‰. L'équilibre pour l'oxygène a été calculé à partir de l'équation de Anderson et Arthur (1983) pour des températures de 3°C et 15°C et un  $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$  de 1 ‰. L'équilibre isotopique n'est pas calculé pour le carbone. .... 173

**Figure 4.33 :** Concentrations des différentes espèces carbonatées en fonction du pH de la solution (Zeebe 1999). .... 175

**Figure 4.34 :** Fractionnement isotopique de l'oxygène entre l'eau et les espèces carbonatées ( $\alpha_{\text{S-H}_2\text{O}}$ ) et composition isotopique de la somme des espèces carbonatées ( $\delta^{18}\text{O}_s$ ) en fonction du pH (Uchikawa et Zeebe 2010). Le  $\alpha_{\text{S-H}_2\text{O}}$  est calculé à partir des équations de Zeebe (2007). Le  $\delta^{18}\text{O}_c$  est calculé pour un  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  du fluide de -1 ‰ et est reporté suivant l'échelle PDB. .... 176

**Figure 4.35 :** Compositions isotopiques du carbone pour les différents espèces carbonatées en fonction du pH (Zhang et al., 1995). .... 177

**Figure 4.36 :** Evolution théorique de la composition isotopique en oxygène des ions  $\text{HCO}_3^-$  en fonction du temps (Rollion-Bard et al., 2003) .... 179

**Figure 4.37 :** Fractionnement isotopique du Mg en fonction du taux de croissance lors de la précipitation de la calcite inorganique (Immenhauser et al., 2010). La zone orangée représente la valeur à l'équilibre ( $-2,09 \pm 0,23$  ‰) déterminée expérimentalement par Saulnier et al. (2012). NB : Une autre étude de précipitation expérimentale de calcite inorganique ne trouve pas de corrélation entre le  $\Delta^{26}\text{Mg}$  et la vitesse de croissance (Li et al., 2012) (cf Synthèse et perspectives) .... 181

**Figure 4.38 :** Schéma récapitulatif indiquant les zones à privilégier pour mesurer les compositions isotopiques au sein de la calcite secondaire au niveau de la valve dorsale de brachiopode. Ces zones présentent les taux de croissance les plus faibles permettant d'atteindre l'équilibre entre la calcite et l'eau de mer. Le même raisonnement est fait pour la valve ventrale. .... 182

**Figure 4.39 :** Croissance du brachiopode *Liothyrella uva* dans deux sites. Au site 1, les spécimens sont mesurés tous les 6 mois et au site 2, ils sont mesurés au début et à la fin des deux ans d'expériences. Le taux de croissance est calculé à partir d'une fonction mathématique exponentielle (fonction General von Bertalanffy). L'âge est indiqué en relatif du fait que l'âge  $t_0$  ne peut pas être calculé à partir des données de croissance (Peck et al., 1997). .... 182

**Figure 4.40 :** Evolution de la composition isotopique de l'oxygène mesurée dans les brachiopodes au cours des 60 derniers millions d'années. La courbe de référence a été déterminée à partir de mesures dans des brachiopodes (Carpenter et Lohmann, 1995) et des foraminifères (Douglas et Savin, 1971, 1973). Les cercles représentent nos échantillons. .. 184

**Figure 4.41 :** Evolution de la composition isotopique du carbone mesurée dans les brachiopodes au cours des 60 derniers millions d'années. La courbe de référence a été déterminée à partir de mesures dans des brachiopodes (Carpenter et Lohmann, 1995) et des foraminifères (Douglas et Savin, 1971, 1973). Les cercles représentent nos échantillons. .. 184

**Figure 4.42 :** Composition isotopique du magnésium des brachiopodes au cours des 60 derniers millions d'années (rond rose). La composition isotopique de l'eau de mer (rond bleu) est recalculée à partir des compositions isotopiques en Mg des brachiopodes et un fractionnement isotopique moyen de Mg de  $-1,38 \pm 0,15$  ‰, calculé à partir des fractionnements isotopiques de Mg déterminés pour les différents espèces de brachiopodes. L'évolution du rapport Mg/Ca de l'océan au cours du temps est indiquée par la courbe grise (Evans et Müller, 2012). ..... 185

**Figure 4.43 :** Estimation des variations du rapport  $F_{carb}/F_A$  au cours du temps à partir de la composition isotopique en magnésium des brachiopodes tel que  $F_{carb} / F_A = (\delta_{carb} - \delta_A - \Delta_{carb}) / (-\Delta_{carb})$ . Voir le texte pour plus de détails. .... 187

**Figure 5.1 :** Fractionnement isotopique du magnésium en fonction de la température de la solution (Galy et al., 2002 ; Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012 ; Riechelmann et al., 2012 ; Saulnier et al., 2012). Les carrés représentent les mesures dans les spéléothèmes. Les données de Riechelmann et al. (2012) correspondent à des expériences de précipitation en milieu naturel reproduisant le mode de précipitation des spéléothèmes. Les ronds correspondent à des expériences de précipitations de calcites inorganiques. .... 191

**Figure 5.2 :** Fractionnement isotopique du magnésium en fonction du pH de la solution (Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012 ; Saulnier et al., 2012). ..... 192

**Figure 5.3 :** Fractionnement isotopique du magnésium en fonction du Mg/Ca de la solution (Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012 ; Saulnier et al., 2012). La barre bleue représente le rapport Mg/Ca de l'océan (5,14 mol/mol). Un zoom entre 0 et 0,6 mol/mol est réalisé.... 193

**Figure 5.4 :** Fractionnement isotopique du magnésium en fonction du taux de précipitation des carbonates (Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012 ; Saulnier et al., 2012). Pour Li et al. (2012) et Saulnier et al. (2012), le taux de précipitation a été calculé à partir de la masse de calcite précipitée. .... 194

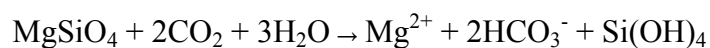
# Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1</b> : Teneurs en magnésium dans les chondrites et les différents réservoirs terrestres (d'après <a href="http://earthref.org/GERMARD/e:12/">http://earthref.org/GERMARD/e:12/</a> ).	22
<b>Tableau 1.2</b> : Masses et abondances relatives des isotopes du magnésium (White et Cameron, 1948; Catanzaro et al., 1966).	23
<b>Tableau 1.3</b> : Valeurs des flux de magnésium estimées pour les rivières.	34
<b>Tableau 1.4</b> : Valeurs des flux sortants de magnésium d'après différents auteurs. Pour l'hydrothermalisme, une distinction est réalisée entre l'hydrothermalisme de basse température situé sur les flancs des rides médio-océaniques et correspondant également à l'altération de la croûte océanique et l'hydrothermalisme à haute température situé à l'axe des rides médio-océaniques.	37
<b>Tableau 1.5</b> : Compilation des rapports Mg/Ca de l'océan au cours du temps, prenant en compte les différentes méthodes analytiques publiées et les divers échantillons considérés.	44
<b>Tableau 1.6</b> : Compilation des coefficients de partage ( $D_{Mg}$ ) publiés pour la formation de calcite inorganique. Le omega de la solution, c'est-à-dire l'état de saturation de la solution est calculé à partir de l'équation $\Omega = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]/(K_{sp})$ , où $[Ca^{2+}]$ et $[CO_3^{2-}]$ sont les concentrations en $Ca^{2+}$ et $CO_3^{2-}$ et $K_{sp}$ est la constante de solubilité de la calcite, tel que $\log K_{sp} = -171,9065 - 0,077993T + 2839,319/T + 71,595 \log T + (-0,77712 + 0,0028426T + 178,34/T)S^{1/2} - 0,07711S + 0,0041249S^{1,5}$ (Mucci, 1983)	49
<b>Tableau 2.1</b> : Résumé des expériences d'évolution du pH de différentes solutions au cours du temps.	69
<b>Tableau 2.2</b> : Résumé des expériences de précipitations réalisées et des paramètres de contrôles. Les valeurs en gras pour les concentrations en Mg et Ca correspondent à des valeurs mesurées. L'étoile indique les expériences avec les solutions de $MgCl_2$ et $CaCl_2$ présentes au départ dans la solution.	74
<b>Tableau 2.3</b> : Tests de détection au RAMAN pour différents mélange calcite, aragonite et magnésite, et estimations des proportions des différentes phases.	79
<b>Tableau 2.4</b> : Récapitulatif des résultats obtenus pour différents mélanges de calcite, aragonite et magnésite et détermination des limites de détection en DRX.	82
<b>Tableau 2.5</b> : Mesure des Mg/Ca des trois standards en fonction au cours des différentes sessions d'analyse.	85
zone de la calcite ORAC présente des Mg/Ca plus faibles suggérant la possible présence d'hétérogénéité au sein de cette calcite.	86

<b>Tableau 2.6 :</b> <i>Protocole expérimental de séparation chimique du Mg par chromatographie ionique échangeuse d'ions suivant le protocole de Bolou-Bi (2009).</i> .....	93
<b>Tableau 2.7 :</b> <i>Protocole expérimental de séparation chimique des métaux de transitions par chromatographie ionique (Bolou Bi et al., 2009).</i> .....	96
<b>Tableau 2.8:</b> <i>Procédure de séparation chimique du Mg dans le cadre des colonnes à plus grande capacité.</i> .....	97
<b>Tableau 2.9 :</b> <i>Compositions isotopiques des standards PMS, MCS et MB0 mesurés sur les deux MC-ICP-MS (PMS =solution pure de Mg ; MCS = solution Mg-Ca passée en chimie, réalisée à partir de la solution PMS ; MB0 = solution pure de Mg).</i> .....	107
<b>Tableau 4.1 :</b> <i>Tableau récapitulatif des échantillons analysés au cours de cette étude et de leur période associée. Composition isotopique du strontium des échantillons. L'âge moyen est déterminé à partir de la période géologique et par comparaison avec la courbe de référence en <math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math> pour l'eau de mer (Prokoph et al., 2008). ND : Non déterminé.</i> .....	146
<b>Tableau 4.2 :</b> <i>Rapports Mg/Ca (mmol/mol) des brachiopodes mesurés par ICP-AES.</i> .....	154
<b>Tableau 4.3 :</b> <i>Tableau récapitulatif des compositions isotopiques de carbone et oxygène mesurées dans les brachiopodes.</i> .....	165
<b>Tableau 4.4 :</b> <i>Tableau récapitulatif des compositions isotopiques en Mg des brachiopodes étudiés.</i> .....	170

# Introduction générale

La compréhension de l'évolution des climats au cours du temps est un des enjeux majeurs pour l'avenir des écosystèmes et des sociétés. En effet, un réchauffement climatique peut entraîner par exemple l'extinction de différentes espèces animales et végétales, l'exode de populations lié à la montée des eaux. Prédire l'évolution du climat peut être effectué à l'aide de modèles, basés sur les données issues des variations passées du climat. Un moyen pour comprendre et prédire ces variations au cours du temps est l'étude des cycles biogéochimiques des éléments. Celui du carbone est essentiel du fait de l'importance de la régulation de composition de l'atmosphère en dioxyde de carbone. En effet, le dioxyde de carbone est un des gaz à effet de serre influençant la température moyenne de la Terre. Le cycle du carbone est lié à celui d'autres éléments chimiques, via l'altération des silicates. Ainsi, l'altération par l'eau des silicates de calcium et de magnésium influence directement le cycle du carbone en consommant du CO<sub>2</sub> :



L'altération est un processus complexe qui est contrôlé par différents facteurs tels que la minéralogie, le couvert végétal ou encore le climat. Les différents éléments issus de cette altération sont soit incorporés dans de nouveaux minéraux ou par le couvert végétal, soit retournent au niveau des rivières. Le calcium et le magnésium libérés sont ainsi transportés par les rivières sous différentes formes (dissoutes et particulaires), vers les océans où ils seront utilisés lors de la formation des sédiments et plus particulièrement des carbonates. De ce fait, la composition chimique et isotopique des carbonates peut être utilisée pour apporter des informations sur les variations passées du cycle du CO<sub>2</sub> du fait du lien étroit entre les carbonates et le cycle du carbone et sur les variations de la chimie de l'océan. Ainsi, les changements du rapport Mg/Ca des carbonates et de l'océan ont fait l'objet de nombreuses études (e.g. Wilkinson et Algeo, 1989 ; Hardie, 1996 ; Stanley et Hardie, 1998 ; Horita et al.,

2002), de même que les bilans océaniques du Ca et du Mg (e.g. Wilkinson et Algeo, 1989 ; Berner et Berner, 1996 ; Elderfield et Schultz, 1996). Cependant, les débats sur les différents flux de Mg et leur importance sont encore nombreux et il existe encore de grandes incertitudes concernant les variations passées de la chimie du système océan- atmosphère et de son couplage avec les variations climatiques.

Depuis de nombreuses années, la géochimie isotopique offre de nouvelles possibilités pour étudier les cycles géochimiques des éléments. Cet effet s'est accru au cours des dix dernières années où le développement des techniques analytiques, et en particulier des spectromètres de masses à source plasma (MC-ICP-MS), a permis l'exploitation de nouveaux traceurs isotopiques dit "non traditionnels". Une de ces nouvelles approches est l'utilisation des compositions isotopiques de magnésium pour l'étude de son cycle biogéochimique. L'utilisation de cet outil est de plus en plus importante comme le révèle l'augmentation du nombre d'articles publiés à ce sujet. Les isotopes du Mg sont utilisés à la fois pour des études cosmologiques (e.g. Young et al., 2002 ; Wiechert et Halliday, 2007 ; Bizzaro et al., 2011, Villeneuve et al., 2011), des études concernant les processus de différenciation magmatique (e.g. Teng et al., 2007 ; Wimpenny et al., 2010), d'altération de la croûte continentale (e.g. Tipper et al., 2006b ; Pogge von Strandmann, 2008 ; Brenot et al., 2008) ou du rôle de la biomasse sur les processus d'altération (e.g. Black et al., 2006 ; Bolou Bi et al., 2012). Quelques études ont été réalisées sur les carbonates inorganiques et biogéniques (e.g. Galy et al., 2002 ; Chang et al., 2004 ; Pogge von Strandmann, 2008). En effet les carbonates sont susceptibles d'enregistrer la composition isotopique de l'océan lors de leur précipitation. Cependant, d'autres paramètres externes (e.g la température, le pH) et internes (métabolisme, vitesse de croissance) peuvent interférer sur leur composition chimique et/ou isotopique. Au début de ce travail, aucune étude expérimentale sur les facteurs contrôlant les compositions isotopiques de magnésium dans les carbonates n'était publiée. En effet, l'utilisation des signatures isotopiques en magnésium des carbonates marins est extrêmement récente.

L'objectif principal de cette thèse a été de déterminer les facteurs qui contrôlent les compositions isotopiques de Mg au cours de la précipitation de calcites inorganiques et biogéniques (c'est à dire précipitées par les organismes). En effet, il est nécessaire de déterminer une valeur de référence pour le fractionnement isotopique de Mg à l'équilibre entre la solution de précipitation et le carbonate pour caractériser les effets vitaux dans les carbonates biogéniques et les facteurs pouvant les contrôler, afin d'utiliser ces carbonates comme traceurs paléoenvironnementaux ou paléocéaniques. Pour cela, deux voies ont été



suivies : (1) une étude expérimentale détaillée de calcites inorganiques précipitées sous différentes conditions contrôlées, (2) une étude fine et systématique de coquilles calcitiques de brachiopodes modernes et anciens.

Un système expérimental de précipitation de calcites inorganiques a donc été développé, dans le but de déterminer le fractionnement isotopique du Mg à l'équilibre entre la solution de précipitation et la calcite lors de la formation de celle-ci, et d'étudier l'influence de plusieurs paramètres, en particulier le pH, le rapport Mg/Ca de la solution et la température.

Pour pouvoir analyser précisément les rapports isotopiques du Mg dans divers échantillons terrestres, Bolou Bi et al. (2009) ont développé une technique de séparation du Mg adaptée aux plantes, sols, roches et eaux. Cependant, cette technique n'était pas adaptée à l'analyse de carbonates pauvres en Mg. De ce fait, le deuxième travail réalisé a été d'adapter cette technique à l'analyse des carbonates étudiés dans cette thèse, tels que les tests de brachiopodes et les calcites précipitées expérimentalement. L'exploitation scientifique des résultats a été effectuée au cours de la dernière partie de ma thèse avec une publication à *Geochimica et Cosmochimica Acta* sur l'étude des calcites produites expérimentalement dans diverses conditions. L'ensemble des résultats obtenus m'a ensuite permis d'initier l'interprétation des variations isotopiques de Mg, O et C mesurées dans les coquilles de brachiopodes au cours du Cénozoïque, et de proposer de nouvelles pistes d'investigation pour le futur.

Ce mémoire de thèse s'organise en quatre chapitres. La première partie décrit la problématique de cette thèse, c'est-à-dire le potentiel des mesures des compositions isotopiques du Mg dans les carbonates comme traceurs paléoenvironnementaux. Après une brève présentation de l'élément Mg et de son système isotopique, un bilan des fractionnements isotopiques de magnésium connus dans le milieu naturel et des compositions isotopiques des différents réservoirs terrestres est effectué, suivi d'un bilan du cycle océanique du magnésium et des débats associés. Enfin, les connaissances des compositions chimiques et isotopiques du magnésium dans les carbonates sont abordées. Dans un premier temps, une synthèse des facteurs contrôlant l'incorporation du Mg dans les carbonates, via son coefficient de partage, est réalisée. Puis un bilan détaillé des compositions isotopiques dans les carbonates biogéniques et des facteurs de contrôle et des débats associés est fait. Enfin, les connaissances sur les compositions isotopiques, les fractionnements et des facteurs de contrôle au sein des carbonates inorganiques sont décrites.

\* Le deuxième chapitre est consacré au système expérimental et aux diverses techniques analytiques utilisées au cours de ce travail. Dans un premier temps, une description des tests nécessaires à la mise en place du système expérimental de précipitation de calcites est réalisée. Puis, sont décrites les techniques analytiques, et plus particulièrement le développement de la chimie séparative du Mg pour les carbonates faiblement magnésiens. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour permettre (1) les caractérisations minéralogiques, (2) des analyses in situ des compositions chimiques et (3) des analyses des isotopes du magnésium, du carbone, de l'oxygène et du strontium. Le couplage de ces approches permet de voir sous différents angles les résultats obtenus et d'affiner l'interprétation des compositions isotopiques du Mg des carbonates étudiés.

\* Le troisième chapitre concerne l'étude expérimentale de calcites inorganiques et s'articule en deux parties, incluant la version de l'article publié. La première partie résume en français les principaux résultats et les conclusions majeures de cet article.

\* Le quatrième et dernier chapitre aborde l'étude isotopique de Mg, O et C des coquilles de brachiopodes et de leur potentiel en tant que traceurs de la composition isotopique des océans passés. Dans une première partie, une étude détaillée de valves de brachiopodes modernes de différentes espèces est présentée, puis les résultats obtenus pour des brachiopodes de différents âges sont discutés.

Les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse sont synthétisés dans la conclusion générale et sont mis en lumière par rapport à l'ensemble des données publiées. Des perspectives sont également proposées pour notamment l'utilisation des coquilles de brachiopodes comme traceurs paléoenvironnementaux.

# Chapitre 1 :

## Cycle du magnésium et de ses isotopes

Ce chapitre présente, par le biais d'une synthèse bibliographique, le potentiel des carbonates marins en tant que traceurs des variations isotopiques en magnésium de l'eau de mer au cours du temps. En effet, le rapport Mg/Ca océanique a fortement varié au cours du Phanérozoïque, mais les causes exactes sont encore très débattues. Des études récentes montrent que les compositions isotopiques en Mg des échantillons terrestres permettent d'affiner notre connaissance du cycle du Mg à différentes échelles, du bassin versant aux océans. Ainsi, les paléovariations de la composition isotopique en Mg de l'océan peuvent nous aider à mieux comprendre les variations du rapport Mg/Ca et les mécanismes et flux qui les ont contrôlées.

Après quelques généralités sur le magnésium et son système isotopique, une rapide synthèse des compositions isotopiques des différents réservoirs terrestres est exposée.

Par la suite, un bilan océanique du magnésium est présenté. Dans cette partie, une synthèse de la composition isotopique de l'océan est réalisée, ainsi qu'une synthèse des différents flux entrants et sortants du magnésium à l'océan.

Enfin, la troisième partie consiste en un état de l'art sur le magnésium dans les carbonates avec une présentation des carbonates magnésiens, et de leur mode de précipitation, ainsi qu'une synthèse des compositions isotopiques des carbonates biogéniques et inorganiques.

### 1. Généralités sur le magnésium

*1.1. L'ion magnésium, ses propriétés et sa répartition dans les différents réservoirs terrestres*

L'élément chimique magnésium, de symbole Mg, est un alcalino-terreux dans la classification géochimique des éléments. Son numéro atomique est le 12 et sa masse atomique est de 24,305. Il a une structure électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ . De par cette structure électronique, le magnésium tend à perdre deux électrons pour former l'ion Mg de charge 2+. Le degré d'oxydation est invariablement égal à +II. Le caractère lithophile du Mg favorise son incorporation préférentielle dans les roches silicatées de la croûte continentale et du manteau.

Dans les phases aqueuses, le Mg se trouve majoritairement sous forme dissoute et ionique. L'ion magnésium en solution a tendance à s'entourer de molécules d'eau. Il forme ainsi une sphère d'hydratation de 6 molécules d'eau liées par des liaisons électrostatiques (Wolf et Cittadini, 2003), entourée par une sphère externe de 12 molécules d'eau supplémentaires (Markham et al., 2002). Le magnésium hydraté est approximativement 400 fois plus grand que le Mg sous sa forme déshydratée (Maguire et Cowan, 2002).

Le magnésium est un élément majeur, notamment au sein de la croûte continentale (huitième élément) et de l'océan (quatrième élément). Les teneurs caractéristiques du Mg dans les différents réservoirs terrestres sont représentées dans le tableau 1.1.

**Tableau 1.1** : Teneurs en magnésium dans les chondrites et les différents réservoirs terrestres (d'après <http://earthref.org/GERMMD/e/12/>).

Réservoirs	Mg (pds %)
Chondrite	9,4 à 16,7
Manteau	22,8 à 38,6
MORB	5,62 à 8,37
Carbonates (calcaire)	0,79 à 8,98
Croûte océanique	4,96
Croûte Continentale Inférieure	3,8
Croûte Continentale Supérieure	1,33
Biomasse	0,19
Océan	0,129
Rivières	0,00041

La croûte continentale est appauvrie en magnésium par rapport au manteau (Tableau 1.1). Cette différence est liée au comportement du magnésium au cours de la différenciation. En effet, le magnésium est un élément compatible lors de la fusion mantélique. Ainsi, les roches ultrabasiqes présentent une concentration de MgO entre 6 et 34 pds % alors que les roches acides ont une concentration de MgO comprise entre 0,3 et 2 pds %. La majorité des calcites contiennent entre 0,79 et 8,98 pds % de Mg, les aragonites contenant très peu de Mg (Mg < 0,84 pds %). On distingue les calcites faiblement magnésiennes (LMC, Mg < 3,37 pds % ou 22

Mg/Ca < 0,15 mol/mol) (Lipmann, 1973) de celles dites hautement magnésiennes (HMC). L'altération de l'ensemble de ces roches (silicatées et carbonatées) constitue la source prépondérante en Mg des eaux de surface. La concentration en Mg dans les rivières est en moyenne de 4,1 ppm (0,17 mmol/l). L'océan contient 1290 ppm de magnésium (soit 53,07 mmol/l), étant ainsi le deuxième cation le plus abondant dans l'océan après le sodium. Cette valeur peut légèrement diminuer avec la profondeur (de 52,4 à 53,07 mmol/l ; De Villiers, 1999).

## 1.2. Les isotopes stables du magnésium, leur fractionnement, et la composition isotopique des principaux réservoirs

### 1.2.1. Amplitude des fractionnements isotopiques en magnésium

Le magnésium possède trois isotopes stables ( $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{26}\text{Mg}$ ) ainsi qu'une dizaine d'isotopes radioactifs. L'estimation de leurs abondances relatives a été réalisée pour la première fois par Dempster en 1921. Celles-ci ont par la suite été améliorées par White et Cameron (1948) et Catanzaro et al. (1966). Ainsi, les abondances des isotopes  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{26}\text{Mg}$  sont de 78,992%, 10,003% et 11,005% respectivement (Catanzaro et al., 1966).

**Tableau 1.2 :** Masses et abondances relatives des isotopes du magnésium (White et Cameron, 1948; Catanzaro et al., 1966).

Isotope	Masse atomique (amu)	Abondance atomique (%)
$^{24}\text{Mg}$	23,985042	78,992±0,075
$^{25}\text{Mg}$	24,985839	10,003±0,009
$^{26}\text{Mg}$	25,982593	11,005±0,019

Le rapport isotopique du Mg d'un échantillon est donnée par le rapport d'abondance de l'isotope lourd sur l'isotope léger (e.g.  $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ ). Les rapports isotopiques absolus sont difficile à estimer. De plus, les variations des compositions naturelles sont très faibles. De ce fait, la notion de delta, "δ", fut introduite. Ce delta correspond à l'écart relatif entre le rapport isotopique d'un échantillon et celui d'un standard de référence et s'exprime en ‰. Dans le cas du Mg, le delta est donné par la relation :

$$\delta^x Mg = \left( \frac{\left[ \frac{{}^x Mg}{{}^{24} Mg} \right]_{\text{échantillon}}}{\left[ \frac{{}^x Mg}{{}^{24} Mg} \right]_{DSM3}} - 1 \right) \times 10^3 \text{ avec } x = 26 \text{ ou } 25 \text{ (Equation 1.1)}$$

Le premier standard de référence utilisé internationalement fut le SRM980, qui fut développé par le National Institute of Standards and Technology (NIST). Il consistait en la dissolution de morceaux métalliques dont la masse variait de 1 à 50 mg. Chaque unité de standard émise par le NIST contenait au total 0,3 g de ces morceaux. Cependant, une hétérogénéité isotopique a été démontrée suite à une série de mesures de 8 unités de SRM980, effectuée par différents laboratoires (Galy et al., 2003). Une variation de 4,20 ‰ et de 8,19 ‰ a été observée pour le  $\delta^{25}Mg$  et le  $\delta^{26}Mg$  respectivement. A l'issu de cela, un nouveau standard fut développé. Il s'agit du DSM3 (Dead Sea Magnésium Ltd., Israël), stocké sous forme dissoute dans l'acide et qui est désormais préconisé pour la normalisation des compositions isotopiques du Mg (Galy et al., 2003). Les rapports isotopiques du Mg sont généralement mesurés par MC-ICP-MS, avec une précision de l'ordre de  $\approx 0,1$  ‰ à  $2\sigma$  (voir chapitre 2).

Un fractionnement isotopique ( $\Delta_{a-b}$ ) peut être défini entre deux composés a et b liés par un processus naturel et dont les rapports isotopiques sont différents. Le coefficient de fractionnement  $\alpha$  est donné par la relation suivante :

$$1000 \ln(\alpha) \sim (\alpha_{a-b} - 1) \times 1000 = \delta_a - \delta_b \approx \Delta_{a-b} \text{ (Equation 1.2)}$$

Ce coefficient de fractionnement correspond au quotient des rapports isotopiques mesurés :

$$\alpha_{a-b}^{25/24} = \frac{\left( \frac{{}^{25} Mg}{{}^{24} Mg} \right)_a}{\left( \frac{{}^{25} Mg}{{}^{24} Mg} \right)_b} \text{ (Equation 1.3) et } \alpha_{a-b}^{26/24} = \frac{\left( \frac{{}^{26} Mg}{{}^{24} Mg} \right)_a}{\left( \frac{{}^{26} Mg}{{}^{24} Mg} \right)_b} \text{ (Equation 1.4)}$$

Ces deux coefficients sont liés par la relation suivante, définissant la loi de fractionnement dépendant de la masse :

$$\alpha_{a-b}^{25/24} = \left( \alpha_{a-b}^{26/24} \right)^\beta \text{ ou } \beta = \frac{\ln\left( \alpha_{a-b}^{25/24} \right)}{\ln\left( \alpha_{a-b}^{26/24} \right)} \text{ (Equation 1.5)}$$

Le fractionnement isotopique est d'autant plus important que la différence de masse entre l'isotope majoritaire et l'isotope rare est grande (4 % entre le  ${}^{24}Mg$  et le  ${}^{25}Mg$ , 8 % entre le

$^{24}\text{Mg}$  et le  $^{26}\text{Mg}$ ). Par comparaison, le  $\Delta M/M$  est de 16 % entre les deux isotopes du lithium ( $^6\text{Li}$  et  $^7\text{Li}$ ) et est de 1,1 % entre le  $^{87}\text{Sr}$  et le  $^{86}\text{Sr}$ .

Deux types de fractionnement isotopique sont observés dans la nature : le fractionnement isotopique à l'équilibre et le fractionnement isotopique cinétique. On définit un fractionnement isotopique à l'équilibre lorsque les réactions physiques ou chimiques, responsables des réactions d'échanges isotopiques, s'effectuent à l'équilibre thermodynamique. Dans le cas d'un système à trois isotopes comme le magnésium, un cas particulier de la loi de fractionnement de masse (dite "en puissance") est celui où les deux coefficients de fractionnement  $\alpha$  sont reliés par la relation :

$$\frac{\ln \alpha_{25/24}}{\ln \alpha_{26/24}} = \frac{\left( \frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right)}{\left( \frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_3} \right)} \quad (\text{Equation 1.6})$$

où  $m_1$ ,  $m_2$  et  $m_3$  sont les masses atomiques de  $^{24}\text{Mg}$  (23,985042), de  $^{25}\text{Mg}$  (24,985837) et  $^{26}\text{Mg}$  (25,982593), respectivement (Young et Galy, 2004). Cette relation peut être réarrangée pour donner :

$$\alpha_{25/24} = (\alpha_{26/24})^\beta \quad \text{où } \beta \text{ est défini comme } \beta = \frac{\left( \frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right)}{\left( \frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_3} \right)} \quad (\text{Equation 1.7})$$

La valeur du facteur  $\beta$  obtenue en remplaçant les valeurs correspondantes par les masses atomiques des isotopes du Mg dans l'équation 1.8 est de 0,521 pour ce fractionnement isotopique qui correspond à un fractionnement à l'équilibre (Young et Galy, 2004). Cependant, l'équilibre n'est généralement pas atteint lors de nombreuses réactions. On parle alors de réactions chimiques unidirectionnelles ou incomplètes.

Les principales réactions entraînant un fractionnement cinétique sont liées à des phénomènes de transport (par exemple la diffusion) ou à des processus biologiques (par exemple formation des tests carbonatés). Au cours de ces réactions, l'isotope léger est plus mobile que l'isotope lourd et se concentre donc préférentiellement dans le produit final. Lors d'un fractionnement cinétique, la relation liant les coefficients  $\alpha$  est différente de celle décrite pour le fractionnement à l'équilibre et peut s'exprimer par un autre cas particulier de loi de fractionnement :

$$\frac{\ln \alpha_{25/24}}{\ln \alpha_{26/24}} = \frac{\left(\frac{M_1}{M_2}\right)}{\left(\frac{M_1}{M_3}\right)} \quad (\text{Equation 1.8})$$

où  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  représentent les masses des particules en mouvement lors de processus cinétiques.

$$\alpha_{25/24} = (\alpha_{26/24})^\beta \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{\left(\frac{M_1}{M_2}\right)}{\left(\frac{M_1}{M_3}\right)} \quad (\text{Equation 1.9})$$

Les masses  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  sont généralement les masses des isotopomères des différentes espèces mises en jeu par le processus physique concerné (e.g. diffusion). La valeur de  $\beta$  diminue lorsque les masses de l'équation 1.10 augmentent. La valeur maximum de  $\beta$  obtenue pendant le fractionnement cinétique des isotopes du Mg est estimée à 0,511 (Young et Galy, 2004).

Afin de distinguer si le fractionnement isotopique mesuré correspond à l'équilibre thermodynamique ou si il est lié à des effets cinétiques, il est nécessaire de déterminer la valeur de  $\beta$  de la façon la plus précise possible. La relation obtenue à partir des mesures des trois isotopes est une courbe dans le diagramme  $\delta^{25}\text{Mg}$  vs.  $\delta^{26}\text{Mg}$ . Hulston et Thode (1965) ont introduit la notion de  $\delta'$  permettant une représentation *linéaire* de la loi de fractionnement :

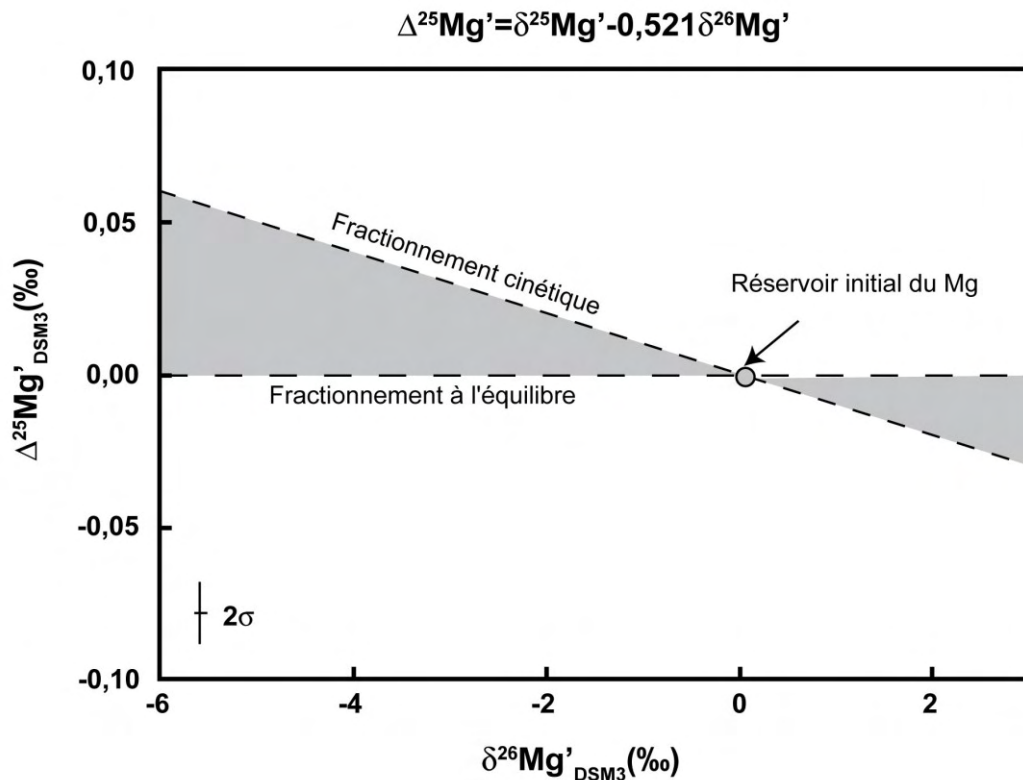
$$\delta^x \text{Mg}' = \ln \left( \frac{\left(\frac{x \text{Mg}}{^{24} \text{Mg}}\right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{x \text{Mg}}{^{24} \text{Mg}}\right)_{\text{DSM3}}} \right) 10^3 = 10^3 \ln \left( \frac{\delta^x + 10^3}{10^3} \right) \quad (\text{Equation 1.10})$$

Cependant la distinction des valeurs de  $\beta$  est difficile dans un diagramme  $\delta^{25}\text{Mg}'$  en fonction de  $\delta^{26}\text{Mg}'$ . Afin d'amplifier ces petites différences entre les  $\beta$  et de définir le processus de fractionnement, Young et Galy (2004) introduisent la notion de  $\Delta^{25}\text{Mg}'$  tel que :

$$\Delta^{25} \text{Mg}' = \delta^{25} \text{Mg}' - 0,521 \delta^{26} \text{Mg}' \quad (\text{Equation 1.11})$$

Ainsi, l'analyse des fractionnements mis en jeu lors de processus naturels est rendue possible par la représentation des données dans un diagramme  $\delta'$  vs  $\Delta'$  (figure 1.1). La majorité des échantillons terrestres sont compris entre les deux droites de fractionnement (cinétique et équilibre), suggérant plusieurs étapes de fractionnements, de type et d'ampleur différents selon les cas (Young et Galy, 2004).





**Figure 1.1 :** Représentation graphique des deux types de fractionnements isotopiques (cinétique et à l'équilibre) dépendants de la masse (d'après Young et Galy, 2004). Les lignes en pointillé représentent les droites de fractionnement cinétique ( $\beta=0,511$ ) et de fractionnement à l'équilibre ( $\beta=0,521$ ). Les zones grisées représentent les zones accessibles par des fractionnements dépendants de la masse en différentes étapes avec différentes valeurs de  $\beta$ .

Des fractionnements isotopiques en Mg de différentes amplitudes ont été observés dans les milieux naturels ou expérimentalement. Cependant le nombre de données publiées reste faible. Les valeurs publiées de  $\Delta^{26}\text{Mg}$  lors de processus naturels (altération, précipitation) sur des échantillons naturels s'échelonnent entre 0 et -5,5 ‰. Les fractionnements les plus faibles (< -1 ‰) correspondent à l'altération des roches silicatées. Lors du processus de dissolution, les fractionnements ont été déterminés expérimentalement, et sont soit nuls, soit associés à un lessivage préférentiel des isotopes légers en solution (Wimpenny et al., 2011 ; Ryu et al., 2011). La formation des phases secondaires est probablement associée à un enrichissement en isotopes lourds car les valeurs de  $\delta^{26}\text{Mg}$  reportées pour les échantillons de sols silicatés sont toutes supérieures à la valeur moyenne de la croûte continentale ou à celles des roches silicatées fraîches sous-jacentes (Tipper et al., 2006a ; Brenot et al., 2008 ; Teng et al., 2010b). Cependant, aucune valeur précise n'a été déterminée jusqu'à présent pour la formation des argiles ou des oxydes de fer.

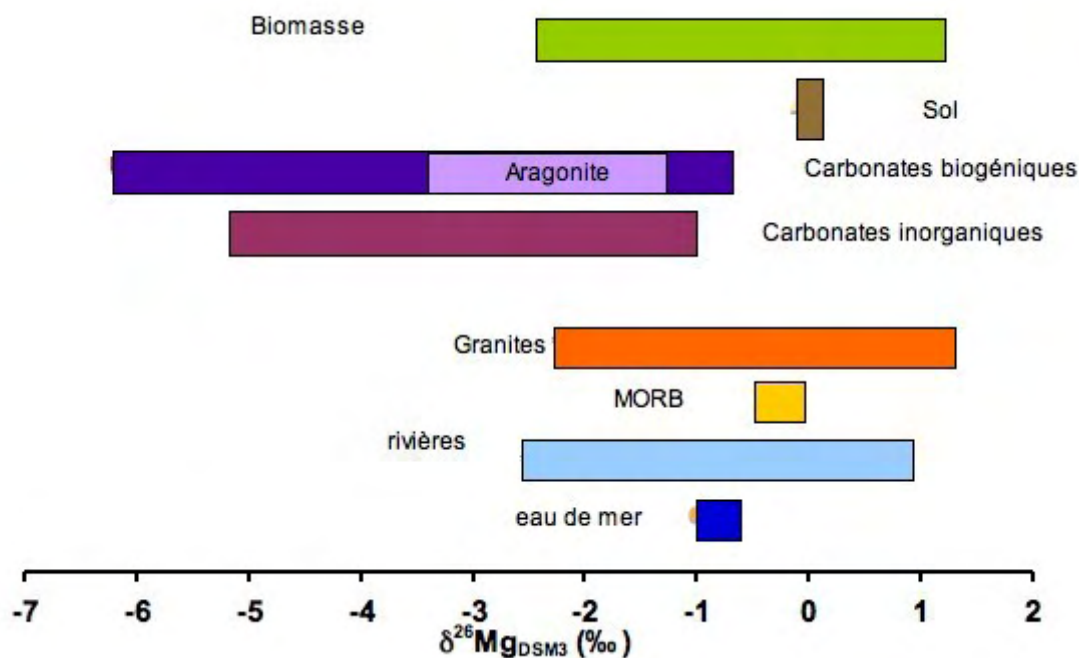
Le rôle des plantes a été mis en évidence à l'échelle d'un sol silicaté pauvre en Mg. Les plantes sont systématiquement enrichies en isotopes lourds par rapport aux solutions de sols -

naturelles ou expérimentales (fractionnement de 0,13 à 1,05 ‰ : e.g. Black et al., 2008 ; Bolou Bi et al., 2012). Un fractionnement isotopique de l'ordre de 5 ‰ a été déterminé expérimentalement lors de l'adsorption du magnésium sur des molécules organiques de racine de ray-grass (Bolou-Bi et al., 2012).

En ce qui concerne la formation de carbonates (e.g. aragonite, dolomite, calcite), les valeurs de fractionnements isotopiques publiées s'échelonnent sur une large gamme puisqu'elles varient entre -0,24 ‰ et -5,5 ‰. La formation d'aragonite est associée aux fractionnements les plus faibles (-1 ‰, Hippler et al., 2009) par rapport aux calcites biogéniques ou inorganiques. Les HMC (e.g. échinodermes, coraux gorgoniens, éponges, algues rouges) présentent des fractionnements similaires autour de -2 ‰ (Yoshimura et al., 2011). A l'inverse, les LMC biogéniques ont des fractionnements plus variables selon les espèces. Ainsi, les foraminifères (LMC) présentent les  $\Delta^{26}\text{Mg}$  les plus importants, entre -5,35 ‰ et -2,31 ‰ (Chang et al., 2004 ; Pogge von Strandmann, 2008 ; Wombacher et al., 2011 ; Yoshimura et al., 2011), tandis que les coccolithophoridés marins sont associés à des fractionnements isotopiques nettement plus faibles, entre -1,73 ‰ et -0,36 ‰ (Ra et al., 2010 ; Müller et al., 2011 ; Wombacher et al., 2011). La formation de dolomites serait associée à un fractionnement isotopique entre -1 et -2 ‰ (Carder, 2006). Pour les magnésites précipitées à faibles températures, le fractionnement isotopique n'a pas été déterminé du fait de la difficulté de les précipiter dans ces conditions.

### 1.2.2. Composition isotopique des différents réservoirs terrestres

Sur Terre, les compositions isotopiques en Mg ( $\delta^{26}\text{Mg}$ ) varient entre 0,92 et -6,18 ‰, selon les réservoirs (figure 1.2).



**Figure 1.2** : Gamme des valeurs de  $\delta^{26}\text{Mg}$  pour les différents réservoirs terrestres. Les carbonates regroupent les calcites, les aragonites, les dolomites, les magnésites et les calcaires (Galy et al., 2001, 2002 ; Chang et al., 2003, 2004 ; Young et Galy, 2004 ; Black et al., 2006 ; Pearson et al., 2006 ; Tipper et al., 2006a, 2008, 2010, 2012a, b ; Buhl et al., 2007 ; Teng et al., 2007, 2010a, b ; Ra et Kitagawa, 2007 ; Wiechert et Halliday, 2007 ; Brenot et al., 2008 ; Pogge von Strandmann, 2008 ; Pogge von Strandmann et al., 2008a, b ; Bolou Bi et al., 2009, 2010, 2012 ; Handler et al., 2009 ; Hippler et al., 2009 ; Huang et al., 2009 ; Wombacher et al., 2009, 2011 ; Yang et al., 2009 ; Bourdon et al., 2010 ; Chakrabarti et Jacobsen, 2010 ; Foster et al., 2010 ; Higgins et Schrag, 2010 ; Immenhauser et al., 2010 ; Jacobson et al., 2010 ; Li et al., 2010 ; Ra, 2010 ; Ra et al., 2010 ; Rose-Koga et Albarède, 2010 ; Wimpenny et al., 2010, 2011 ; Bizarro et al., 2011 ; Yoshimura et al., 2011 ; Li et al., 2012 ; Ling et al., 2012 ; Pearce et al., 2012 ; Riechelmann et al., 2012).

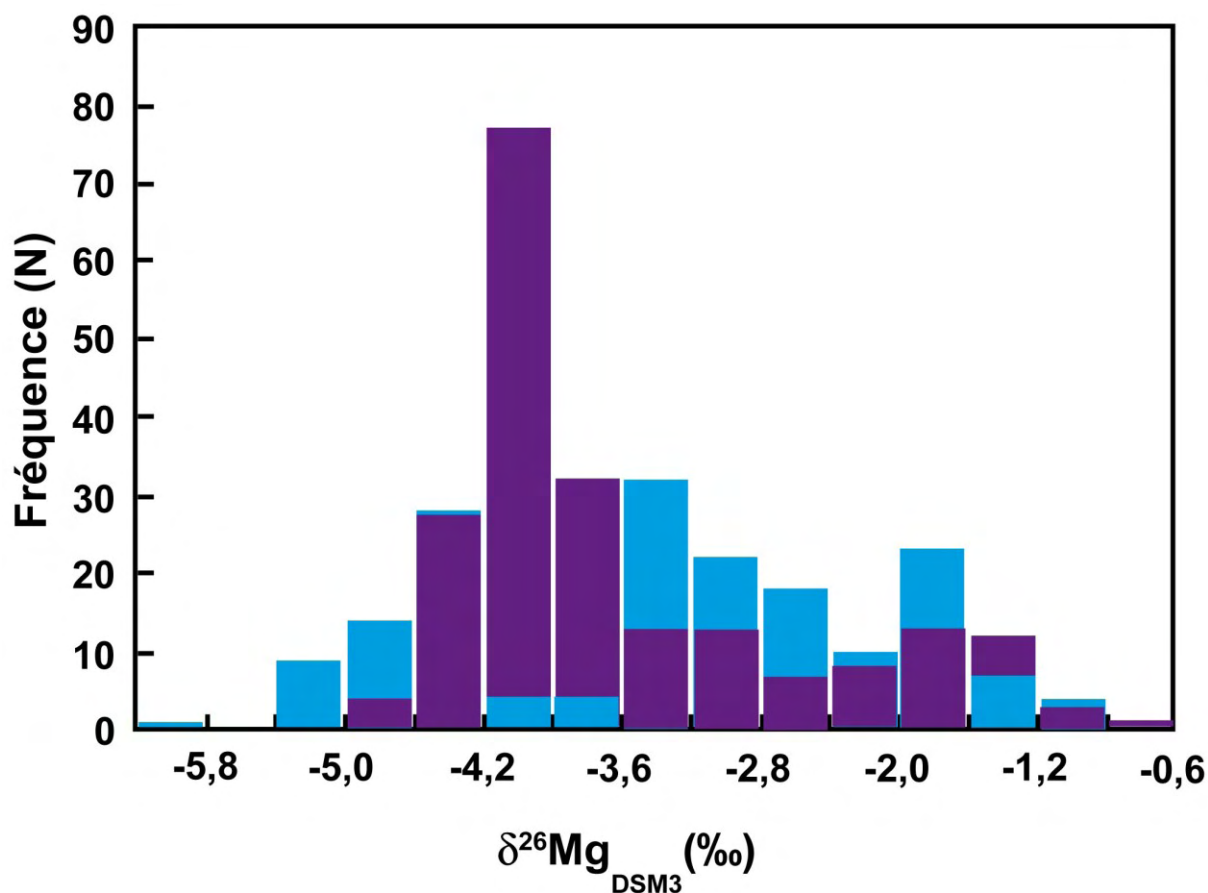
Dans les roches silicatées, de nombreuses mesures ont été réalisées sur des roches totales (granites, grès, MORB, OIB, etc.) ou des minéraux séparés (olivine, pyroxène). Ainsi, les  $\delta^{26}\text{Mg}$  mesurés varient de -3,22 à 0,92 ‰ (figure 1.2, Young et Galy, 2004 ; Pearson et al., 2006 ; Tipper et al., 2006a, 2008, 2010, 2012a, b ; Teng et al., 2007, 2010a, b ; Wiechert et Halliday, 2007 ; Brenot et al., 2008 ; Pogge von Strandmann et al., 2008a, b ; Bolou Bi et al., 2009, 2012 ; Handler et al., 2009 ; Huang et al., 2009 ; Wombacher et al., 2009 ; Yang et al., 2009 ; Bourdon et al., 2010 ; Chakrabarti et Jacobsen, 2010 ; Jacobson et al., 2010 ; Li et al., 2010 ; Rose-Koga et Albarède, 2010 ; Wimpenny et al., 2010, 2011 ; Bizarro et al., 2011). La compilation de l'ensemble des données indique que la majorité des valeurs se situe entre -0,3 et 0,1 ‰ (figure 1.2). Ces valeurs sont proches de celle des chondrites ( $-0,28 \pm 0,06$  ‰), suggérant que la Terre a une composition isotopique chondritique en Mg (Teng et al., 2010). Ainsi la valeur de  $\delta^{26}\text{Mg}$  pour la Terre silicatée est déterminée comme étant égale à  $-0,25 \pm 0,07$  ‰ (Teng et al., 2010). La valeur moyenne pour les MORB est de  $-0,26 \pm 0,07$  ‰ (Teng et al., 2007 ; Tipper et al., 2008 ; Chakrabarti et Jacobsen, 2010 ; Teng et al., 2010). Pour les

granites, le  $\delta^{26}\text{Mg}$  moyen est de  $-0,20 \pm 0,16 \text{ ‰}$  (Brenot et al., 2008 ; Bolou Bi et al., 2009 ; Huang et al., 2009 ; Jacobson et al., 2010 ; Li et al., 2010 ; Tipper et al., 2012).

Le réservoir carbonaté semble beaucoup plus hétérogène isotopiquement (figure 1.2, 1.3) (Galy et al., 2001, 2002 ; Chang et al., 2003, 2004 ; Tipper et al., 2006a ; Buhl et al., 2007 ; Brenot et al., 2008 ; Pogge von Strandmann, 2008 ; Bolou Bi et al., 2009 ; Hippler et al., 2009 ; Wombacher et al., 2009, 2011 ; Immenhauser et al., 2010 ; Jacobson et al., 2010 ; Ra et al., 2010 ; Rose-Koga et Albarède, 2010 ; Yoshimura et al., 2011 ; Li et al., 2012 ; Riechelmann et al., 2012). Pour les carbonates inorganiques, peu d'échantillons ont été mesurés. La plupart sont des spéléothèmes, quelques mesures ont également été réalisées sur des dolomites, des travertins et des calcaires. Les  $\delta^{26}\text{Mg}$  varient de  $-0,71 \pm 0,45 \text{ ‰}$  à  $-5,08 \pm 0,07 \text{ ‰}$  (Galy et al., 2001, 2002 ; Chang et al., 2003 ; Tipper et al., 2006a ; Buhl et al., 2007 ; Brenot et al., 2008 ; Bolou Bi et al., 2009 ; Wombacher et al., 2009 ; Immenhauser et al., 2010 ; Jacobson et al., 2010 ; Rose-Koga et Albarède, 2010 ; Li et al., 2012 ; Riechelmann et al., 2012).

Une tendance a été mise en évidence dans la littérature. Les dolomites, riches en magnésium, sont enrichies en isotopes lourds par rapport aux autres carbonates ( $\delta^{26}\text{Mg} = -2,38 \pm 0,18 \text{ ‰}$  à  $-1,09 \pm 0,04 \text{ ‰}$  - Galy et al., 2002 ; Chang et al., 2003 ; Brenot et al., 2008 ; Wombacher et al., 2009 ; Jacobson et al., 2010), alors que les carbonates pauvres en magnésium sont majoritairement plus enrichis en isotopes légers ( $-0,71 \pm 0,45 \text{ ‰}$  à  $-5,08 \pm 0,07 \text{ ‰}$  - Galy et al., 2001, 2002 ; Chang et al., 2003 ; Tipper et al., 2006a ; Buhl et al., 2007 ; Brenot et al., 2008 ; Bolou Bi et al., 2009 ; Wombacher et al., 2009 ; Immenhauser et al., 2010 ; Rose-Koga et Albarède, 2010 ; Li et al., 2012 ; Riechelmann et al., 2012). Cependant, des valeurs élevées ( $-1,2$  à  $-1 \text{ ‰}$ ) ont également été mesurées dans des carbonates pauvres en Mg (Brenot et al. 2008).

Il existe 8 articles rapportant des valeurs isotopiques dans des carbonates biogéniques naturels (coraux, éponges, bivalves, scaphopodes, algues rouges, échinodermes, foraminifères et coccolithophoridés). Ils présentent une large gamme de  $\delta^{26}\text{Mg}$ , entre  $-6,18 \pm 0,14 \text{ ‰}$  et  $-1,04 \pm 0,22 \text{ ‰}$  (Chang et al., 2003, 2004 ; Pogge von Strandmann, 2008 ; Hippler et al., 2009 ; Ra et al., 2010 ; Wombacher et al., 2011 ; Yoshimura et al., 2011), en majorité significativement inférieurs à la valeur de l'eau de mer ( $-0,83 \pm 0,04 \text{ ‰}$ ). La minéralogie, les effets vitaux et les conditions environnementales lors de leur croissance sont des facteurs susceptibles d'influencer leurs compositions isotopiques. Ces aspects seront abordés plus en détail dans la partie 3 de ce chapitre.



**Figure 1.3 :** Répartition des compositions isotopiques en magnésium mesurées dans les carbonates (aragonite, calcite, magnésite, calcaire, dolomite, travertin). En bleu sont représentés les carbonates biogéniques et en violet les carbonates inorganiques (Galy et al., 2001, 2002 ; Chang et al., 2003, 2004 ; Tipper et al., 2006a ; Buhl et al., 2007 ; Brenot et al., 2008 ; Pogge von Strandmann, 2008 ; Bolou Bi et al., 2009 ; Hippler et al., 2009 ; Wombacher et al., 2009, 2011 ; Immenhauser et al., 2010 ; Jacobson et al., 2010 ; Ra et al., 2010 ; Rose-Koga et Albarède, 2010 ; Yoshimura et al., 2011 ; Li et al., 2012 ; Riechelmann et al., 2012).

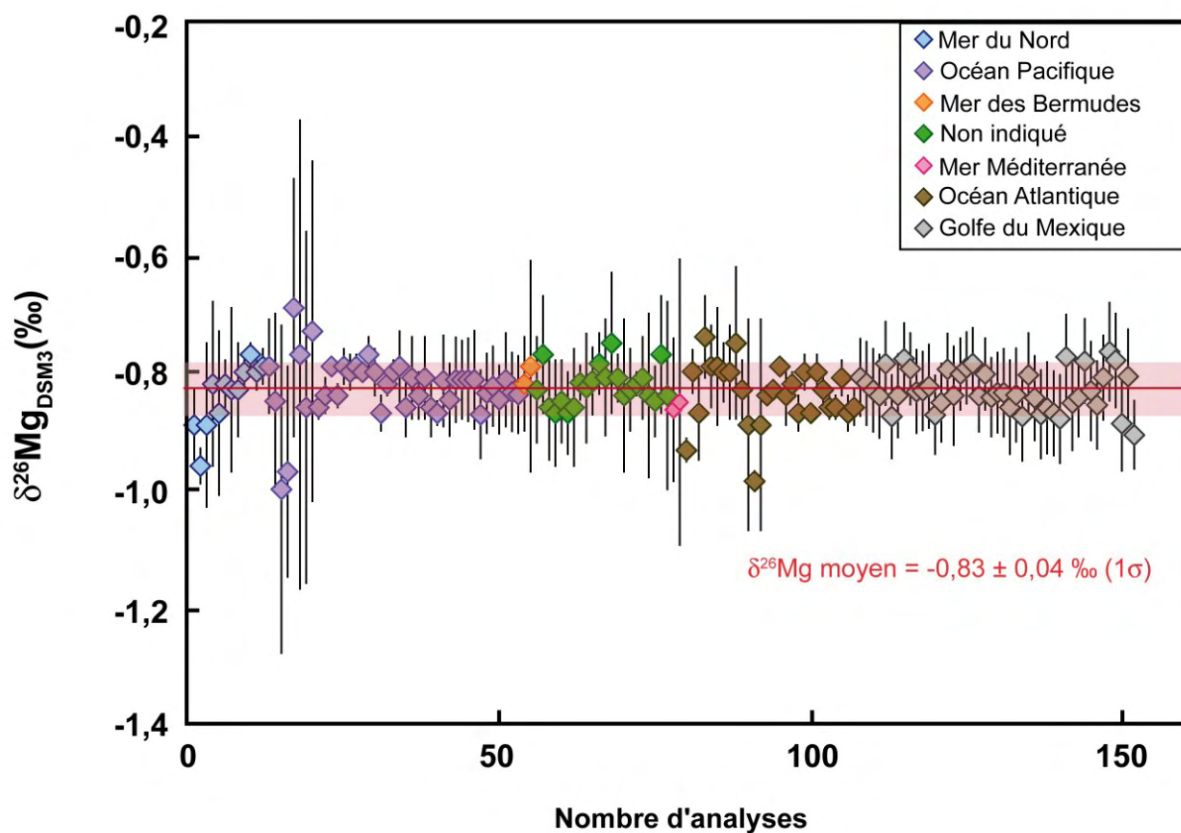
## 2. Cycle océanique du Mg

### 2.1. Temps de résidence et composition isotopique du Mg de l'océan actuel

La concentration actuelle du Mg dans l'océan est de 53,07 mmol/l (Carpenter et Manella, 1973). Le magnésium a un long temps de résidence de 13-15 Ma (Berner et Berner, 1987), largement supérieur au temps de mélange des masses d'eaux océaniques (1500-2000 ans, Broecker et Peng, 1982).

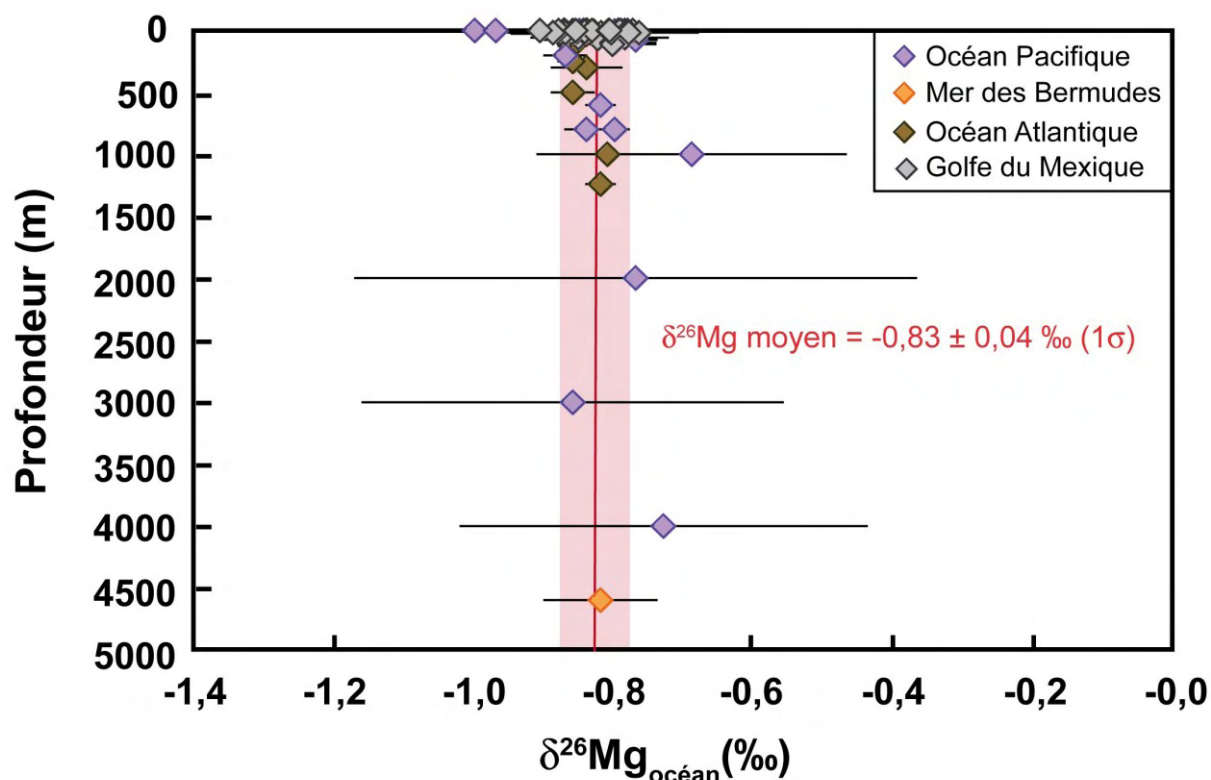
Plusieurs études ont examiné l'homogénéité isotopique de l'océan actuel, à la fois suivant la longitude, la latitude et la profondeur. La composition isotopique de l'eau de mer a été mesurée dans différents bassins océaniques et est utilisée comme une valeur de référence

(Chang et al., 2003, 2004 ; Young et Galy, 2004 ; Pearson et al., 2006 ; Tipper et al., 2006a, 2008, 2010 ; Ra et Kitagawa, 2007 ; Pogge von Strandmann, 2008 ; Pogge von Strandmann et al., 2008a, b ; Bolou Bi et al., 2009, 2012 ; Hippler et al., 2009 ; Wombacher et al., 2009 ; Yang et al., 2009 ; Bourdon et al., 2010 ; Chakrabarti et Jacobsen, 2010 ; Foster et al., 2010 ; Higgins et Schrag, 2010 ; Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2010 ; Teng et al., 2010a, b ; Bizarro et al., 2011 ; Wimpenny et al., 2011 ; Yoshimura et al., 2011 ; Li et al., 2012 ; Ling et al., 2012 ; Pearce et al., 2012). Les  $\delta^{26}\text{Mg}$  varient entre  $-1,00 \pm 0,28 \text{ ‰}$  et  $-0,69 \pm 0,22 \text{ ‰}$  (figure 1.5). Aucune différence significative n'apparaît entre les différents bassins et la valeur moyenne est de  $-0,83 \pm 0,04 \text{ ‰}$  ( $1\sigma$ , figure 1.4).



**Figure 1.4** : Ensemble des compositions isotopiques de l'eau de mer mesurées dans différents bassins (références dans le texte). La ligne rouge indique la valeur moyenne et la bande rose représente l'écart type à  $1\sigma$ .

Aucune variation n'est observée le long de profils en profondeur (Young et Galy, 2004 ; Ra et Kitagawa, 2007 ; Chakrabarti et Jacobsen, 2010 ; Foster et al., 2010) (figure 1.5).



**Figure 1.5 :** Composition isotopique en Mg en fonction de la profondeur dans plusieurs bassins océaniques : Océan Pacifique (Ra et Kitagawa, 2007 ; Foster et al., 2010), Mer des Bermudes (Chakrabarti et Jacobsen, 2010), Océan Atlantique (Foster et al., 2010) et Golfe du Mexique (Ling et al., 2012). Les erreurs les plus importantes correspondent aux données les plus anciennes.

Par exemple, Foster et al. (2010) ont mesuré différents échantillons d'eau de mer à différentes températures (-0,3 à 25,9°C) et salinités (32 à 38 psu (practical salinity unit)). Les  $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{eau de mer}}$  varient entre  $-0,87 \pm 0,03 \text{ ‰}$  et  $-0,77 \pm 0,03 \text{ ‰}$ . Aucune corrélation n'est observée entre ces paramètres et le  $\delta^{26}\text{Mg}$ .

La valeur moyenne de l'ensemble des données publiées est  $-0,83 \pm 0,08 \text{ ‰}$  ( $2\sigma$ ). Sur la base de l'ensemble de ces résultats, on peut conclure que la composition isotopique de l'océan est actuellement homogène, en cohérence avec son temps de résidence.

## 2.2. Bilan de masse du Mg océanique

### 2.2.1. Flux entrants : les apports continentaux

Il a longtemps été établi que la principale source de magnésium à l'océan était l'altération de la croûte continentale (Berner et al., 1983). Le Mg est transporté à l'océan via les rivières (sous forme dissoute et particulaire) et les eaux souterraines (Berner et Berner, 1996 ; Burnett

et al., 2001 ; Holland, 2003). La part de Mg issue des eaux souterraines peut représenter jusqu'à 10% du flux des rivières (Garrels et Mckenzie, 1971 ; Burnett et al., 2001). Le tableau 1.3 reporte les différentes estimations pour le flux entrant de Mg. Celui-ci est compris entre  $5,3 \cdot 10^{12}$  et  $6,1 \cdot 10^{12}$  moles par an (Berner et Berner, 1987 ; Wilkinson et Algeo, 1989 ; Kadko et al., 1994 ; Holland, 2005).

**Tableau 1.3 :** Valeurs des flux de magnésium estimées pour les rivières.

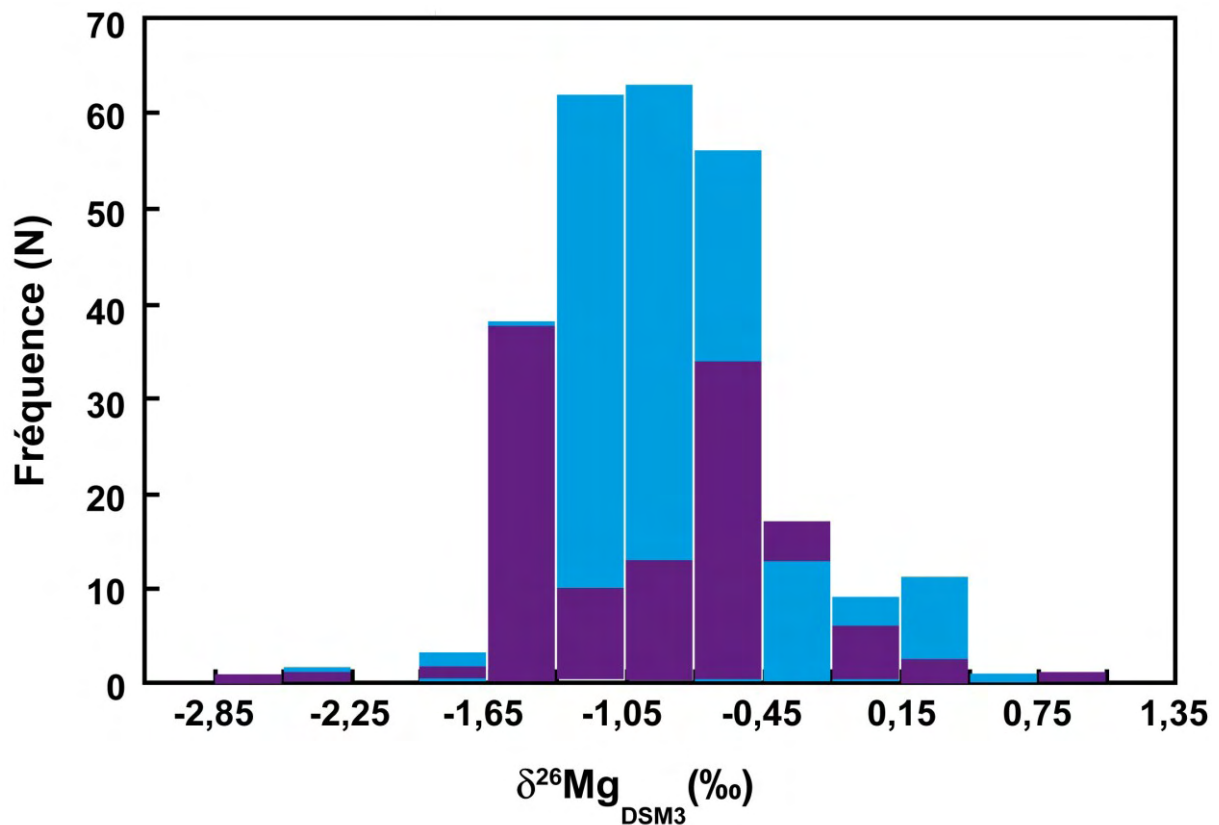
<b>Flux <math>10^{12}</math> mol/an</b>	<b>Référence</b>
6,1 ± 1,22	Holland (2005)
5,6	Wilkinson et Algeo (1989)
5,5	Berner et Berner (1987)
5,3	Kadko et al. (1994)
5,2	de Villiers et al. (2005)

La composition isotopique ( $\delta^{26}\text{Mg}$ ) moyenne de l'apport continental aux océans a été évaluée par Tipper et al. (2006b) à partir de 45 mesures réalisées dans différents fleuves mondiaux dont 16 majeurs. Elle est estimée à  $-1,09 \pm 0,05$  ‰ (Tipper et al., 2006b). Cette valeur est inférieure à celle de la croûte continentale et est aussi légèrement différente de celle de l'eau de mer ( $-0,83 \pm 0,08$  ‰). Cette différence entre le  $\delta^{26}\text{Mg}$  des rivières et celui de l'eau de mer est probablement liée à un enrichissement en magnésium léger des carbonates marins lors de leur précipitation (Galy et al., 2002 ; Holland, 2005 ; Tipper et al., 2006a).

Les valeurs des  $\delta^{26}\text{Mg}$  des eaux naturelles (rivières, solution du sol, pluies) sont comprises entre  $-2,92 \pm 0,09$  ‰ et  $0,82 \pm 0,18$  ‰ (Galy et al., 2002 ; Brenot et al., 2008 ; Tipper et al., 2006a, b, 2008 ; Pogge von Strandmann et al., 2008a, b ; Wombacher et al., 2009 ; Jacobson et al., 2010 ; Tipper et al., 2010 ; Wimpenny et al., 2011 ; Bolou Bi et al., 2012 ; Tipper et al., 2012a, b ; Riechelmann et al., 2012) (figure 1.6). Pour les rivières du monde, elles sont comprises entre  $-2,52 \pm 0,11$  ‰ et  $0,64 \pm 0,18$  ‰ (figure 1.6). Quelques études ont exploré les facteurs susceptibles d'influencer la composition isotopique des rivières, à petite échelle comme celle de bassins versants monolithologiques, et à plus grande échelle avec l'étude de grands fleuves comme le Gange. A l'échelle de petits bassins de lithologies mixtes, les compositions chimiques et isotopiques des rivières semblent être contrôlées par la minéralogie du bassin drainé (Brenot et al., 2008). Cependant, un simple mélange entre une composante silicatée et une composante carbonatée ne permet pas d'expliquer l'ensemble des compositions mesurées dans les rivières à plus grande échelle (Tipper et al., 2006b). Les



compositions isotopiques variables des carbonates et les fractionnements isotopiques lors de l'altération des minéraux silicatés - encore peu compris - compliquent la déconvolution des signaux. Ainsi, les eaux de rivières drainant essentiellement des roches silicatées sont systématiquement appauvries en isotopes lourds comparées aux roches mères fraîches et aux sols (Brenot et al., 2008 ; Pogge von Strandmann et al., 2008 ; Tipper et al., 2006b, 2012a, b).



**Figure 1.6 :** Répartition des compositions isotopiques en magnésium mesurées dans les eaux de rivières (histogramme bleu) et pour les autres types d'eaux (pluie, solution du sol ; histogramme violet) (Galy et al., 2002 ; Tipper et al., 2006a, b, 2008 ; Brenot et al., 2008 ; Pogge von Strandmann et al., 2008a, b ; Wombacher et al., 2009 ; Jacobson et al., 2010 ; Tipper et al., 2010 ; Wimpenny et al., 2011 ; Bolou Bi et al., 2012 ; Tipper et al., 2012a, b ; Riechelmann et al., 2012).

L'altération des silicates s'accompagne d'un relargage préférentiel des isotopes légers dans l'hydrosphère. Les phases résultant de l'altération sont enrichies en isotopes lourds. La formation de minéraux argileux dans les sols induirait donc l'incorporation préférentielle des isotopes lourds dans les phases néoformées, à la différence des carbonates (Wimpenny et al., 2010). Cependant, les compositions isotopiques des eaux semblent aussi dépendantes du pH : à fort pH (>8,5), le  $\delta^{26}\text{Mg}$  des eaux est supérieur à celui du basalte drainé (Pogge von Strandmann et al., 2008a).

Dans le cadre de lithologie carbonatée, Brenot et al. (2008) ont indiqué que la présence de dolomites a peu d'impact sur la composition isotopique des eaux de rivières. En effet, les dolomites représentent une composante lithologique mineure au sein des continents (Berner et Berner, 1996) et peu susceptible à l'altération.

La biomasse végétale ne représente qu'un petit réservoir à l'échelle des continents ( $2,9 \cdot 10^9$  t de Mg contre  $6,3 \cdot 10^{13}$  t de Mg) et a donc peu de chance d'affecter la signature isotopique du flux continental (Bolou Bi et al., 2010). Cependant, il a été démontré que les végétaux peuvent être significativement enrichis en isotopes lourds par rapport aux eaux de sols (Black et al., 2006 ; Bolou Bi et al., 2010) et leur croissance peut influencer directement ou indirectement la signature isotopique des solutions ensuite drainées vers les cours d'eau (Black et al., 2006 ; Tipper et al., 2006a, b ; Bolou Bi et al., 2010). Le processus d'enrichissement s'effectue principalement au niveau des racines et un fractionnement isotopique significatif a été estimé lors de l'adsorption du Mg sur des molécules organiques.

Les processus majeurs susceptibles d'avoir contrôlé les compositions chimiques et isotopiques de Mg des rivières sont donc : l'altération de la croûte continentale silicatée (Tipper et al., 2006a ; Brenot et al., 2008 ; Pogge von Strandmann et al., 2008) et la précipitation/dissolution de carbonates continentaux (Galy et al., 2002 ; Buhl et al., 2007 ; Brenot et al., 2008 ; Tipper et al., 2008a).

### 2.2.2. Les flux sortants

Plusieurs puits de Mg océanique sont évoqués dans la littérature : l'altération de la croûte océanique par hydrothermalisme, la précipitation de carbonates, la dolomitisation et la formation d'argiles. Cependant, le nombre de puits, l'importance de leur flux et leur composition isotopique sont encore débattus. Les principales estimations relatives dans la littérature sont résumées dans le tableau 1.4.

**Tableau 1.4 :** Valeurs des flux sortants de magnésium d'après différents auteurs. Pour l'hydrothermalisme, une distinction est réalisée entre l'hydrothermalisme de basse température situé sur les flancs des rides médio-océaniques et correspondant également à l'altération de la croûte océanique et l'hydrothermalisme à haute température situé à l'axe des rides médio-océaniques.

	<b>Flux 10<sup>12</sup> mol/yr</b>	<b>Référence</b>
Flux de Mg manquant déterminé par bilan, défini comme étant lié à l'hydrothermalisme	4,21 4,8 à 5,6 4,4-4,8	Staudigel et al. (1996) Wilkinson et Algeo (1989) Elderfield et Schultz (1996)
Hydrothermalisme basse température	4,4 0,4	de Villiers et al. (2005) Holland (2005)
Hydrothermalisme haute température	0,1 0,7-1,1 2	Gieskes (1983) Kadko et al. (1994) Holland (2005) Elderfield et Schultz (1996)
Carbonates (dont la dolomitisation)	1,7 0 à 0,84 0,6 0,8	Holland (2005) Wilkinson et Algeo (1989) Drever (1974) de Villiers et al. (2005)
Formation d'argile et échange ionique	<0,06 0,3 <0,4	Wilkinson et Algeo (1989) Holland (2005) Drever (1974)

Le premier flux sortant est l'altération hydrothermale de la croûte océanique. Les basaltes de la croûte océanique sont transformés en serpentine par la circulation d'eau de mer. Deux types d'hydrothermalisme sont décrits dans la littérature et leur effet sur le budget du magnésium est différent. Le premier consiste en un hydrothermalisme à haute température (> 200 °C). La concentration en magnésium des fluides d'altération est faible. En effet, lors de cette altération de la croûte océanique, on a consommation du magnésium présent dans les fluides. L'hydrothermalisme constitue le puits majeur de magnésium dans l'océan moderne en représentant 80 à 100 % du flux total de magnésium (Michard et Albarède, 1986 ; Spencer et Hardie, 1990 ; Elderfield et Schulz, 1996 ; Hardie 1996). Le flux hydrothermal posséderait ainsi la même composition isotopique que l'eau de mer. Le deuxième type d'hydrothermalisme correspond à un hydrothermalisme de "basse" température (25-70°C) situé sur les flancs des rides médio-océaniques (Elderfield et Schulz, 1996 ; Demicco et al., 2005). Ce fluide possède une concentration en Mg supérieure à celle des fluides de haute température. L'importance de ce flux peut être significative dans le cycle du Mg, s'il présente

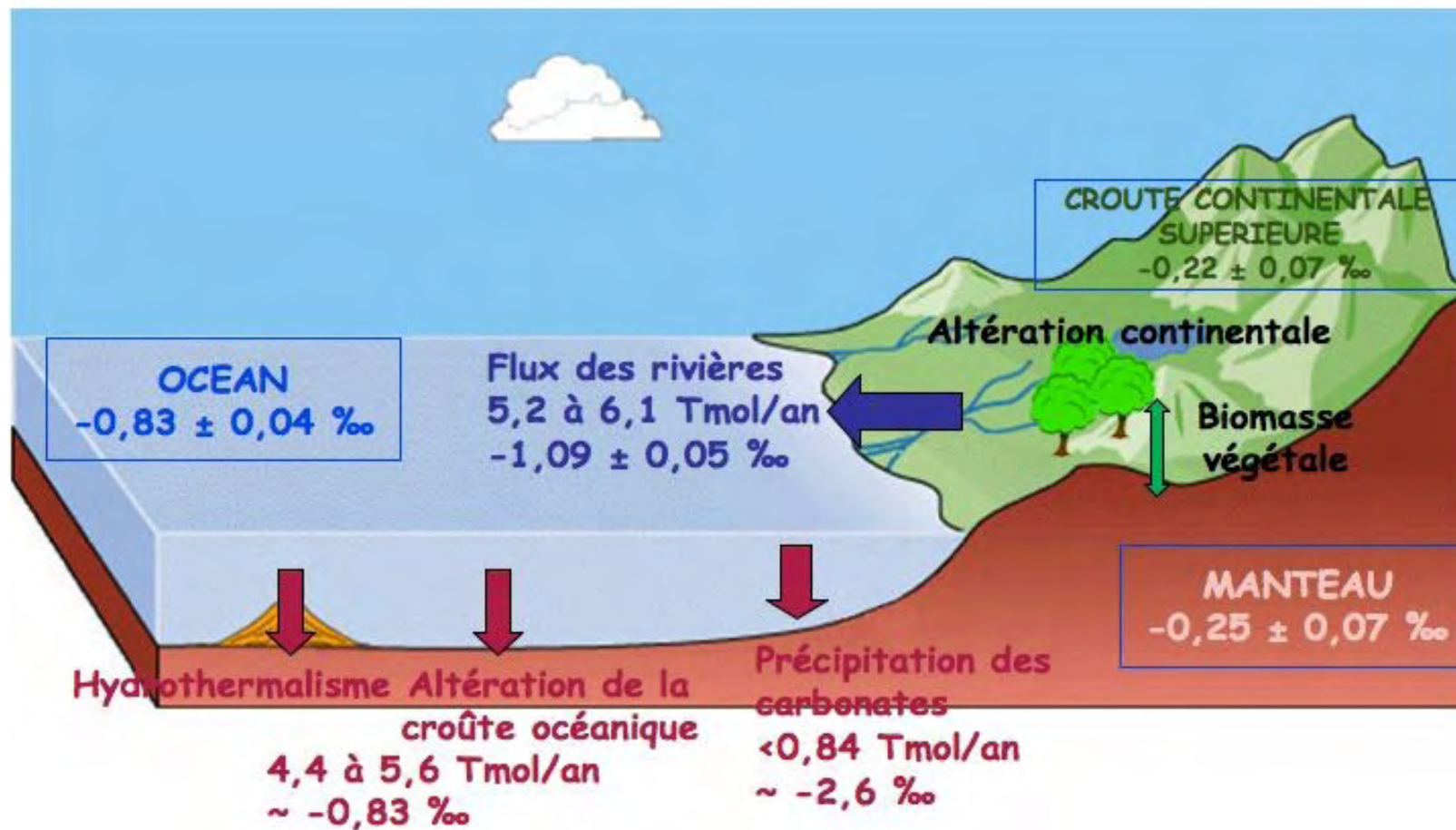
une composition isotopique différente de celle de l'eau de mer. Cependant ce flux semble mineur (2%) pour le magnésium comparé au flux hydrothermal à haute température (80-87%) (Elderfield et Schulz, 1996). Carder (2006) a montré, à partir d'analyses de fluides hydrothermaux de haute et basse température, des variations de compositions isotopiques en Mg de ces fluides (entre -3,22 et -0,82 ‰) résultant du mélange de l'eau de mer avec des fluides plus "légers". Les bilans de masses indiquent une faible influence de la circulation hydrothermale sur le  $\delta^{26}\text{Mg}$  de l'océan.

Le deuxième flux sortant de Mg correspond à la précipitation des carbonates marins et en particulier des dolomites. Actuellement, la précipitation de dolomite n'est pas importante et ne constitue pas un puits majeur pour le magnésium (Wilkinson et Algeo, 1989). Cependant, la formation de ces carbonates riches en magnésium a été beaucoup plus importante par le passé (Ronov, 1956 ; Given et Wilkison, 1987). Les carbonates présentent une large gamme de compositions isotopiques (-6 à -1 ‰), les dolomites présentant des valeurs élevées ( $-2,38 \pm 0,18$  ‰ à  $-1,09 \pm 0,04$  ‰ - Galy et al., 2002 ; Chang et al., 2003 ; Brenot et al., 2008 ; Wombacher et al., 2009 ; Jacobson et al., 2010). Le fractionnement isotopique lié à la précipitation des carbonates marins a été estimé par bilan de masse, en considérant un océan à l'état stationnaire. Il est aujourd'hui compris entre -3,2 et -2,0 ‰ (Tipper et al., 2006b). Ces valeurs sont plus légères que la moyenne obtenue pour les dolomites ( $-1,67 \pm 0,37$  ‰). Cependant, une gamme de  $\delta^{26}\text{Mg}$  non négligeable a été mesurée au sein des dolomites, ce qui suggère des fractionnements isotopiques différents lors de leur formation, sans doute influencés par les conditions environnementales (Carder et al., 2005) ou la présence de bactéries.

Tout comme pour les flux entrants de Mg à l'océan, une détermination précise des compositions isotopiques et de l'importance relative des flux est encore incertaine, d'où la difficulté d'établir un bilan océanique précis du Mg.

### 2.2.3. Le bilan océanique

De nombreux débats existent autour du cycle océanique du magnésium, des flux associés et de leur importance relative. Actuellement, le cycle du magnésium est décrit suivant la figure 1.7 :



**Figure 1.7 :** Cycle géochimique du magnésium (flux et  $\delta^6\text{Mg}$ ) (modifié d'après Tipper et al., 2006b). Le flux issu de la formation des argiles n'est pas représenté sur cette figure car il est considéré comme négligeable dans le cycle de Mg. De même, l'influence de la biomasse végétale sur le flux total de Mg à l'océan est considérée comme négligeable.

Les variations du rapport isotopique en magnésium de l'océan peuvent être calculées à partir des équations de conservation pour les différents isotopes du Mg (Richter et Turekian, 1993). Ainsi, la variation du  $\delta^{26}\text{Mg}$  de l'océan est donnée par l'équation :

$$\frac{dN_{\text{Mg},sw} \delta^{26}\text{Mg}_{sw}}{dt} = \delta^{26}\text{Mg}_{riv} \times F_{riv} - \delta^{26}\text{Mg}_{hyd} \times F_{hyd} - \delta^{26}\text{Mg}_{carb} \times F_{carb} \quad (\text{Equation 1.12})$$

où  $N_{\text{Mg},sw}$  correspond à la quantité de Mg dans le l'eau de mer,  $\delta^{26}\text{Mg}$  correspond aux compositions isotopiques et F aux flux, sw pour l'océan, riv aux rivières, hyd à l'hydrothermalisme et carb à l'ensemble des carbonates.

En supposant un état stationnaire de l'océan, c'est-à-dire une égalité entre les flux entrants et les flux sortants et l'absence de fractionnement lors de l'altération hydrothermale ( $\delta^{26}\text{Mg}_{sw} = \delta^{26}\text{Mg}_{hyd}$ ), l'équation devient :

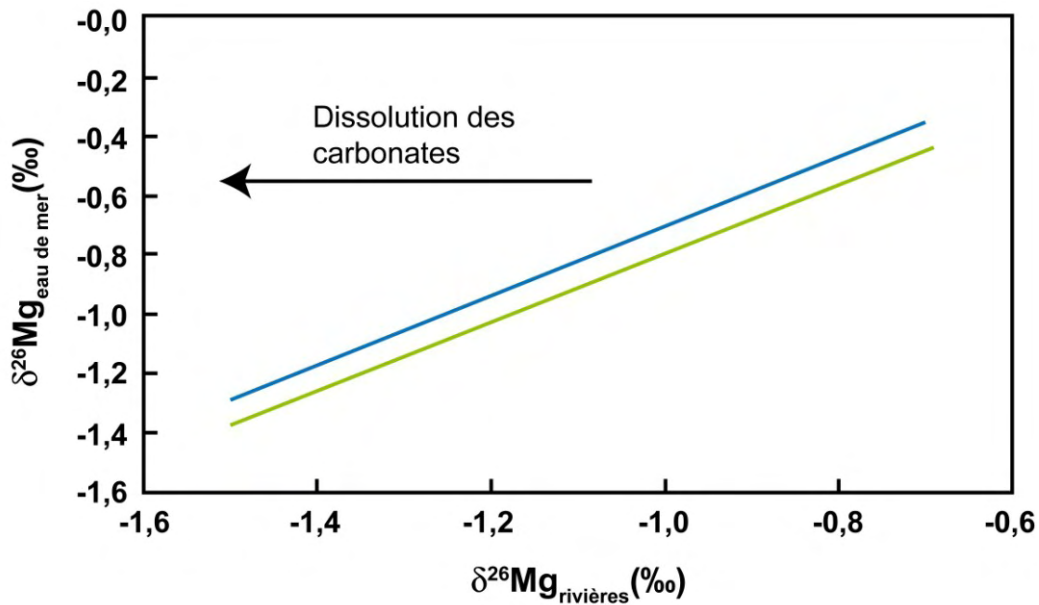
$$\delta^{26}\text{Mg}_{riv} \times F_{riv} = \delta^{26}\text{Mg}_{sw} \times F_{hyd} + \delta^{26}\text{Mg}_{carb} \times F_{carb} \quad (\text{Equation 1.13})$$

d'où :

$$\delta^{26}\text{Mg}_{sw} = \frac{\delta^{26}\text{Mg}_{riv} \times F_{riv} - \delta^{26}\text{Mg}_{carb} \times F_{carb}}{F_{hyd}} \quad (\text{Equation 1.14})$$

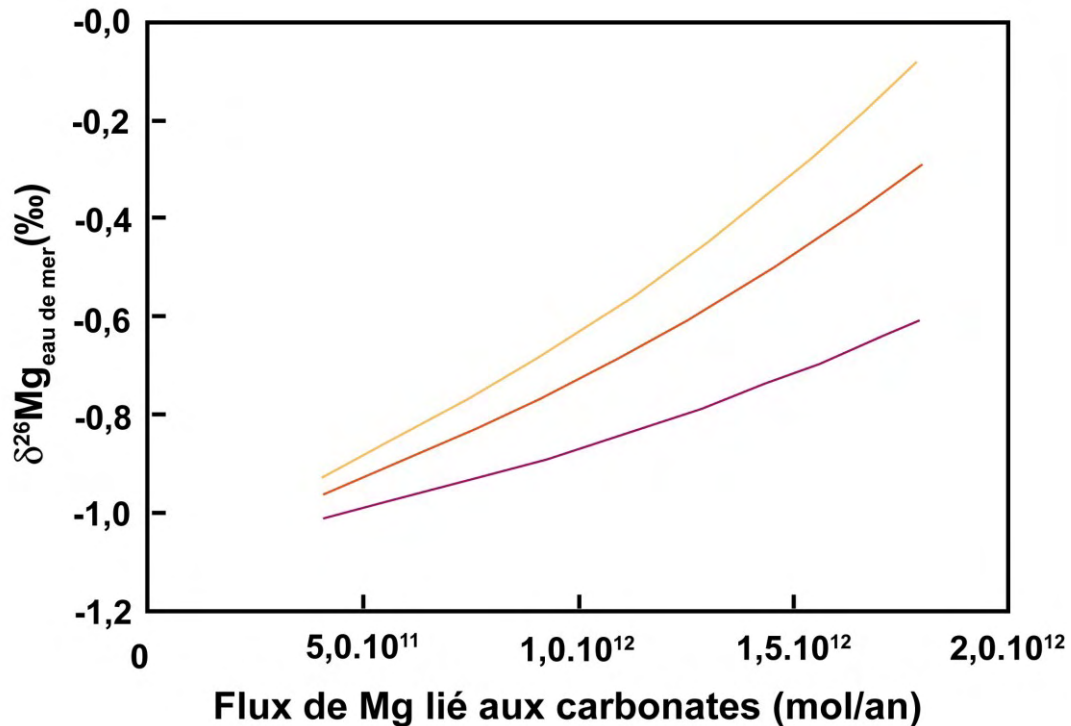
En prenant,  $\delta^{26}\text{Mg}_{riv} = -1,09 \text{ ‰}$  (Tipper et al., 2006b) ;  $F_{riv} = 5,2.10^{12} \text{ mol/an}$  (de Villiers et al., 2005) ;  $\delta^{26}\text{Mg}_{carb} = -2,6 \text{ ‰}$  (Tipper et al., 2006b) ;  $F_{carb} = 0,8.10^{12} \text{ mol/an}$  (de Villiers et al., 2005) et  $F_{hyd} = 4,4.10^{12} \text{ mol/an}$  (de Villiers et al., 2005), on obtient un  $\delta^{26}\text{Mg}_{sw}$  de  $-0,82 \text{ ‰}$ , similaire à la valeur de l'océan actuel (de Villiers et al., 2005).

A partir de l'équation 1.14, il est possible de modéliser les effets d'une modification d'un des flux ou de la composition isotopique de ce flux sur le  $\delta^{26}\text{Mg}$  de l'océan. La figure 1.8 montre l'influence d'une variation du  $\delta^{26}\text{Mg}$  du flux des rivières sur celui de l'océan. Une baisse de  $0,2 \text{ ‰}$  du  $\delta^{26}\text{Mg}$  des rivières - à cause, par exemple, d'une plus forte dissolution des carbonates continentaux - est susceptible d'entraîner une baisse de  $0,3 \text{ ‰}$  du  $\delta^{26}\text{Mg}$  des océans.



**Figure 1.8** : Influence d'une modification de la composition isotopique des rivières sur le  $\delta^{26}\text{Mg}$  de l'océan, calculé à partir de l'équation 1.14. Les paramètres communs sont la composition isotopique des carbonates (-2,6 ‰), le flux des carbonates ( $8,0 \cdot 10^{11}$  mol/an), et le flux hydrothermal = flux rivière - flux carbonates. La courbe bleue est calculée pour un flux des rivières de  $5,2 \cdot 10^{12}$  mol/an et la courbe verte pour un flux de  $7,0 \cdot 10^{12}$  mol/an.

De même, les valeurs publiées du flux de Mg océanique correspondant à la précipitation des carbonates marins sont variables et s'échelonnent entre  $0,6$  et  $1,7 \cdot 10^{12}$  mol/an (tableau 1.4). La figure 1.9 représente l'impact du flux et de la composition isotopique des carbonates sur la composition isotopique en Mg de l'océan. Pour un flux de  $1,7 \cdot 10^{12}$  mol/an (Holland, 2005), valeur maximum publiée, le  $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{sw}}$  est de -0,36 ‰. Ainsi, une variation du taux de précipitation des carbonates peut influencer significativement la composition isotopique en Mg de l'eau de mer. De même, le type de carbonate précipité influe grandement sur la composition de l'océan. Une diminution importante de la formation des foraminifères, qui sont associés aux fractionnements isotopiques les plus importants (cf. partie 1.3), est susceptible d'entraîner une baisse significative du  $\delta^{26}\text{Mg}$  de l'océan (figure 1.9). Les proportions des différents types de carbonate précipité (calcite, aragonite et dolomite), de par la quantité de Mg qu'ils incorporent, influenceront plus ou moins la composition isotopique en Mg et le rapport Mg/Ca de l'océan.



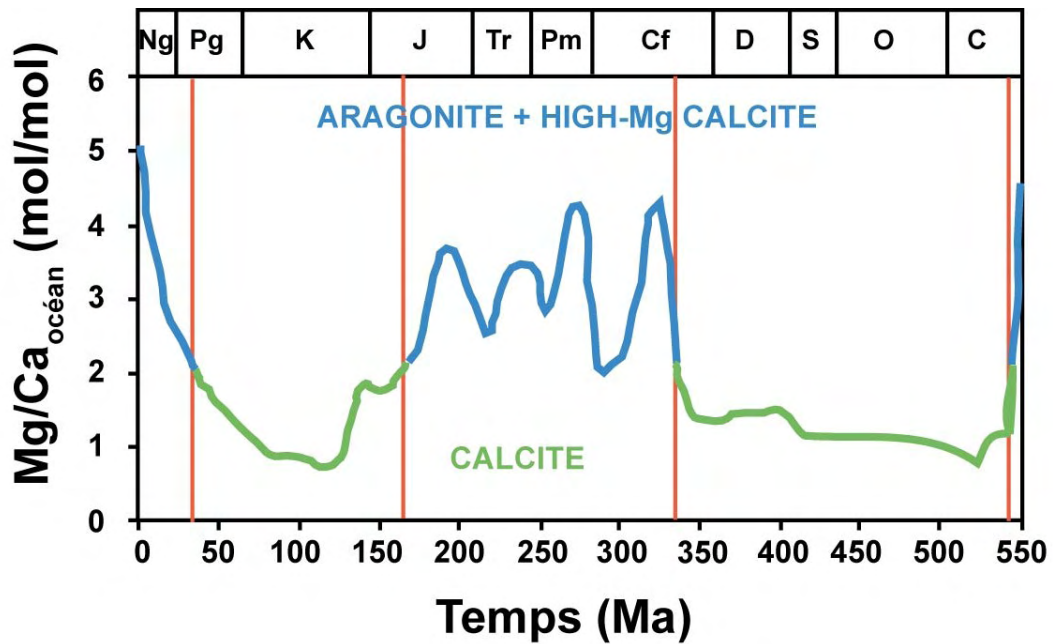
**Figure 1.9 :** Influence d'une modification du flux de la précipitation des carbonates sur le  $\delta^{26}\text{Mg}$  de l'océan, calculé à partir de l'équation 1.14. Les paramètres communs sont la composition isotopique des rivières (-1,09 ‰), le flux des rivières ( $5,2 \cdot 10^{12}$  mol/an), et le flux hydrothermal = flux rivière - flux carbonates. La courbe orange est calculée pour une composition isotopique des carbonates de -2,6 ‰, la courbe jaune pour un  $\delta^{26}\text{Mg}$  de -3 ‰ et la courbe violette pour un  $\delta^{26}\text{Mg}$  de -2 ‰.

### 2.3. Evidences de paléovariations du rapport Mg/Ca de l'océan

Le rapport Mg/Ca est utilisé depuis les années 50 en paléoclimatologie (Chave, 1954a, b). En effet, des études ont montré la relation entre les rapports mesurés dans les biocarbonates comme les foraminifères et la température (e.g Nürnberg et al., 1996 ; Lea et al., 1999). Il est cependant nécessaire d'estimer précisément les variations des valeurs de Mg/Ca de l'océan au cours des temps géologiques afin de déconvoluer les variations enregistrées par les carbonates liées aux variations environnementales de celles liées à la biologie.

Le rapport Mg/Ca actuel de l'océan est de 5,14 mol/mol (de Villiers, 1999). Ce rapport a varié au cours des temps géologiques entre  $\sim 1$  à 5,2 mol/mol (figure 1.10) (Sandberg, 1983 ; Wilkinson et Algeo, 1989 ; Hardie, 1996 ; Horita et al., 1996, 2002 ; Stanley et Hardie, 1998 ; Lowenstein et al., 2001, 2003 ; Dickson, 2002 ; Hasiuk et Lohmann, 2010).





**Figure 1.10** : Variations du rapport Mg/Ca de l'eau de mer au cours du Phanérozoïque pour une température de 25°C (Stanley et Hardie, 1998). Suivant le Mg/Ca de l'océan la minéralogie principale précipitée diffère pour les carbonates inorganiques. Deux types sont ainsi définis : aragonite et calcite hautement magnésienne ( $Mg/Ca > 2 \text{ mol/mol}$ ) et calcites faiblement magnésiennes ( $Mg/Ca_{sw} < 2 \text{ mol/mol}$ ).

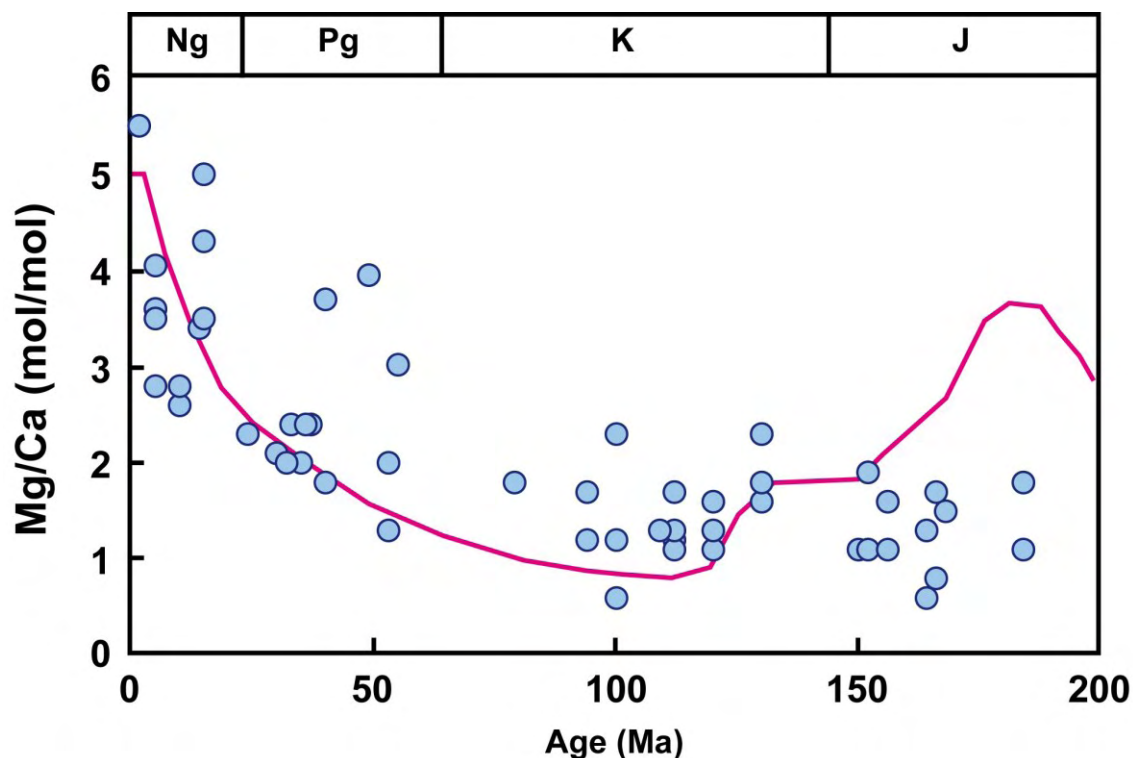
Ces variations ont été déterminées selon plusieurs méthodes (Tableau 1.5). Une modification des minéralogies précipitées a été un premier indice de ces changements de la composition de l'océan. Sandberg (1983) a observé une alternance de la minéralogie dans les dépôts inorganiques et les oïdes entre aragonite et calcite. Or, la précipitation de ces carbonates inorganiques dépend essentiellement de la température et du rapport Mg/Ca de la solution de précipitation (Morse et al., 1997). Ainsi, à partir des variations de minéralogie observées (Wilkinson, 1979 ; Sandberg, 1983 ; Mackenzie et al., 1986 ; Stanley et Hardie, 1998 ; Dickson, 2002), deux types "d'océans" sont définis : "mer aragonitique" ( $Mg/Ca > 2 \text{ mol/mol}$ ) et "mer calcitique" ( $Mg/Ca < 2 \text{ mol/mol}$ ). Des changements de minéralogie ont également été observés dans les potasses évaporitiques. En effet, les mers "aragonitiques" sont associées à des dépôts caractérisés par des sels riches en  $MgSO_4$  alors que les dépôts riches en KCl sont formés pendant les périodes où le rapport Mg/Ca marin était plutôt bas (mer "calcitique"). Cependant, Bots et al. (2011) indiquent que la concentration en  $SO_4$  de l'océan influence la limite placée entre les deux types de mers.

**Tableau 1.5 :** Compilation des rapports Mg/Ca de l'océan au cours du temps, prenant en compte les différentes méthodes analytiques publiées et les divers échantillons considérés.

Système utilisé	Age Ma	Mg/Ca océan mol/mol	erreur	Référence
Inclusions de fluides dans les halites	5	4,05	0,75	Lowenstein et al. (2001)
	15	4,30	0,70	
	40	3,70	0,60	
	100	2,30	0,45	
	120	1,60	0,25	
Inclusions de fluides dans les halites	5	3,60	-	Horita et al. (2002)
	14	3,40	-	
	35	2,00	-	
	37	2,40	-	
	150	1,10	-	
Inclusions de fluides dans les halites	112-94	1,20-1,70	-	Timofeeff et al. (2006)
	120-112	1,10-1,30	-	
Ossicule d'échinodermes	53	1,30-2,00	-	Dickson (2002 ; 2004)
	100	0,60-1,20	-	
	130	1,60-2,30	-	
	152	1,10-1,90	-	
	156	1,10-1,60	-	
	164	0,60-1,30	-	
	166	0,80-1,70	-	
	184	1,10-1,80	-	
Modélisation des profils chimiques des porosités	5	2,80-3,50	-	Fantle et DePaolo (2006)
	10	2,60-2,80	-	
	15	3,50-5,00	-	
Foraminifères benthiques	49	3,95	0,65	Lear et al. (2002)
Foraminifères planctoniques	55	3,02	-	Broecker et Yu (2011)
Veine de carbonates sur les flancs de la ride océanique	1,65	5,50	0,5	Coggon et al. (2010)
	24	2,30	-	
	30	2,10	-	
	32	2,00	-	
	33	2,40	-	
	36	2,40	-	
	40	1,80	-	
	79	1,80	0,3	
	109	1,30	0,2	
	130	1,80	0,2	
	168	1,50	0,3	

Des mesures d'inclusions de fluides dans des halites marines ou des carbonates ont permis de fournir des informations plus quantitatives sur la composition passée de l'océan (Figure 1.11) (Lowenstein et al., 2001 ; Horita et al., 2002). La courbe obtenue montre la même

tendance que celle suggérée par les modèles au cours des 150 derniers millions d'années. Cependant, des variations importantes du rapport Mg/Ca ( $> 2$  mol/mol) peuvent être observées pour un âge donné.



**Figure 1.11 :** Evolution du rapport Mg/Ca de l'océan au cours du temps à partir de mesures réalisées selon différentes méthodes (Tableau 1.5). La courbe rose représente la variation du rapport Mg/Ca établie par Stanley et Hardie (1998) à partir du modèle de Hardie (1996).

Plusieurs causes ont été évoquées pour expliquer les variations du rapport Mg/Ca de l'océan :

- des variations du taux de production de la croûte océanique (Hardie, 1996). En effet le modèle de Hardie (1996) se fonde sur les changements du rapport flux des rivières / flux hydrothermal. Il suppose que le flux hydrothermal a varié linéairement avec le taux de production de la croûte océanique. Cependant, ce modèle simpliste est critiqué du fait que la chimie de l'océan est aussi influencée par le flux de précipitation des carbonates dans l'océan (Holland et al., 1996 ; Holland et Zimmermann 1998 ; Horita et al., 2002).

- modification dans le mode de déposition des carbonates (Volk, 1989). En effet, la diminution du calcium de l'océan serait liée avec la fin d'une précipitation liée majoritairement aux coccolithophoridés à la fin du Crétacé et l'explosion d'un flux de carbonates de calcium par divers organismes planctoniques, les coccolithophoridés et les foraminifères (Volk, 1989 ; Hay, 1999).

- modification de l'importance relative de la dolomitisation (Holland et Zimmermann, 2000) par augmentation d'environnements qui sont rares actuellement et qui favorisent la précipitation de la dolomite tels que les lagons hypersalins, les zones diagénétiques sous marines ou les atolls (Carder, 2006).

De par son homogénéité, la composition isotopique en Mg de l'océan peut être étudiée au cours du temps. Cette étude permettrait de mieux comprendre les causes responsables des paléovariations du rapport Mg/Ca de l'océan. Cependant de nombreux débats restent en suspens vis-à-vis du cycle externe du Mg. Ils concernent à la fois les valeurs de flux et celles des compositions isotopiques de ces flux et de certains réservoirs. Les carbonates marins représentent un réservoir clef dans le cycle du Mg, mais ils sont associés à une grande variabilité de compositions isotopiques, aujourd'hui encore mal comprise. Il est donc nécessaire de mieux déterminer les fractionnements isotopiques associés à la formation des différents types de carbonates et d'établir les facteurs et lois de contrôle de ces fractionnements isotopiques.

### **3. Concentrations et compositions isotopiques en magnésium des carbonates marins**

Les carbonates sont des outils susceptibles d'être utilisés comme traceurs des variations de la concentration en magnésium de l'océan mais également de sa composition isotopique. Cependant afin de pouvoir quantifier ces variations, les comprendre et les modéliser, il est nécessaire de déterminer les facteurs et les lois régissant l'incorporation du magnésium dans les différents types de carbonates marins et les fractionnements isotopiques associés.

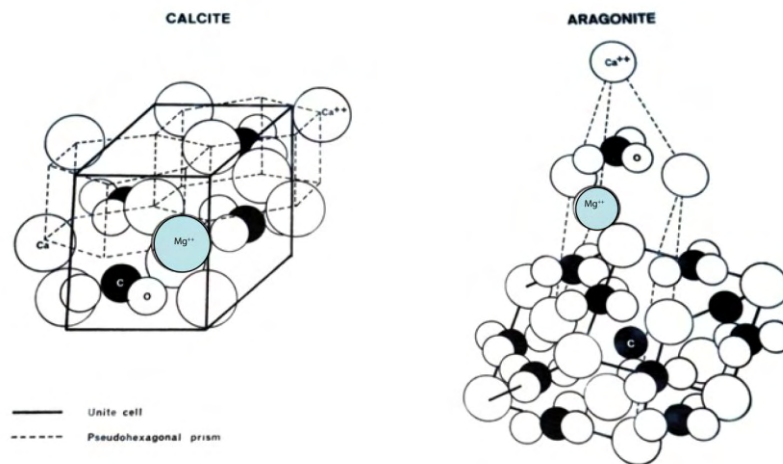
#### **3.1. Les types et modes de formation des carbonates magnésiens, $D_{Mg}$**

Les carbonates de calcium précipitent dans les différents océans du monde. Les sédiments carbonatés, c'est-à-dire des sédiments constitués de plus de 30 % de  $CaCO_3$ , représentent 48 à 50 % des zones de dépôts des fonds océaniques (Lisitzin, 1972). Deux types de sédimentation carbonatée marine peuvent être décrits : biogénique et chemogénique. Les carbonates biogéniques sont la forme principale : plus de 90 % des carbonates présents dans l'océan sont

issus des précipitations liées à la formation des squelettes de foraminifères et de coccolithophoridés (Lisitzin, 1972 ; Morse et al., 2007).

Les carbonates peuvent incorporer du magnésium au sein de leur structure cristalline. La quantité de magnésium incorporée va dépendre de différents paramètres environnementaux mais également du type de minéralogie précipitée. On peut distinguer trois catégories de carbonates de calcium :

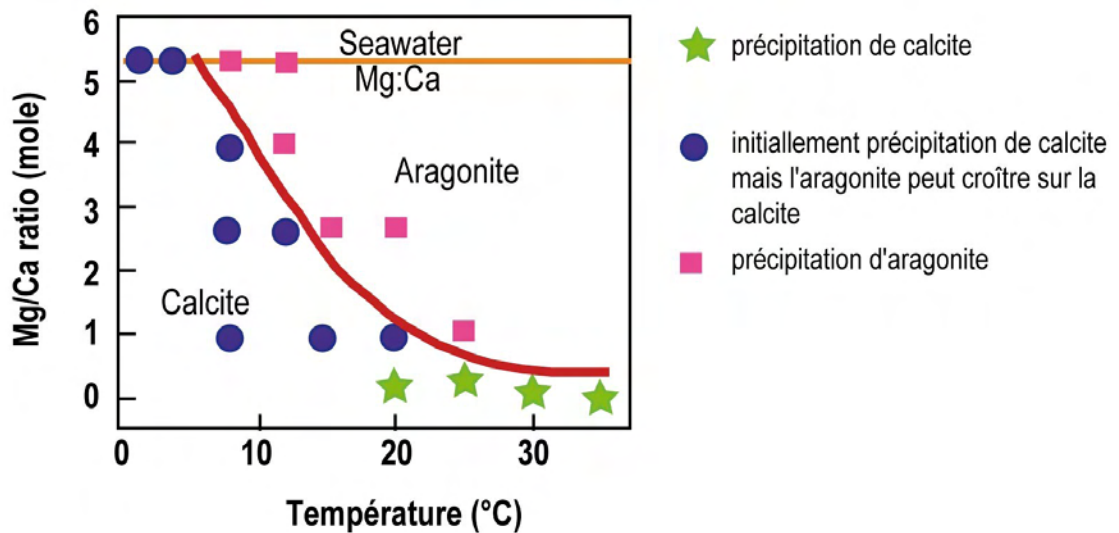
- l'aragonite (figure 1.12): phase pauvre en magnésium avec des concentrations rarement supérieures à 1 mol % de  $MgCO_3$ .
- la calcite faiblement magnésienne (LMC) (figure 1.12) : la concentration en magnésium est inférieure à 4 mol % de  $MgCO_3$  (3,37 pds % de Mg)



**Figure 1.12 :** Structure de la calcite et de l'aragonite (<http://www.pengellytrust.org/museum/aragonite.htm>).

- la calcite fortement magnésienne (HMC) : la concentration en magnésium est supérieure à 4 mol % de  $MgCO_3$

La température et la concentration en magnésium dans la solution dans laquelle se forme le carbonate exercent une influence sur le type de polymorphe de  $CaCO_3$  précipité. Ainsi, il a été montré expérimentalement qu'une solution concentrée en magnésium favorise la précipitation d'aragonite et de calcite hautement magnésienne (figure 1.13, Morse et al., 1997).



**Figure 1.13 :** Mg/Ca vs T°C. La courbe rouge représente la limite entre la précipitation de la calcite et de l'aragonite. Cette courbe a été établie expérimentalement (Morse et al., 1997). L'eau de mer actuelle a un rapport Mg/Ca de 5,14 mol/mol calculé à partir des concentrations en Mg (0,05282 mol/kg, Carpenter et Manella, 1973) et Ca (0,01028 mol/kg, Riley et Tongudai, 1967) de l'océan actuel, favorisant plutôt la formation d'aragonite pour des températures supérieures à 10°C.

L'incorporation du magnésium est régie par des lois physico-chimiques et peut être définie selon un coefficient de partage ( $D_{Mg}$ ). Ce coefficient relie le rapport Mg/Ca mesuré dans la calcite à celui de la solution de précipitation :

$$D_{Mg} = \frac{Mg/Ca_{calcite}}{Mg/Ca_{solution}} \quad (\text{Equation 1.15})$$

De nombreuses études ont mesuré la valeur de ce coefficient de partage lors de la formation de calcites inorganiques (Katz, 1973 ; Mucci et Morse, 1983 ; Mucci, 1986, 1987 ; Howson et al., 1987 ; Mucci et al., 1989 ; Zhong et Mucci, 1989 ; Burton et Walter, 1991 ; Hartley et Mucci, 1996 ; Huang et Fairchild, 2001 ; Wasylenki et al., 2005), en fonction de différents paramètres tels que la température, le pH, la salinité ou encore le Mg/Ca de la solution. En particulier, des précipitations expérimentales ont été effectuées, dont les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 1.6** : Compilation des coefficients de partage ( $D_{Mg}$ ) publiés pour la formation de calcite inorganique. Le omega de la solution, c'est-à-dire l'état de saturation de la solution est calculé à partir de l'équation  $\Omega = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]/(K_{sp})$ , où  $[Ca^{2+}]$  et  $[CO_3^{2-}]$  sont les concentrations en  $Ca^{2+}$  et  $CO_3^{2-}$  et  $K_{sp}$  est la constante de solubilité de la calcite, tel que  $\log K_{sp} = -171,9065 - 0,077993T + 2839,319/T + 71,595 \log T + (-0,77712 + 0,0028426T + 178,34/T)S^{1/2} - 0,07711S + 0,0041249S^{1,5}$  (Mucci, 1983)

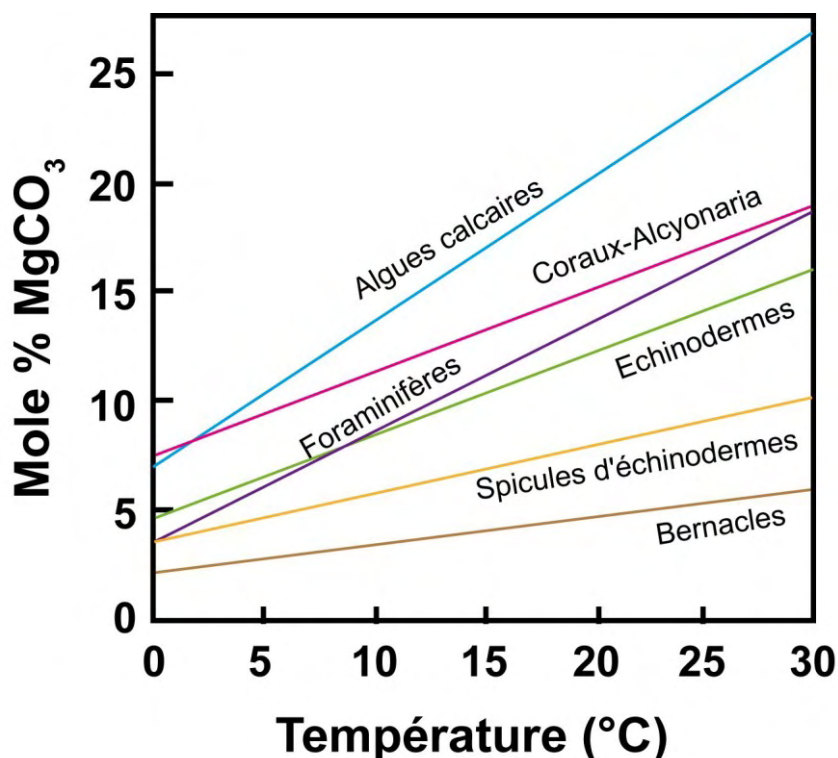
Référence	$D_{Mg}$	Solution	T °C	pH	Salinité p.s.u	Mg/Ca solution mol/mol	Omega
Zhong et Mucci (1989)	0,0149-0,0273	eau de mer	25	7,805-8,186	5-44	5,14	3,43-16,1
Mucci (1987)	0,01-0,0289	eau de mer	5-40	7,666-8,19	35	5,14	4,06-19,94
Mucci (1986)	0,0132-0,0284	eau mer avec différentes quantités ou sans phosphates	25	7,8-8,529	35	5,14	6,84-63,9
Mucci et al. (1989)	0,0198-0,028	eau de mer sans sulfates	25	7,767-8,032	-	5,14	4,73-14,9
Howson et al. (1987)	0,024-0,037	bicarbonates de Ca et Mg en solution	25	8,5	-	0,149-1,037	-
Katz (1973)	0,0573-0,1163	-	25-90	-	-	0,067-0,5	-
Wasylenki et al. (2005)	0,014-0,031	solutions de $NaHCO_3$ , $CaCl_2$ , $MgCl_2$ et $NaCl$	23,5	8,5	-	0,18	-
Huang et Fairchild (2001)	0,016-0,033	solutions de $NaHCO_3$ $CaCl_2$	15-25	-	-	0,0124-0,025	-
Hartley et Mucci (1996)	0,0125-0,0235	eau de mer	25	6,841-9,096	35	-	-
Burton et Walter (1991)	0,014-0,026	eau de mer ou solutions de $CaCl_2$ et $MgCl_2$	25	6,9-8,95	-	5,7	-
Mucci et Morse (1983)	0,0129-0,0319	eau de mer	25	7,681-7,979	35	1-5,14	3,19-13,44

Les valeurs de  $D_{Mg}$  calcite/solution publiées obtenues varient entre 0,01 et 0,116 pour des températures allant de 5 à 90°C. Une compilation exhaustive des données de la littérature montre que les coefficients de partage du Mg ( $D_{Mg}$ ) sont systématiquement plus élevées (valeur moyenne de  $0,029 \pm 0,008$  à  $2\sigma$  à 25°C) lorsque les calcites sont précipitées à partir de solutions commerciales ( $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$  et solution tampon) comparées à ceux obtenus avec l'eau de mer (valeur moyenne de  $0,019 \pm 0,007$  à  $2\sigma$  à 25°C).

Différentes expériences ont démontré l'influence de la température sur le coefficient de partage du magnésium (Chave, 1954a, b ; Katz, 1973 ; Oomori et al. 1987). L'influence de la température a également été mise en évidence pour les calcites biogéniques (Puechmaille, 1981, 1985 ; Delaney et al., 1985 ; Nürnberg et al, 1996). Ainsi, le rapport Mg/Ca des tests de foraminifères est devenu un traceur pour reconstruire les paléotempératures des océans (Rosenthal et al., 1997 ; Anand et al., 2003).

La figure 1.14 représente la concentration en Mg mesurée dans différents organismes en fonction de la température. Des corrélations positives sont observées et utilisées pour les

reconstructions. Les pentes de ces corrélations peuvent être significativement différentes selon les groupes biologiques (d'environ 1 mole % de  $MgCO_3$  pour les bernacles à 5 mole % de  $MgCO_3$  pour les algues calcaires pour une augmentation de la température  $10^\circ C$ ). Des études récentes ont montré que, pour les foraminifères, la relation pouvait être de type exponentielle (Anand et al., 2003).



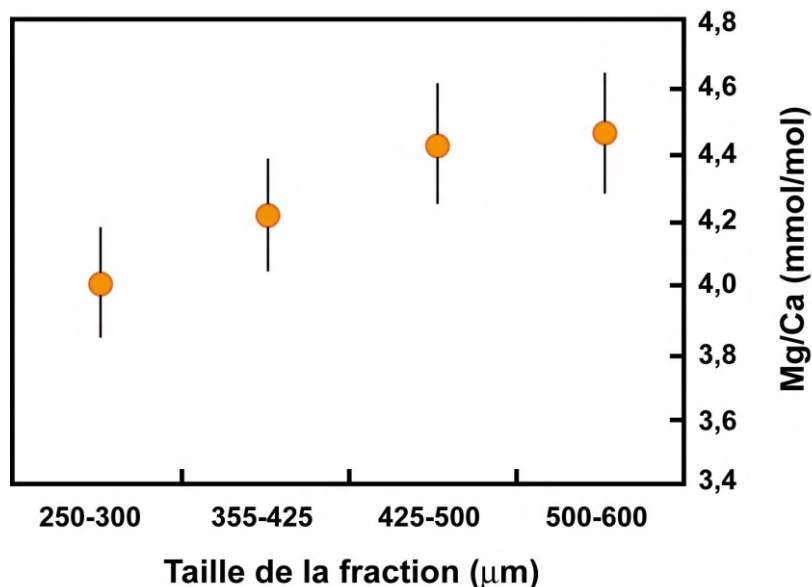
**Figure 1.14 :** Concentration en magnésium dans les calcites biogéniques de différentes espèces en fonction de la température (Mackenzie et al., 1983).

D'autres paramètres comme le pH, la salinité, l'état de saturation de la solution vis-à-vis des carbonates et la vitesse de précipitation peuvent influencer l'incorporation du magnésium, et aucun consensus n'est réellement établi sur le ou les facteurs contrôlant le  $D_{Mg}$ .

Ainsi, des cultures en laboratoire de foraminifères planctoniques ont montré qu'une élévation de la salinité de 1 psu entraîne une augmentation du rapport Mg/Ca de 2,3 à 5 % suivant les espèces (Lea et al., 1999 ; Kisakürek et al., 2008 ; Duenas-Bohorquez et al., 2009). A l'inverse, le rapport Mg/Ca de squelettes d'ostracodes ne serait pas influencé par la salinité. Les effets du pH restent controversés. Alors que certaines études suggèrent une relation inverse entre le pH et le rapport Mg/Ca des tests de foraminifères (Lea et al., 1999), d'autres avancent l'absence d'effet de pH pour des valeurs entre 8,1 et 8,3 correspondant au pH de l'océan actuel (Kisakürek et al., 2008 ; Russel et al., 2004). Enfin, Pogge von Strandmann

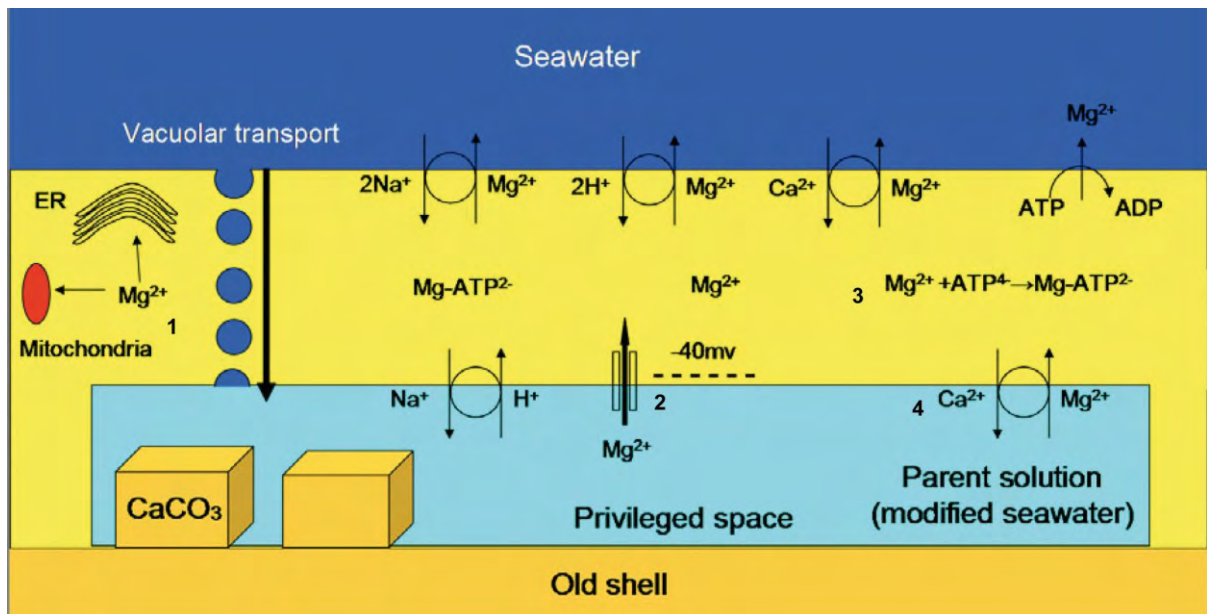


(2008) trouve une corrélation positive entre le taux de précipitation de la calcite de foraminifères et leur rapport Mg/Ca (Figure 1.15), tandis qu'aucune tendance avec la température ou le pH n'apparaît pas.



*Figure 1.15 : Variations du Mg/Ca mesuré dans les tests du foraminifère *G. sacculifer* de même âge en fonction de la taille des tests et donc du taux de précipitation (d'après Pogge von Strandmann, 2008).*

Les carbonates biogéniques, souvent utilisés pour les paléoreconstructions, mettent en jeu des effets dits "vitaux", qui peuvent modifier les fractionnements déterminés expérimentalement pour les carbonates inorganiques. Le Mg n'est pas incorporé de la même façon dans les tests de foraminifères, de coccolithophoridés ou de brachiopodes. De même, entre espèces du même groupe, des différences significatives peuvent exister. Le Mg peut être assimilé par les organismes suivant différents processus : diffusion au travers des membranes, utilisation de canaux spécifiques ou échanges ioniques au travers des membranes. En effet, si les organismes forment leur squelette calcaire à partir de l'eau de mer, ils modifient par la suite la composition chimique du fluide de calcification - et en particulier la concentration en magnésium - pour faciliter la précipitation de la calcite (figure 1.16). La figure 1.16 reporte les différentes voies possibles pour modifier la concentration en Mg du fluide de précipitation, avec l'exemple du système de précipitation des foraminifères. Ainsi les foraminifères forment leur squelette calcitique au niveau des sites de calcification à partir de vacuoles d'eau de mer modifiées (Erez, 2003). Cependant, les modes de précipitation des squelettes ne sont pas entièrement connus pour tous les organismes et les modèles de formation des calcites biogéniques sont encore très débattus.



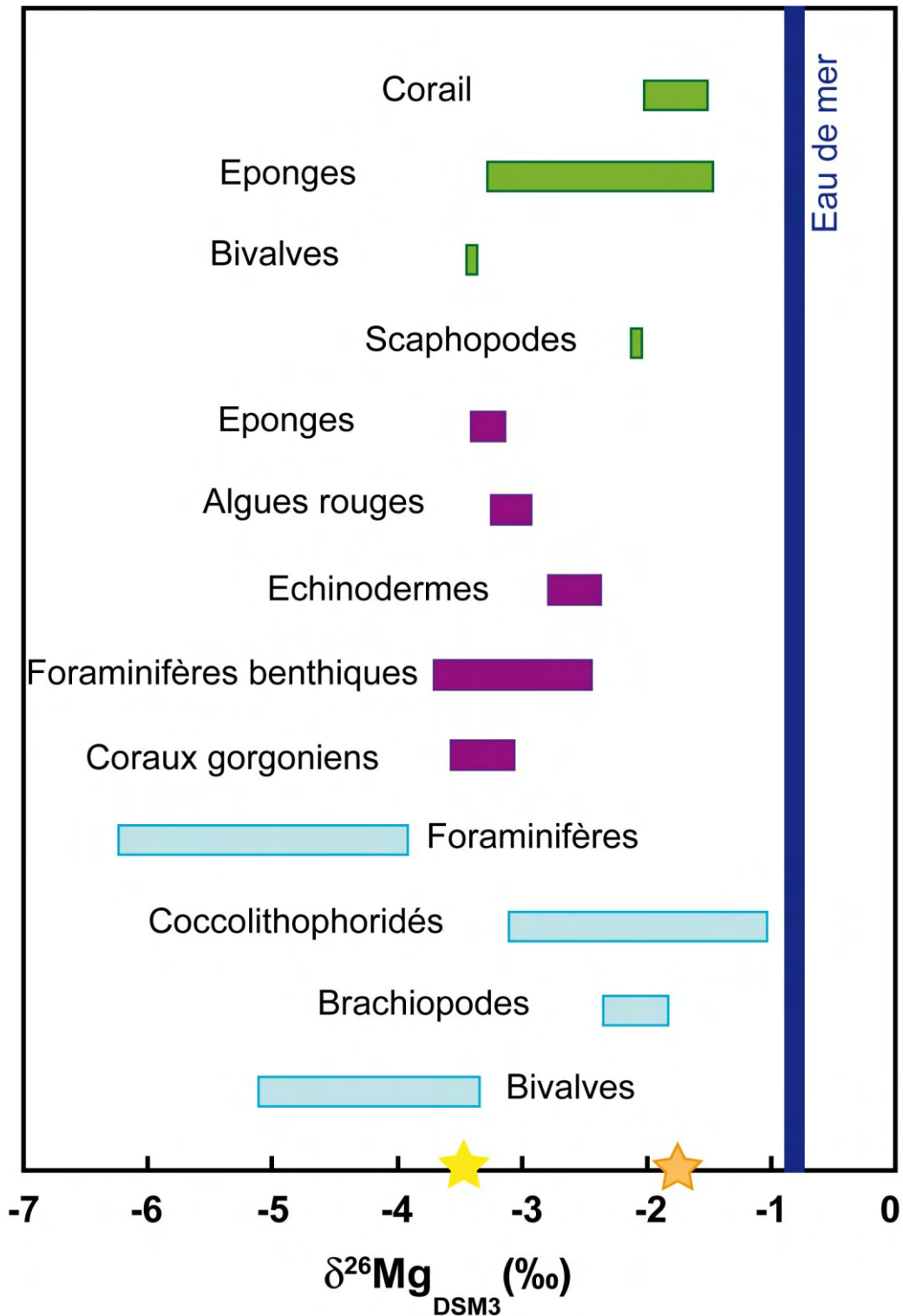
**Figure 1.16 :** Modèle d'extraction du Mg depuis une zone privilégiée de calcification dans un foraminifère (Bentov et Erez, 2006). Cette zone est composée d'eau de mer modifiée. L'extraction se fait soit par diffusion passive (2) et active (4), par séquestration dans de l'ATP (Adénosine TriPhosphate - 3) ou des compartiments cellulaires (mitochondries -1).

En ce qui concerne les brachiopodes la calcification se fait au niveau du fluide extra-palléal situé entre le manteau et la coquille (voir chapitre 4). Ce fluide, initialement composé d'eau de mer, peut être modifié par le brachiopode à l'aide des différents processus représentés sur la figure 1.16.

### 3.2. Composition isotopique en Mg des carbonates

#### 3.2.1. Les carbonates biogéniques

La majorité des mesures isotopiques en Mg publiées ont été réalisées sur des carbonates biogéniques. La composition isotopique des carbonates biogéniques (calcite, aragonite) varie de  $-6,18 \pm 0,14 \text{ ‰}$  à  $-1,04 \pm 0,22 \text{ ‰}$  et est toujours inférieure à celle à l'eau de mer (figure 1.17) (Chang et al., 2003, 2004 ; Hippler et al., 2009 ; Pogge von Strandmann, 2008 ; Ra et al., 2010 ; Wombacher et al., 2011 ; Yoshimura et al., 2011). Les carbonates biogéniques sont donc systématiquement enrichis en isotopes légers par rapport à la solution de départ.



**Figure 1.17 :** Compilation des compositions isotopiques de magnésium des carbonates biogéniques pour des températures comprises entre -1 et 33 °C. Le trait bleu représente la valeur de l'eau de mer (2σ). En bleu clair sont indiquées les calcites faiblement magnésiennes, en violet, les calcites hautement magnésiennes et en vert les aragonites. L'étoile représente une calcite précipitée à l'équilibre avec l'eau de mer pour un fractionnement isotopique de -2,7 ‰ à 25°C (Galy et al., 2002). L'étoile orange représente une aragonite précipitée à l'équilibre avec l'eau de mer pour un fractionnement isotopique de -1,09 ‰ à 25°C (Wang et al., 2013). Les références sont indiquées dans le texte.

Les valeurs les plus élevées en  $\delta^{26}\text{Mg}$  sont enregistrées dans les aragonites et les coccolithes et s'échelonnent de -3,39 ‰ à -1,50 ‰ (figure 1.17). Pour les calcites, une différence peut être notée entre les calcites LMC (foraminifères planctoniques, brachiopodes, coccolithophoridés) et HMC (coraux gorgoniens, échinodermes, foraminifères benthiques). Ainsi, les calcites HMC présentent des valeurs entre -3,67 ‰ et -2,39 ‰, alors que les LMC montrent une gamme de compositions plus large, entre -6,18 ‰ et -1,04 ‰ (figure 1.17).

Les brachiopodes ont des  $\delta^{26}\text{Mg}$  compris entre  $-2,29 \pm 0,06$  ‰ et  $-1,88 \pm 0,1$  ‰. Les valeurs publiées sont peu nombreuses (n=6) et indiquent une faible gamme de variation des compositions isotopiques de Mg comparées aux autres LMC. Les brachiopodes semblent donc prometteurs dans la détermination des variations isotopiques de l'eau de mer au cours du temps (cf. chapitre 4).

Un des premiers facteurs de contrôle de la composition isotopique en Mg des carbonates biogéniques est lié aux différents groupes de la classification (embranchement, classe, espèce) et le type de carbonate de calcium précipité. Ainsi, des variations de compositions s'observent à différentes échelles de la classification. Alors que les différents groupes constitués de calcite HMC semblent présenter des compositions isotopiques assez similaires, les embranchements constitués de LMC montrent des différences importantes pour les  $\delta^{26}\text{Mg}$  (jusqu'à 2 ‰). De plus, au sein même d'un embranchement, les compositions isotopiques varient d'une espèce à l'autre comme observé pour les foraminifères ou les brachiopodes. Ainsi, le mode de formation du carbonate semble être un facteur important de contrôle de la composition isotopique en magnésium.

Au cours des différentes étapes de la formation du squelette ou de la coquille (e.g. modification du fluide de calcification, nucléation et précipitation de la calcite), et de l'incorporation du Mg, des modifications des compositions isotopiques peuvent avoir lieu par rapport à la valeur attendue pour une calcite inorganique précipitée à l'équilibre. Il est donc essentiel d'établir une valeur de référence précise et représentative de cet équilibre. Dans la littérature, la valeur de référence pour une calcite inorganique à l'équilibre est issue de Galy et al. (2002) :  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{eq}}$  égal à -2,7 ‰, valeur établie à partir de l'étude de spéléothèmes.

De ce fait, on observe que les calcites HMC précipitent leur squelette en équilibre avec l'eau de mer, ce qui expliquerait la faible gamme observée pour ces organismes (figure 1.17).

A l'inverse, les déviations observées par rapport à la valeur de l'équilibre sont qualifiées d'effets "vitaux" et sont plus importants pour les organismes précipitant des LMC. Enfin, pour les aragonites, l'équilibre est plus ou moins atteint suivant les espèces. Différentes causes sont suggérées pour expliquer ces effets vitaux pour le Mg :

- Influence de paramètres environnementaux "extérieurs" tels que la température, la salinité.
- Transport ou élimination du Mg au niveau du site de calcification (ex. Erez, 2003 ; Pogge Von Strandmann, 2008 ; Hippler, 2009)
- Complexation du magnésium à des biomolécules au niveau du site de précipitation pour par exemple faciliter la nucléation et la précipitation de la calcite (Erez, 2003)
- Formation d'une phase précurseur (carbonate de calcium amorphe, ACC) (Beniash et al., 1997 ; Politi et al., 2004 ; Rollion-Bard et al., 2010)
- Modification du pH du fluide de calcification (McConnaughey, 1989b ; Zeebe, 1999 ; Adkins et al., 2003 ; Rollion-Bard et al., 2003)
- Effets cinétiques liés au taux de précipitation (McConnaughey, 1989a, b ; McConnaughey et al., 1997 ; Rollion-Bard et al., 2003, 2011)
- Changement de la barrière d'activation pour l'incorporation des cations au sein de la calcite en présence de modifieurs (présence d'anions à la surface du cristal) (Wombacher et al., 2011)

Au cours de la formation des tests des foraminifères planctoniques, les isotopes du Mg ( $^{24}\text{Mg}$  et  $^{26}\text{Mg}$ ) fractionnent d'environ 4‰ par rapport à la valeur de l'eau de mer (Pogge von Strandmann, 2008 ; Chang et al., 2004). Ces fractionnements sont les plus importants reportés jusqu'à ce jour. Aucune corrélation n'apparaît entre le  $\delta^{26}\text{Mg}$  des foraminifères et la température (Pogge von Strandmann, 2008 ; Chang et al., 2004), l'état de saturation de la solution et le rapport Mg/Ca de la solution (Pogge von Strandmann 2008). Pogge von Strandmann (2008) n'observe également aucune relation entre  $\delta^{26}\text{Mg}$  et le taux de précipitation.

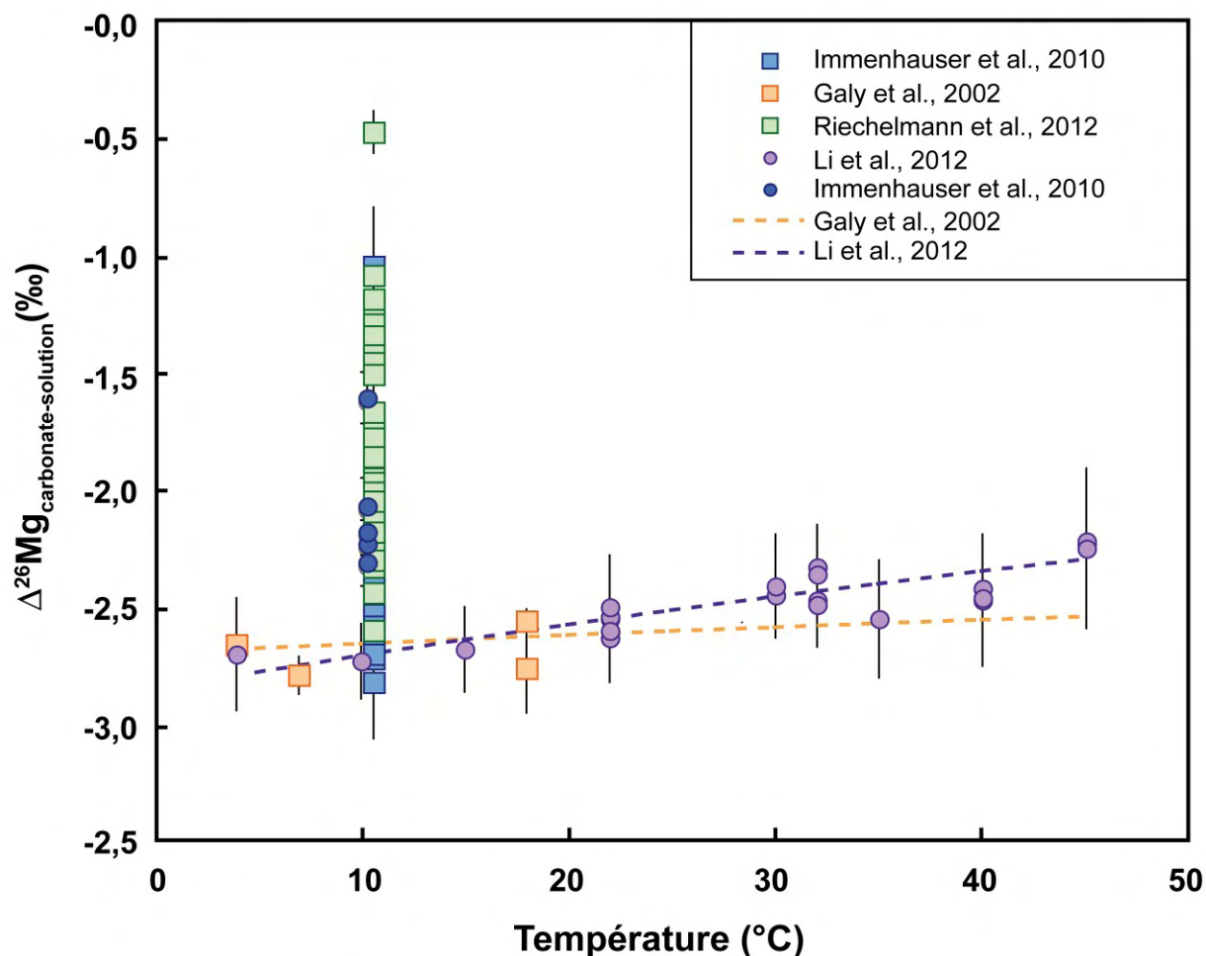
### 3.2.2. Les carbonates inorganiques

Les problèmes liés à l'interprétation des données isotopiques de magnésium mesurées dans les carbonates biogéniques viennent en partie du fait que les fractionnements isotopiques

liés à la formation des carbonates inorganiques sont mal connus. En effet, l'impact de paramètres environnementaux sur le fractionnement isotopique est soit débattu, comme par exemple, l'impact de la température, soit non déterminé comme pour l'impact du pH ou du rapport Mg/Ca de la solution. Cette étape est essentielle si l'on veut quantifier précisément les effets vitaux (c'est-à-dire les écarts par rapport à l'équilibre) et déterminer comment la biologie impacte les lois de contrôle des fractionnements isotopiques. L'étude de la composition isotopique de magnésium lors de la précipitation de calcite inorganique n'a fait l'objet que de quelques études (Galy et al., 2002 ; Buhl et al., 2007 ; Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012 ; Riechelmann et al., 2012 ; cette étude). La majorité concerne la précipitation de spéléothèmes.

Les spéléothèmes sont des carbonates composés le plus souvent de calcite. Les  $\delta^{26}\text{Mg}$  mesurés dans des spéléothèmes varient de  $-5,08 \pm 0,07 \text{ ‰}$  à  $-2,59 \pm 0,03 \text{ ‰}$  (Galy et al., 2002 ; Buhl et al., 2007 ; Immenhauser et al., 2010). Les valeurs les plus élevées correspondent à des mesures dans un échantillon composé de calcite et de dolomite. En effet, suivant la zone d'étude, des variations de minéralogie sont observées avec notamment la présence de carbonates plus ou moins riches en magnésium (LMC, HMC, dolomite). Cependant, on remarque que la majorité des mesures dans les spéléothèmes calcitiques affichent un  $\delta^{26}\text{Mg}$  compris entre  $-4,5 \text{ ‰}$  et  $-4,1 \text{ ‰}$ .

Les  $\Delta^{26}\text{Mg}$  correspondants sont compris entre  $-2,80 \pm 0,08 \text{ ‰}$  à  $-1,50 \pm 0,06 \text{ ‰}$  (Galy et al., 2002 ; Buhl et al., 2007 ; Immenhauser et al., 2010). Les  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{calcite-eau}}$  déterminés par Galy et al. (2002) varient entre  $-2,80 \text{ ‰}$  et  $-2,57 \text{ ‰}$  pour différentes zones d'études (1 site en France, 3 sites en Israël). Du fait d'un  $\delta^{26}\text{Mg}$  variable de l'eau de précipitation et des valeurs constantes du  $\Delta^{26}\text{Mg}$ , ils concluent que la valeur mesurée du  $\Delta^{26}\text{Mg}$  représente celle du fractionnement à l'équilibre. Les faibles variations seraient liées aux différences de conditions de précipitation. Ainsi, Galy et al. (2002) montrent que le fractionnement isotopique est dépendant de plusieurs facteurs : la minéralogie des carbonates précipités, la chimie de la solution de précipitation et la température. Les spéléothèmes composés de calcite pauvre en magnésium sont donc enrichis en isotopes légers et cet enrichissement est légèrement dépendant de la température :  $0,02 \pm 0,02 \text{ ‰/amu/°C}$  entre 4 et 18°C (Galy et al. 2002) (figure 1.18).



**Figure 1.18 :** Fractionnement isotopique du magnésium en fonction de la température pour les carbonates inorganiques (Galy et al., 2002 ; Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012 ; Riechelmann et al., 2012). Immenhauser et al. (2010) et Riechelmann et al. (2012) ne montrent aucune relation du  $\Delta^{26}\text{Mg}$  avec la température. A l'inverse, Galy et al. (2002) indiquent une relation en fonction de la température telle que  $\Delta^{26}\text{Mg} = -1,6 - 0,3 \times (1000/T)$  avec  $T$  en Kelvin (courbe orange). Li et al (2012) observent également une relation avec la température telle que  $\Delta^{26}\text{Mg} = (-0,158 \pm 0,051) \times 10^6 / T^2 - (0,74 \pm 0,56)$  avec  $T$  en Kelvin (courbe violette). Les carrés représentent les mesures réalisées dans des spéléothèmes (Galy et al., 2002 ; Immenhauser et al., 2010) ou des expériences reproduisant la précipitation de spéléothèmes (Riechelmann et al., 2012). Les ronds représentent les mesures pour des expériences de précipitation de calcite en laboratoire (Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012).

Cependant, Buhl et al (2007) montrent l'absence de corrélation avec la température pour des mesures réalisées dans d'autres spéléothèmes. Pour ces auteurs, la composition isotopique des spéléothèmes est majoritairement corrélée à la composition de la solution de précipitation. Cette solution issue des précipitations météoriques subit une modification de sa composition isotopique au cours de son infiltration dans le sol. Cette modification dépend à la fois de la composition de la roche mère mais également de la précipitation de minéraux secondaires. Cette hypothèse est appuyé par les études d'altération avec modification de la solution du sol (Teng et al., 2010b ; Riechelmann et al., 2012).

Immenhauser et al. (2010) définissent deux groupes présentant des  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{calcite-solution}}$  différents dans leur zone d'étude. Le premier groupe montre un  $\Delta^{26}\text{Mg}$  compris entre -2,8 ‰ et -2,4 ‰ alors que le deuxième groupe montre un fractionnement compris entre -1,9 ‰ et -1,5 ‰. La différence entre les groupes se situe au niveau de la zone de prélèvement de l'échantillon au sein des spéléothèmes. Le groupe 1 représente une moyenne de spéléothème correspondant à une période de 10 ans de précipitation. Le groupe 2 est constitué d'échantillons prélevés à la surface des spéléothèmes correspondant à des périodes de précipitation plus courtes (de une à quelques années). Ainsi, une précipitation plus lente de la calcite semble s'accompagner d'un fractionnement plus important des isotopes du magnésium.

Des expériences de précipitation ont également été réalisées sur le terrain au sein des cavités à partir des solutions de précipitation des spéléothèmes (Immenhauser et al., 2010 ; Riechelmann et al., 2012). Un verre de montre est alors placé phase convexe vers le haut pour simuler la morphologie d'une stalagmite sous la zone d'écoulement de l'eau. Chaque expérience de précipitation dure environ 3 mois (Immenhauser et al., 2010 ; Riechelmann et al., 2012). Le  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{calcite-solution}}$  obtenu est de l'ordre de  $-1,05 \pm 0,25$  ‰ ( $T = 10,3^\circ\text{C}$ ) pour celle réalisée par Immenhauser et al. (2010), alors que Riechelmann et al. (2012) enregistrent des valeurs de  $-2,60 \pm 0,11$  ‰ à  $-0,48 \pm 0,09$  ‰ ( $T = 10,6^\circ\text{C}$ ). Les plus faibles fractionnements obtenus par ces derniers seraient dus à la technique de précipitation. En effet, une certaine stagnation de l'eau augmenterait la vitesse de précipitation de la calcite (par dégazage plus long de  $\text{CO}_2$ ). Riechelmann et al. (2012) indiquent que le fractionnement mesuré au cours de ces expériences est cohérent avec les lois de mécanique quantique, notamment lié à la déshydratation du magnésium en solution. En effet, le fractionnement isotopique en Mg serait fortement corrélé avec le nombre de sites tétraédriques cristallographiques, qui ont un  $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$  plus élevé par rapport au site octaédrique (Schauble, 2011). Mais, la bonne compréhension des mesures réalisées dans le cadre de ses expériences reste difficile du fait de nombreux facteurs intervenants (la présence potentielle de phases précurseurs, la présence d'un substrat siliceux et de son influence sur fractionnement du Mg et la présence de particules telles que des minéraux argileux dans l'eau) (Riechelmann et al., 2012).

Les facteurs influençant la précipitation des spéléothèmes et leur composition chimique et isotopique sont encore pas mal débattus (e.g. température, dégazage du  $\text{CO}_2$ ), et le fait que ces mesures représentent un état d'équilibre en conditions abiotiques est discuté. Immenhauser et al (2010) ont réalisé en laboratoire une série d'expériences de précipitation de



calcites inorganiques, mais l'influence de différents facteurs environnementaux comme la température ou le pH n'a pas été explorée. De ce fait, avant notre étude, aucun travail expérimental n'avait été réalisé pour comprendre en détail les variations des compositions isotopiques en magnésium lors de la précipitation de calcite inorganique, notamment en fonction de différents paramètres environnementaux. Récemment, Li et al. (2012) ont également effectué des précipitations de calcites inorganiques pour évaluer le fractionnement isotopique en magnésium. Un bilan de l'ensemble de ces résultats et des nôtres sera présenté dans la synthèse et conclusion de cette thèse.

Un des résultats principaux de Immenhauser et al. (2010) est la corrélation positive entre le  $\Delta^{26}\text{Mg}$  et la vitesse de précipitation des calcites. Cependant, les travaux de Li et al. (2012) sont en désaccord avec cette conclusion (figure 1.19).

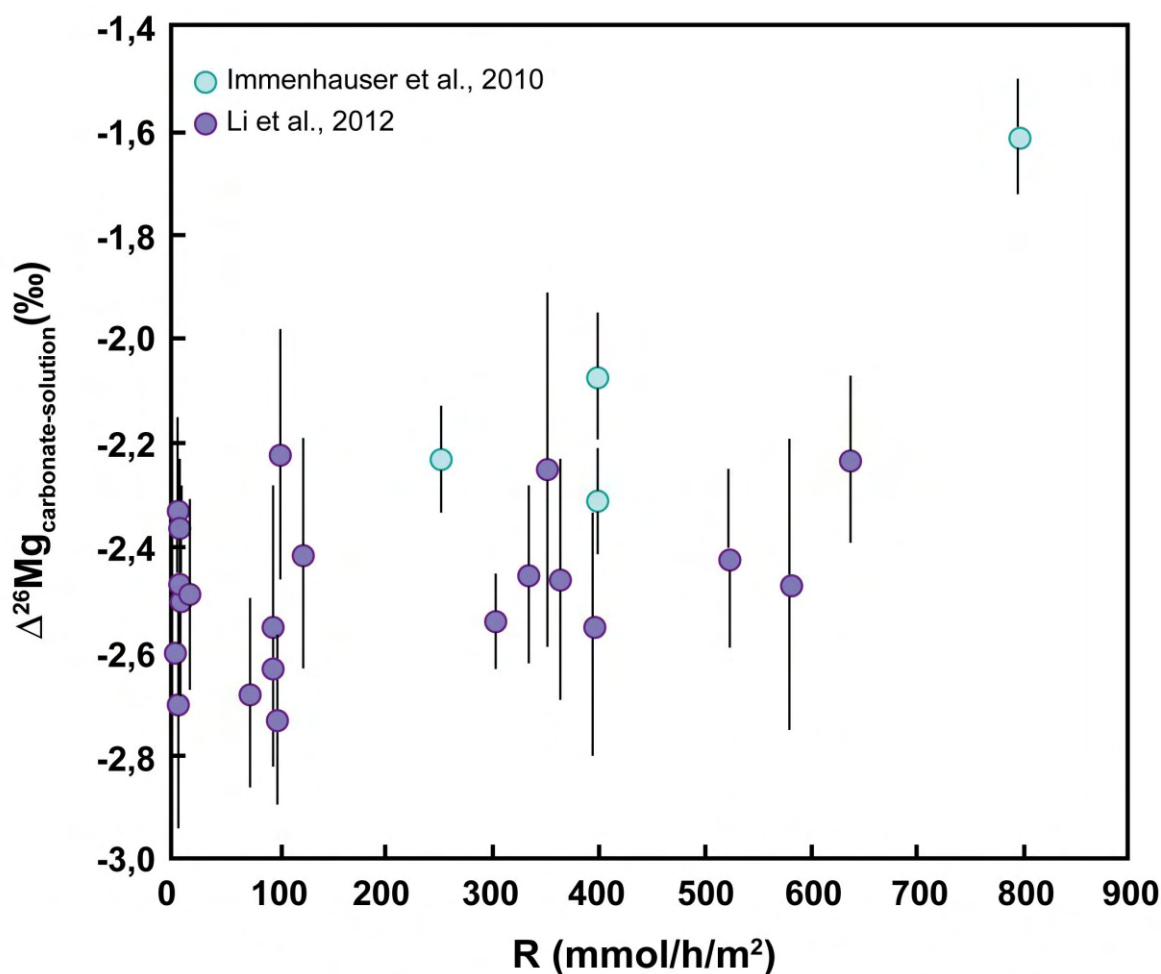


Figure 1.19 : Fractionnement isotopique du magnésium en fonction du taux de précipitation (Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012).

Pour conclure, les contrôles sur les concentrations de Mg et les compositions isotopiques de Mg des carbonates biogéniques et inorganiques restent très débattus. Deux nouveaux axes de recherches peuvent découler de ce type d'études : (1) une meilleure compréhension du contrôle des mécanismes de biominéralisation sur les compositions isotopiques de Mg et d'incorporation du Mg dans les carbonates marins et (2) les reconstitutions paléocéanographiques. Peu d'études ont été réalisées à ce sujet. Dans le cadre de cette thèse, nous avons réalisé des précipitations de calcites inorganiques sous différentes conditions, afin de valider une valeur de référence correspondant à l'équilibre thermodynamique, et de proposer des facteurs et lois de contrôle. Nous avons également exploré la possibilité d'utiliser les coquilles de brachiopodes pour reconstituer les paléovariations océaniques.

## Chapitre 2 :

# TECHNIQUES EXPERIMENTALE ET ANALYTIQUES

Cette thèse avait, entre autre, pour but d'étudier l'influence de différents paramètres dont le pH, la température et le Mg/Ca de la solution lors de la précipitation de carbonates de calcium inorganiques sur le fractionnement isotopique du Mg. Or le système des carbonates est un système tampon du pH d'où une difficulté potentielle à contrôler le pH au cours de nos expériences.

Les ions carbonatés ( $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ) utilisés pour la formation des carbonates sont issus de la dissociation de  $\text{CO}_{2\text{aq}}$ . Ce  $\text{CO}_{2\text{aq}}$  est issu de la solubilisation du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, dont l'équilibre entre la solution et l'atmosphère est défini selon la loi de Henry ( $\text{CO}_{2\text{aq}} = p\text{CO}_2 \cdot K_0$  où  $\text{CO}_{2\text{aq}}$  est la concentration en  $\text{CO}_2$  de la solution,  $p\text{CO}_2$  la pression partielle en  $\text{CO}_2$  et  $K_0$  la constante de Henry).

Une solution telle que l'eau de mer constitue un milieu dans lequel le  $\text{CO}_{2\text{aq}}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  sont en équilibre permanent du fait de la cinétique de réaction très rapide entre espèces dissoutes. Le carbone inorganique dissous (DIC ou  $\Sigma\text{CO}_2$ ) correspond à la somme de toutes les espèces carbonatées en solution  $\text{CO}_{2\text{aq}}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  (l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  étant négligeable). L'autre paramètre utilisé pour décrire le système carbonates est l'alcalinité qui traduit l'effet tampon de l'eau de mer lors de l'addition d'espèces dissoutes (par exemple par l'altération des continents ou de la croûte océanique). L'alcalinité est définie comme l'excès de charges positives contrebalancées par les espèces carbonatées en solution :  $\text{Alc} = \text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-}$ . Cette définition est celle de l'alcalinité des carbonates mais on peut aussi utiliser l'alcalinité totale en faisant intervenir les autres ions faibles dont les principaux sont les ions borates. De part cette définition et le lien entre le pH et les ions carbonatés, la précipitation influence l'alcalinité. La précipitation de carbonates entraîne une diminution plus forte de

l'alcalinité que par rapport au DIC, ce qui provoque une diminution du pH de la solution (figure 2.1). En effet, les concentrations des espèces carbonatées peuvent être déterminées à partir du DIC et du pH :

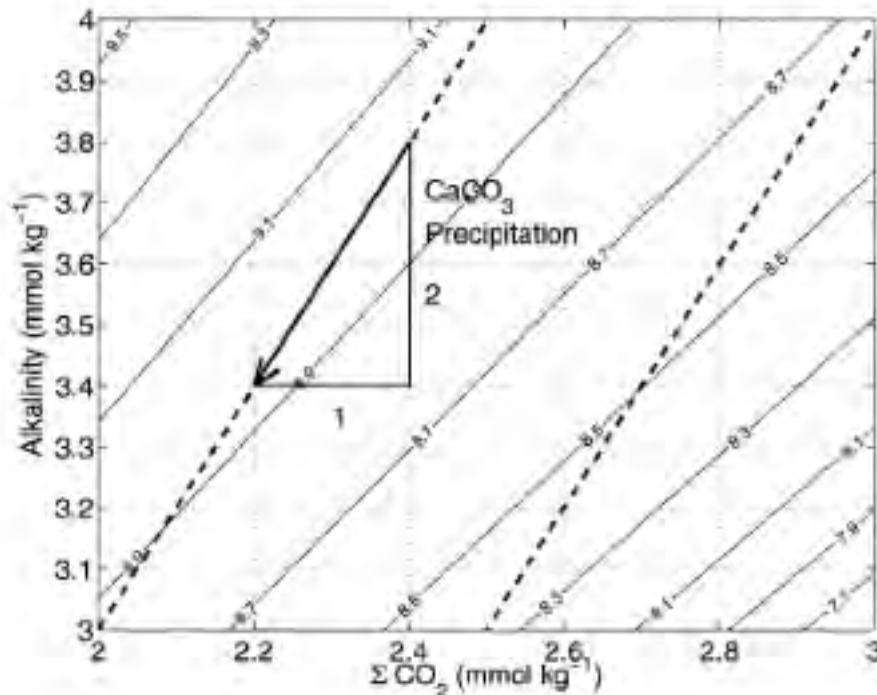
$$DIC = [CO_2] \times \left( 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right)$$

où  $K_1$  et  $K_2$  sont les constantes de dissociation telles que  $K_1 = [HCO_3^-][H^+]/[CO_2]$  et  $K_2 = [CO_3^{2-}][H^+]/[HCO_3^-]$  et où le  $pH = -\log(H^+)$ .

Ainsi, ces trois paramètres (DIC, alcalinité et pH) sont reliés entre eux, tel que :

$$\frac{DIC}{\left( 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right)} = \frac{\left( Alc - \frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] \right)}{\left( \frac{K_1}{[H^+]} + 2 \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right)}$$

De ce fait, dans nos expériences, il était nécessaire de mettre en place un système permettant de limiter les variations du pH liées à la précipitation des carbonates.



**Figure 2.1** : Effet de la précipitation de carbonates sur l'alcalinité et le carbone inorganique total dissous ( $\Sigma CO_2$  ou DIC) (Zeebe et Sanyal, 2002). Les lignes indiquent le pH de la solution. Les lignes pointillées indiquent deux exemples de relation entre l'alcalinité et le  $\Sigma CO_2$  liés à la formation de carbonates. Ainsi, lorsque le carbonate se forme, le  $\Sigma CO_2$  et l'alcalinité diminuent de 1 et 2 unités respectivement (flèche). Le pH diminue également.

Dans ce chapitre, nous allons donc, dans un premier temps, présenter la mise en place du système expérimental de précipitation de carbonates inorganiques et les différents tests réalisés pour améliorer celui-ci. Dans un deuxième temps, les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette thèse seront décrites.

## **1. Système expérimental de précipitation de carbonates inorganiques**

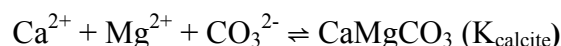
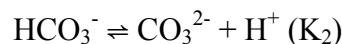
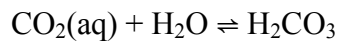
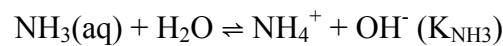
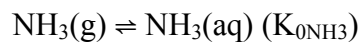
### *1.1. Mise en place du système expérimental*

Plusieurs systèmes expérimentaux de précipitation de calcites inorganiques ont été décrits dans la littérature (Gruzensky, 1967 ; Zhong et Mucci, 1993 ; Dietzel et Udowski, 1996 ; Lemarchand et al., 2004). La principale différence entre ces systèmes correspond à la technique employée pour apporter le CO<sub>2</sub> nécessaire à la précipitation de calcites. Pour Gruzensky (1967), repris par la suite par Lemarchand et al. (2004), le CO<sub>2</sub> est apporté via la décomposition de cristaux de carbonate d'ammonium. Le système de Zhong et Mucci (1993) consiste à faire buller en continu du CO<sub>2</sub> dans la solution de précipitation. Pour la technique de Dietzel et Udowski (1996), la précipitation est induite par la diffusion du CO<sub>2</sub> entre deux solutions. Le choix du système s'est porté sur celui décrit par Gruzensky (1967) repris par la suite par Lemarchand et al. (2004). En effet, ce système permet une précipitation conséquente (> 100 mg) et de taille importante (> 50 µm) de calcites dans un laps de temps assez court (~ 100 heures).

Ce système de précipitation consiste à installer dans une enceinte hermétique deux béchers en polypropylène qui contiennent les solutions dans lesquelles auront lieu les précipitations de calcites inorganiques (figure 2.6). La composition de cette atmosphère est contrôlée par la décomposition de cristaux de carbonates d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ces cristaux sont placés au-dessus de l'enceinte dans un compartiment différent et les gaz issus de leur décomposition atteignent l'atmosphère de l'enceinte au travers d'un filtre fritté (figure 2.6). En effet, la décomposition de ces cristaux, définie par la réaction  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \Rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , entraîne la saturation de l'atmosphère en CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>. L'utilisation de deux béchers permet de contrôler le pH et la température dans l'un des béchers

et de récupérer les cristaux dans l'autre bécher, en supposant une évolution identique entre les deux béchers. Le pH et le poids de calcites précipités ont été mesurés dans les deux béchers après une expérience et indiquaient les mêmes valeurs, appuyant l'hypothèse d'une évolution identique du pH dans les béchers.

Les solutions sont composées d'une solution tampon de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), d'une solution de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) apportant le calcium nécessaire à la formation de la calcite et de chlorure de magnésium ( $\text{MgCl}_2$ ). Cette solution, de part sa valeur tampon ( $\text{pH}=9,25$ ), a été choisie afin de tamponner l'apport des ions  $\text{NH}_3$  issus de la décomposition des cristaux  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . L'apport des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  impliqués dans la précipitation de calcite se fait via l'atmosphère confinée du système, enrichie en  $\text{CO}_2$ . La solution des béchers se met alors en équilibre avec cette atmosphère sursaturée permettant ainsi la précipitation de calcite. L'ensemble des réactions régissant le système est le suivant :



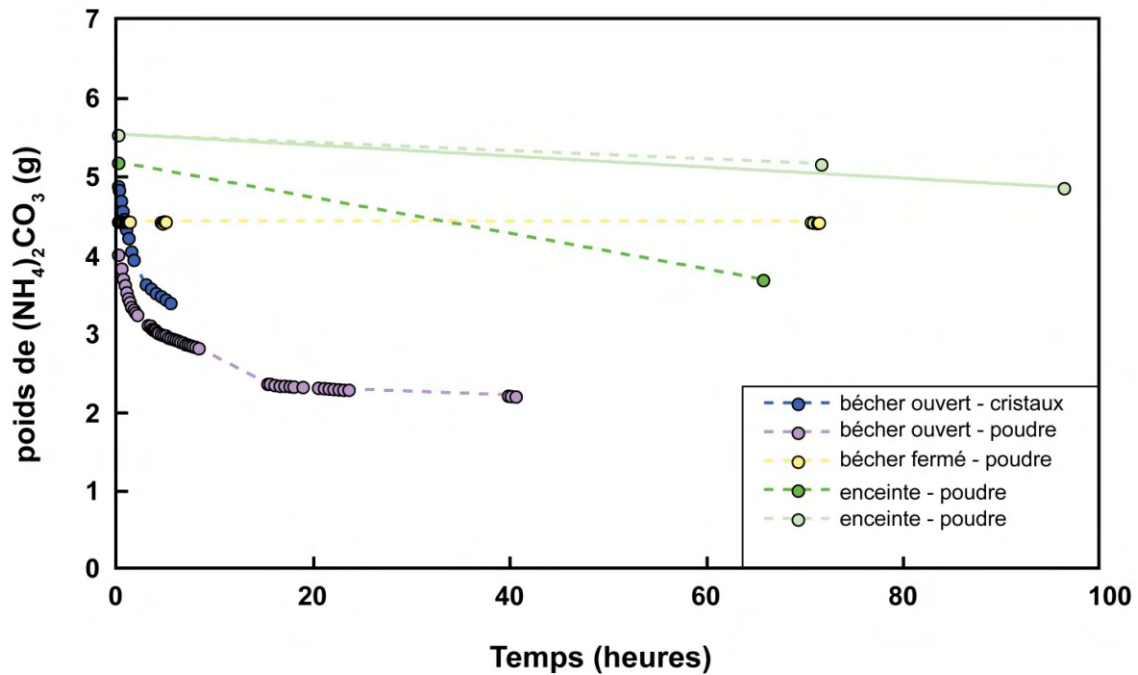
où  $K_{0\text{NH}_3}$  est le coefficient de solubilité du  $\text{NH}_3$ ,  $K_0$  est la constante de Henry,  $K_{\text{NH}_3}$  la constante de dissociation de  $\text{NH}_3$ ,  $K_1$  et  $K_2$  représentent les constantes d'équilibre du système carbonaté et  $K_{\text{calcite}}$  est la constante de solubilité de la calcite.

## 1.2. Etudes préliminaires du système expérimental

### 1.2.1. Décomposition des cristaux $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Maîtriser la décomposition des cristaux est primordial pour le contrôle de la composition de l'atmosphère et donc de la précipitation des calcites. Pour cela, plusieurs expériences ont été réalisées afin d'évaluer la vitesse de décomposition des cristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Tout d'abord, des cristaux de 1,5 cm de diamètre ont été placés dans un bécher en téflon ouvert à l'air libre. L'évolution du poids est suivie pendant environ 5 heures (figure 2.3). Une seconde expérience est réalisée dans les mêmes conditions, pendant 40 heures, mais, cette fois-ci, les cristaux ont été réduits en une poudre fine. Dans les deux cas, deux tendances sont observées pendant les premières heures. Au cours des deux premières heures, la vitesse de décomposition est maximale (0,4 et 0,6 g/h). Puis, une chute de la vitesse de décomposition entre 80 et 85 % est observée. Enfin pour la seconde expérience, de la quinzième heure à la fin de l'expérience, la vitesse est fortement réduite ( $\approx 0,006$  g/h). Du fait du même type d'évolution de poids de cristaux résiduels entre les deux expériences, la taille des cristaux ne semble donc pas jouer un rôle déterminant sur l'évolution de la vitesse de décomposition des cristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  au cours du temps. Cependant, cette vitesse de décomposition est légèrement supérieure lorsque les cristaux sont sous forme de poudre. Par la suite et pour l'ensemble des expériences réalisées, les cristaux  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  seront donc sous forme de poudre.



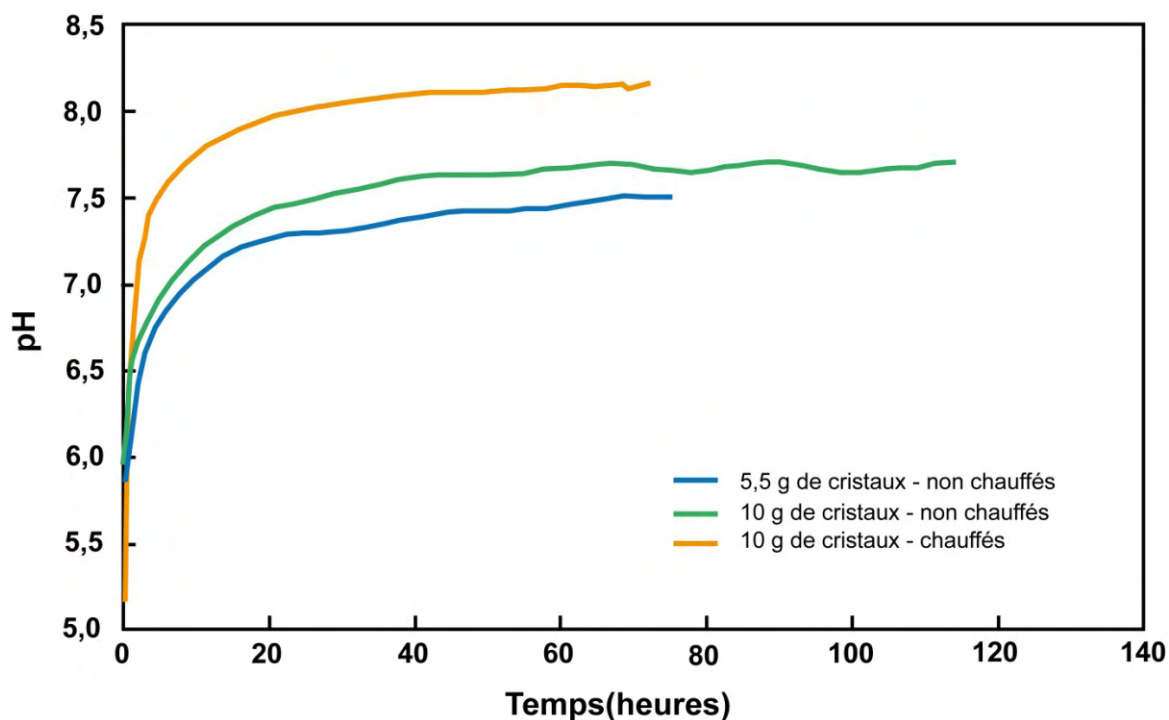
**Figure 2.2** : Evolution du poids de cristaux résiduels de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  en fonction du temps pour différentes conditions expérimentales. L'expérience bleue correspond à des cristaux centimétriques, la courbe violette à des cristaux réduits en poudre fine, les deux ayant eu lieu à l'air libre. Les trois autres courbes (jaune, verte et grise) ont eu lieu en milieu confiné, soit dans un bēcher fermé (jaune) soit dans l'enceinte (verte et grise).

Par la suite, quatre expériences ont été réalisées en milieu confiné afin d'évaluer le temps nécessaire pour atteindre un état de saturation de l'atmosphère et la quantité de cristaux la mieux adaptée pour une saturation rapide. La première de ces quatre expériences a consisté à fermer le bēcher qui avait été utilisé pour les expériences de décomposition à l'air libre. Le résultat est représenté sur la figure 2.2. Aucune évolution n'est observée dans ce cas-ci du fait de la trop faible contenance du bēcher (60 ml). Les trois autres expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales, dans l'enceinte utilisée par la suite pour les expériences de précipitation. Ainsi un bēcher contenant environ 5,5 g de cristaux en poudre (poids correspondant à celui utilisé pour les expériences à l'air libre) est placé à l'intérieur de cette enceinte. Le poids est mesuré au départ puis à la fin de l'expérience. Deux tendances sont observées au final (figure 2.2). La première correspond à une vitesse de décomposition entre 0,005 et 0,007 g/h (courbes grises). La seconde représente une vitesse de 0,023 g/h (courbe verte). Alors que la première expérience présente un total de 29% de masse disparue (courbe verte) équivalente à la masse minimum disparue dans le cas des expériences à l'air libre, les deux autres expériences montrent un pourcentage de poids disparu inférieur à 12%. Cette différence est peut être du à un problème d'étanchéité du système au niveau des



jointures de l'enceinte. La mise en place de bande téflon au niveau de celles-ci permet d'augmenter l'étanchéité de l'enceinte. En effet, les expériences suivantes, avec le téflon, montrent une diminution du poids total disparu. Ce résultat indique que l'espace confiné de notre système contrôle la vitesse et la quantité de cristaux décomposés. Ces tests ont été réalisés sans solution au sein de l'enceinte, mais la présence de solutions va modifier la composition de l'atmosphère et donc la décomposition des cristaux. C'est pourquoi une série de tests de décomposition en présence de la solution tampon  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  a également été réalisée.

L'influence de la décomposition des cristaux sur l'évolution de la solution tampon  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est représentée par les changements du pH de cette solution, du fait de l'interaction entre l'atmosphère contrôlée par la décomposition des cristaux et la solution. En effet, les espèces issues de la décomposition ( $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}_2$ ) vont passer en solution, diminuant ainsi la saturation de l'atmosphère, permettant la décomposition des cristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . L'évolution du pH de la solution a donc été suivie pour différents cas concernant les cristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , placés dans le container au-dessus de l'enceinte (figure 2.3).



**Figure 2.3** : Evolution du pH d'une solution tampon  $(\text{NH}_4\text{Cl})$  en fonction du temps pour différentes conditions de décomposition des cristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Le premier test reprend un poids d'environ 5,5 g de cristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Le pH de départ est compris entre 5 et 6 suivant les expériences, correspondant à la valeur pH de départ

de la solution tampon. Les premières heures sont caractérisées par une augmentation rapide du pH confirmant l'évolution rapide de l'atmosphère liée à la vitesse élevée de décomposition des cristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  lors des premières heures. Puis, le pH croît plus lentement mais de manière continue pour atteindre une valeur d'environ 7,5 pour 80 heures d'expérience. La même expérience est réalisée mais en plaçant une plus grande quantité de cristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  au départ de l'expérience (environ 10 g), afin d'observer l'impact de la quantité initiale de cristaux sur le pH (figure 2.3). Le même type d'évolution est observée. Il faut environ 40 heures pour atteindre un plateau correspondant à un état proche de l'équilibre entre l'atmosphère et la solution. La valeur de pH atteinte au niveau de ce plateau est supérieure à celle de l'expérience avec 5 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  au départ. Il a donc été décidé d'utiliser 10 g de cristaux de carbonate d'ammonium pour les expériences de précipitation afin d'obtenir un équilibre atmosphère- solution plus rapide et une valeur de pH de la solution plus haute ( $>7,5$ ). Cependant, le temps nécessaire à l'équilibration entre l'atmosphère et la solution (40 heures) est encore assez important. Une augmentation de la vitesse de décomposition des cristaux en les chauffant a donc été testée afin d'atteindre cet état d'équilibre plus rapidement (figure 2.4). Ainsi, il a été remarqué que la chaleur favorisait la décomposition des cristaux permettant d'atteindre l'équilibre entre la solution et l'atmosphère au bout d'environ 20 heures. De plus, la valeur de pH atteinte est supérieure (environ 8) à celle obtenue sans le système de chauffage. Cette augmentation est liée à un apport plus important de  $\text{NH}_3$ , qui fait tendre le pH vers la valeur du système tampon (9,5). Un système de chauffe avec thermocouple associé a donc été installé (figure 2.6).

La solution utilisée pour ces expériences est simple comparée à celles qui seront utilisées au cours des expériences de précipitation. Il a donc été nécessaire de comprendre l'impact des cristaux sur l'évolution de différentes solutions au cours du temps afin de définir au mieux le système expérimental.

### 1.2.2. Evolution des solutions.

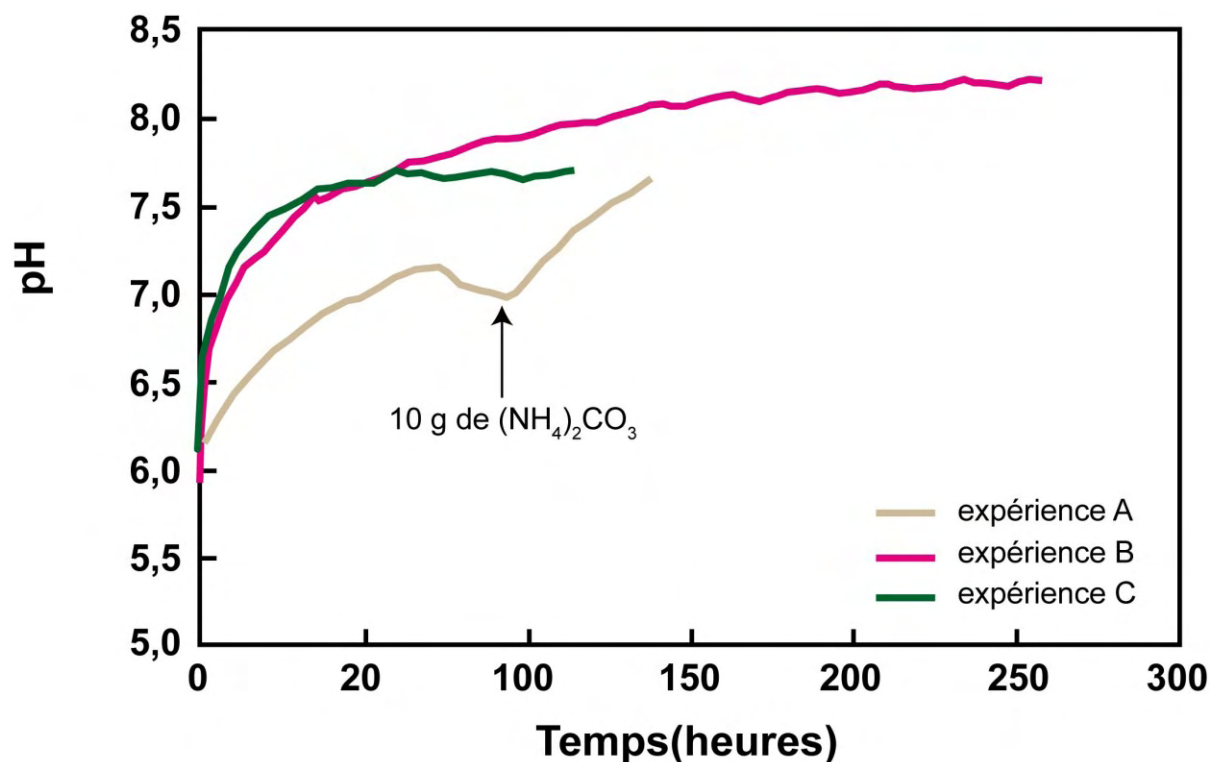
Un des paramètres que l'on souhaite contrôler est le pH. La valeur du pH dépend à la fois de la décomposition des cristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , du type de solution (solution tampon seule ou solution tampon avec précipitation de calcite) et de son interaction avec l'atmosphère.

Deux tests d'évolution du pH ont donc été réalisés dans le cadre d'un mélange entre la solution tampon ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) et la solution de calcium (expériences A et B, tableau 2.1).

**Tableau 2.1** : Résumé des expériences d'évolution du pH de différentes solutions au cours du temps.

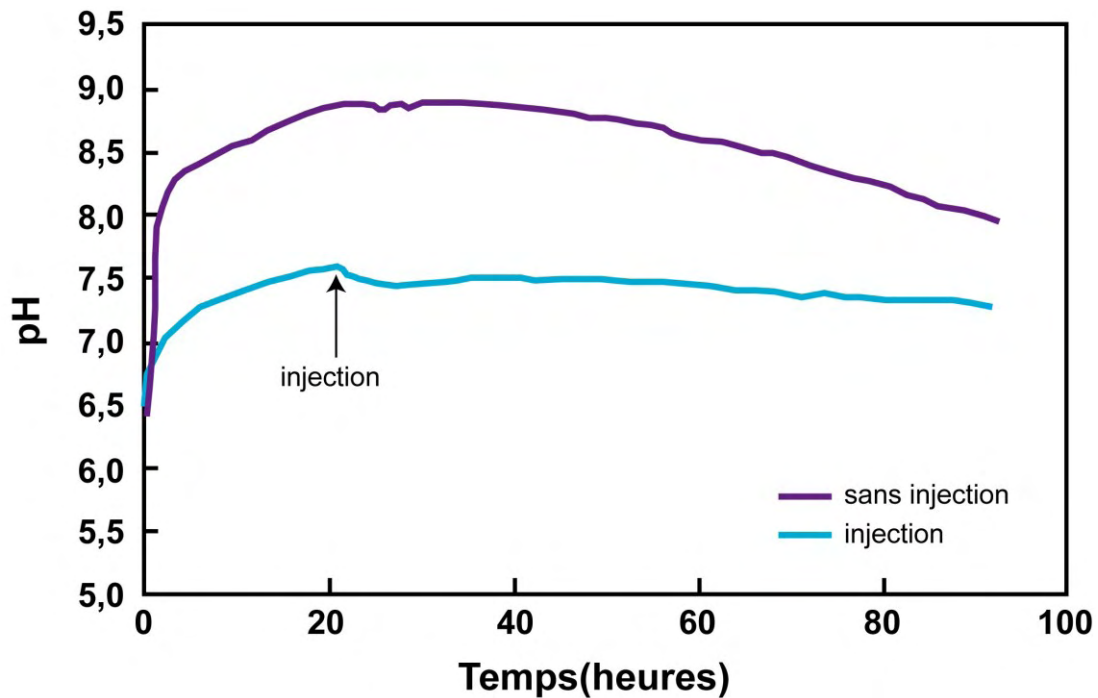
Expérience	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ g	volume de la solution ml	$[\text{NH}_4\text{Cl}]$ mol/l	$[\text{CaCl}_2]$ mol/l	Temps h	pH
A	5,5 puis 10	300	0,336	0,150	138,5	7,62
B	10	300	0,336	0,150	238	8,19
C	10	210	0,395	-	114,5	7,68

Au départ du premier test, 5,5 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ont été placés au-dessus de l'enceinte (voir la figure 2.6). L'augmentation du pH est beaucoup plus lente que lors des premières expériences (pH= 7,09 au bout de 77 heures) (figure 2.4). Une fois cette valeur de pH atteinte, une diminution du pH est observée en lien avec la précipitation de calcites. Cependant, au vu de ces variations, les paramètres actuels des expériences ne permettent pas d'obtenir une valeur suffisante et stable du pH. Comme observé dans les tests sur la décomposition des cristaux, l'augmentation de leur poids permet d'obtenir une valeur plus élevée du pH. C'est pourquoi, au cours de l'expérience D, à 92 heures, des cristaux ont été rajoutés pour atteindre un poids de 10 g (figure 2.4). Ce changement permet une augmentation du pH jusqu' à 7,5 en 46,5 heures. Un nouveau test est donc réalisé avec les mêmes solutions, aux mêmes concentrations, mais 10 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  sont placés dès le début (expérience B, tableau 2.1). L'évolution du pH est représentée sur la figure 2.4. L'évolution du pH dans le cas d'une solution tampon seule (expérience C, tableau 2.1) est également présente sur cette figure. Les variations de pH sont similaires entre les deux expériences au cours des cinquante premières heures. Ensuite, dans le cas de l'expérience B, le pH continue d'augmenter pour atteindre une valeur de 8,19 pour 206 heures d'expérience alors que dans le cas de l'expérience C, le pH semble se stabiliser autour de 7,65.



**Figure 2.4 :** Evolution du pH pour des solutions  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CaCl}_2$  en fonction du temps. Cette évolution est comparée à celle d'une solution tampon seule. Le poids de cristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  est de 10 g à l'exception de la courbe beige où le poids est de 5 g au départ et est complété à 10 g au temps indiqué par la flèche.

Au final, le pH semble se stabiliser au bout de 20 heures dans le cadre d'une solution tampon. Au cours des expériences de précipitation, les solutions de calcium et de magnésium ont été injectées au bout de 22 heures afin d'attendre cette stabilisation du pH de la solution, correspondant à l'équilibre avec l'atmosphère (figure 2.7). Avec ce système, les pH moyens des expériences réalisées varient entre  $7,41 \pm 0,07$  et  $8,20 \pm 0,08$ . Les valeurs de pH sont dépendantes à la fois de la précipitation des carbonates et de l'apport de  $\text{NH}_3$  par l'atmosphère, via le système tampon. Pour comparaison, quatre expériences ont été réalisées en plaçant les cristaux  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  à l'intérieur de l'enceinte. En effet, il a été remarqué que la présence du filtre placé sous les cristaux pouvait inhiber la diffusion des gaz ( $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}_2$ ) vers l'enceinte. Dans ce cas, les solutions de calcium et magnésium ne sont pas injectées. Au cours de ces expériences, le pH est un peu moins stable (variation jusqu'à une unité pH) mais la quantité de carbonates précipités est plus importante ( $> 3\text{g}$ ) confirmant un contrôle du filtre sur la quantité de gaz qui atteint l'enceinte depuis le réservoir à cristaux  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Le temps nécessaire pour atteindre le plateau varie entre 20 et 30 heures, temps similaire aux autres expériences.



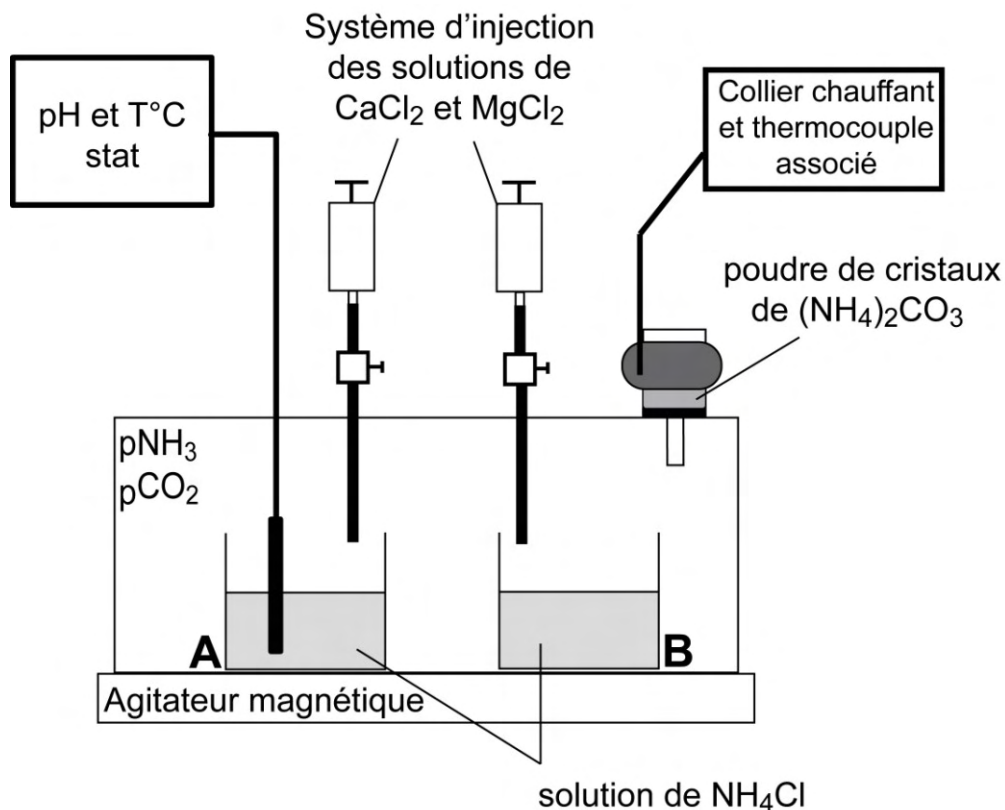
**Figure 2.5 :** Evolution du pH en fonction du temps dans le cadre d'expériences de précipitation. Dans le cadre de l'expérience 1 (courbe violette), les solutions de Ca et Mg sont placées dès le début de l'expérience. Dans le cadre de l'expérience 2 (courbe bleue), ces solutions sont injectées à 22h.

Ainsi, différents facteurs peuvent influencer le pH : la décomposition des cristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  augmentant le pH, la précipitation de calcite diminuant le pH. De ce fait, l'utilisation d'une solution tampon permet de limiter ces variations.

A partir de ces différents tests, plusieurs modifications ont été réalisées par rapport au système de Lemarchand et al. (2004) (figure 2.6) :

- système de chauffe autour des cristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .
- système d'injection des solutions de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) et de magnésium ( $\text{MgCl}_2$ ) après stabilisation du pH de la solution.

Ces modifications ont pour but d'améliorer et de mieux contrôler les paramètres expérimentaux lors de la précipitation de calcites inorganiques.



**Figure 2.6 :** Système de précipitation mis en place dans le cadre de cette étude (modifié d'après Lemarchand et al., 2004). L'atmosphère de l'enceinte hermétique est contrôlée par la décomposition des cristaux  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  améliorée à l'aide d'un collier chauffant. Deux béchers sont placés dans l'enceinte, l'un permettant la mesure du pH et de la température (A), l'autre utilisé pour récupérer les cristaux précipités.

Le pH et la température sont mesurés de façon continue au cours du temps. Pour le pH différents facteurs entrent en jeu. Afin que le pH ne soit uniquement contrôlé par le taux de précipitation des carbonates, un poids identique de cristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  et une même température de chauffe de ceux-ci est appliqué. La corrélation entre le poids précipité et le pH mesuré confirme ceci. Les variations de température ont été limitées en plaçant le système dans une salle climatisée à une température de  $25^\circ\text{C}$ . Une expérience à plus basse température ( $16^\circ\text{C}$ ) a été effectuée en plaçant l'ensemble du système dans un réfrigérateur. Le Mg/Ca est déterminé avant chaque expérience (compris entre 0,1 et 0,4 mol/mol). Le choix de ces concentrations a été fait pour être dans le domaine de stabilisation de la calcite pour une température de  $25^\circ\text{C}$  (Morse et al., 1997). 15 expériences de précipitation ont été réalisées (tableau 2.2).

Le pH et la température moyens sont déterminés à partir de l'injection des solutions. Pour les expériences sans injection, ils sont calculés à partir de l'état de saturation ( $\Omega$ ) de la solution.

Cet état de saturation est défini selon la relation :  $\Omega = \frac{[Ca] \times [CO_3^{2-}]}{K_{cal}}$ ,

avec  $[Ca^{2+}]$  la concentration en calcium,  $[CO_3^{2-}]$  la concentration en  $CO_3^{2-}$  et  $K_{cal}$  la constante de solubilité de la calcite calculée à partir de la température et la salinité de la solution.

A la fin de chaque expérience, les concentrations en Mg et Ca ont été mesurées par le SARM. La salinité finale est calculée à partir des concentrations en  $Cl^-$  mesurées par le SARM sur les solutions finales de précipitation. Enfin l'alcalinité a été mesurée par titration GRAN (Gran, 1952). L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau 2.2.

**Tableau 2.2 :** Résumé des expériences de précipitations réalisées et des paramètres de contrôles. Les valeurs en gras pour les concentrations en Mg et Ca correspondent à des valeurs mesurées. L'étoile indique les expériences avec les solutions de MgCl<sub>2</sub> et CaCl<sub>2</sub> présentes au départ dans la solution.

Expérience	Temps	Mg/Ca initial	Concentration Mg finale	Concentration Ca finale	Mg/Ca final	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> décomposé	pH moyen	±	T° moyenne	±	Salinité finale	Alcalinité finale	±
#	(h)	mol ratio	mol/l	mol/l	mol ratio	%		1σ	°C	1σ	‰	μmol/l	1σ
1	93,83	0,2	0,030	0,132	0,226	52	8,12	0,03	25,71	0,31	43,90	21676	1990
2	93,42	0,2	0,030	0,144	0,208	11	7,41	0,07	26,17	0,29	43,90	4800	102
3	93,58	0,2	0,030	0,129	0,231	23	7,84	0,04	25,48	0,33	43,90	12534	352
4	93,70	0,4	0,059	0,127	0,467	30	8,03	0,03	24,47	0,24	49,50	21900	16500
5	95,83	0,4	<b>0,066</b>	<b>0,127</b>	0,517	30	7,69	0,04	24,44	0,43	50,04	7242	508
6	93,41	0,4	0,060	0,128	0,466	15	8,12	0,04	25,49	0,32	48,23	20666	4634
7	92,83	0,4	0,059	0,133	0,448	28	8,20	0,08	24,86	0,44	50,76	19804	484
8	47,33	0,1	<b>0,018</b>	<b>0,166</b>	0,108	19	7,47	0,06	25,70	0,44	49,50	4288	112
9	93,92	0,1	<b>0,017</b>	<b>0,119</b>	0,147	79	7,71	0,03	25,69	0,64	47,69	7372	546
10	96,00	0,1	0,015	0,115	0,129	53	8,19	0,11	26,47	0,34	49,14	6955	133
11*	95,16	0,1	0,013	0,044	0,306	53	8,22	0,34	24,94	0,95	44,62	12160	462
12*	93,33	0,1	<b>0,014</b>	<b>0,041</b>	0,333	56	8,26	0,35	25,43	0,85	43,90	15384	185
13*	93,92	0,1	0,013	0,040	0,328	55	8,51	0,39	26,12	0,98	47,15	13773	636
14*	40,25	0,2	<b>0,034</b>	<b>0,166</b>	0,204	13	7,70	0,24	16,18	0,73	-	8355	124
15	100,75	0,1	0,015	0,133	0,113	25	7,81	0,07	25,58	0,77	-	6742	57



## 2. Méthode de caractérisation des phases précipitées

Les différentes phases précipitées au cours de ces expériences ont été systématiquement caractérisée chimiquement et minéralogiquement avant l'analyse de leur composition isotopique en Mg. La première technique utilisée est la microscopie électronique à balayage, qui permet également de s'assurer de la présence de Mg au sein des phases précipitées.

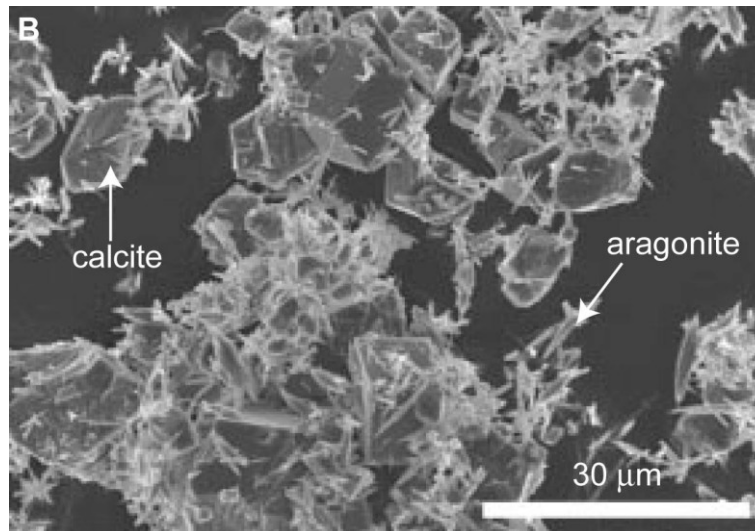
### 2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Des observations microscopiques et des cartographies élémentaires ont été réalisées sur les MEB JEOL JSM-6510 au CRPG et JEOL J7600F situé au service commun de microscopie électronique et de microanalyse X de l'Université Henri Poincaré (Nancy). Les distributions en Ca et Mg ont été effectuées à l'aide d'un EDS Bruker SDD QUANTAX 400, au CRPG.

Le principe du MEB est de balayer la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons accélérés. Au niveau de la surface de l'échantillon, des interactions entre les électrons du faisceau et la matière de l'échantillon induisent différents signaux :

- des signaux électroniques permettant la formation d'image. Deux modes d'image sont alors disponibles. Le premier mode correspond à l'imagerie en électrons secondaires permettant l'étude de la topographie de l'échantillon. Le deuxième mode correspond à l'imagerie en électrons rétrodiffusés qui permet d'obtenir des informations sur la composition chimique de l'échantillon (hétérogénéité) sans identification des éléments présents.
- des rayons X permettant des microanalyses chimiques

Ainsi, au vue de la forme cristallographique, on peut déterminer la présence de calcite et d'aragonite (Figure 2.7). Les cartographies élémentaires ont également été réalisées sur les coquilles de brachiopodes et sont présentées dans le chapitre 4.



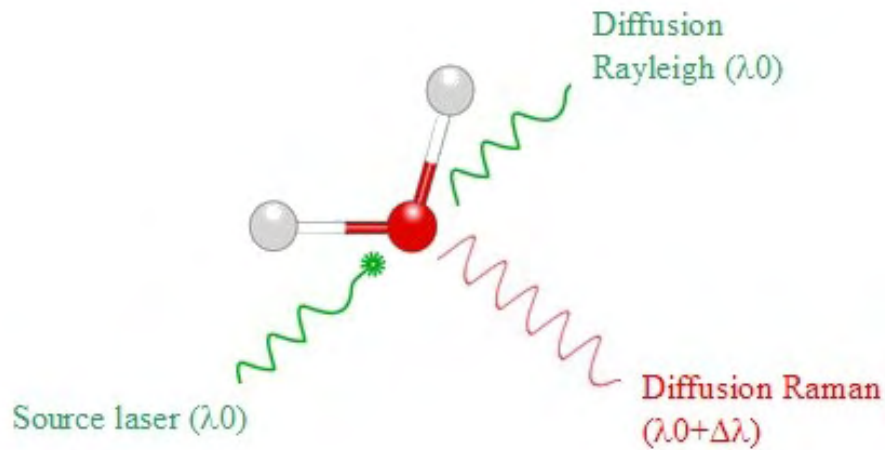
*Figure 2.7 : Observation par MEB des phases précipitées (expérience 4).*

## 2.2. Spectroscopie RAMAN

Le MEB a permis de mettre en évidence la présence de différentes phases (calcite, aragonite). Il a donc été nécessaire de quantifier ces différentes phases au sein de chaque échantillon. Du fait de la quantité précipitée (inférieure à la quantité optimale pour des mesures DRX pour la majorité des expériences), la première technique choisie pour la confirmation et la quantification des phases précipitées est la spectroscopie RAMAN.

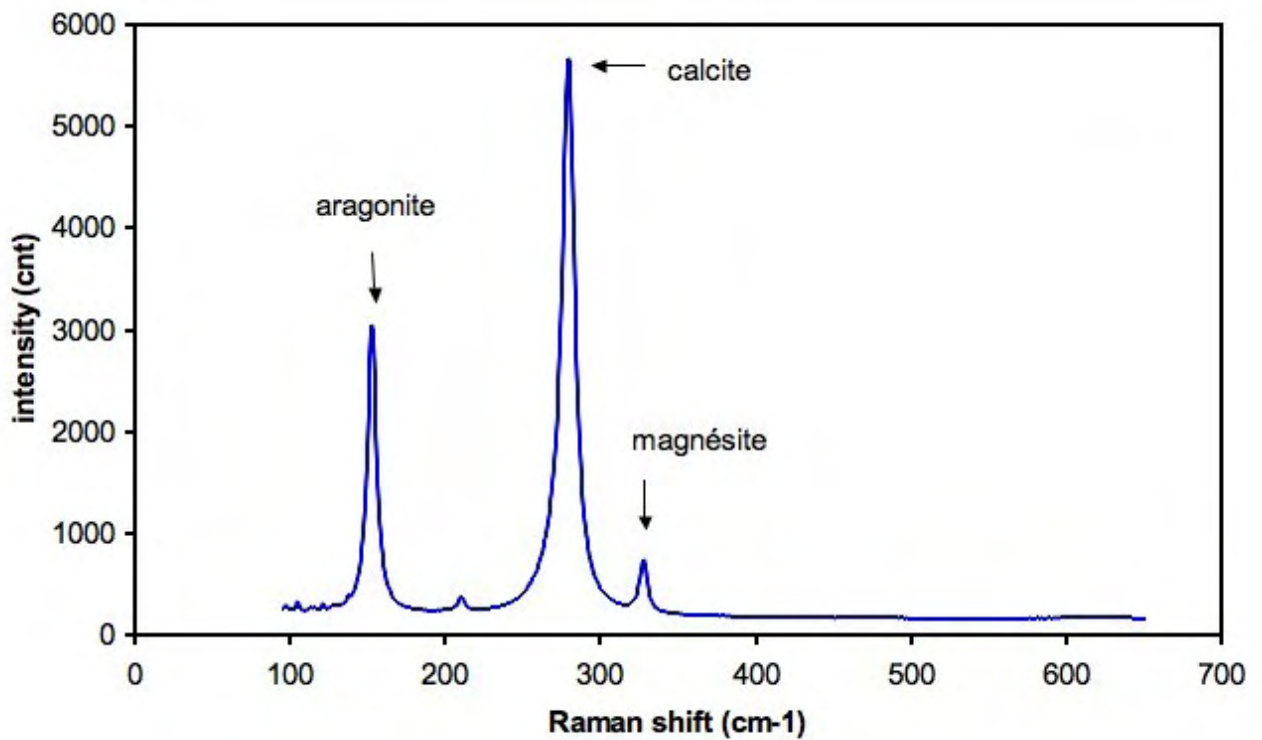
### 2.2.1. Principe général de fonctionnement

La spectroscopie RAMAN est une technique non destructive qui permet de déterminer et d'imager la composition chimique et la nature cristalline d'un échantillon. Elle consiste à exposer un échantillon à un rayonnement laser monochromatique et à analyser la partie des photons diffusés de manière inélastique par l'échantillon (la majorité d'entre eux est diffusée de manière élastique). Le décalage de longueur d'onde entre la lumière incidente et la lumière diffusée inélastiquement (effet Raman) traduit la perte d'énergie du faisceau incident dans l'échantillon et permet de remonter aux modes de vibrations des liaisons moléculaires ainsi qu'aux structures cristallines (figure 2.8).



**Figure 2.8 :** Principe de la diffusion Raman ([http://bm7.blog4ever.com/blog/lire-article-373281-1978038-un\\_laser\\_pour\\_detector\\_les\\_drogues.html](http://bm7.blog4ever.com/blog/lire-article-373281-1978038-un_laser_pour_detector_les_drogues.html)).

En ce qui nous concerne, la spectroscopie RAMAN a été utilisée pour identifier les différents carbonates présents dans les produits expérimentaux à partir des différents spectres RAMAN caractéristiques des structures cristallines (figure 2.9).



**Figure 2.9 :** Spectre Raman obtenu pour un mélange théorique de trois phases carbonatées pures : calcite, aragonite et magnésite.

### 2.2.2. Tests de limite de détection et quantification

Ces mesures ont été réalisées au laboratoire G2R (Nancy) en utilisant le spectrographe LabRAM (Horiba Jobin-Yvon) dont la configuration est la suivante : un réseau de 1800 tr/min, un trou confocal de 1000  $\mu\text{m}$ , une fente d'entrée de 100  $\mu\text{m}$ . Le laser utilisé est un laser à argon ionisé (Stabilite 2017 de chez Newport). La raie d'excitation est située à 514,53 nm et a une puissance de 200 mW. Les mesures sont réalisées en utilisant un objectif Olympus x50. L'acquisition se fait avec un pas de 10  $\mu\text{m}$  avec un temps de 0,1s par point en mode SWIFT, c'est-à-dire que l'obturateur reste ouvert tout le long de l'acquisition.

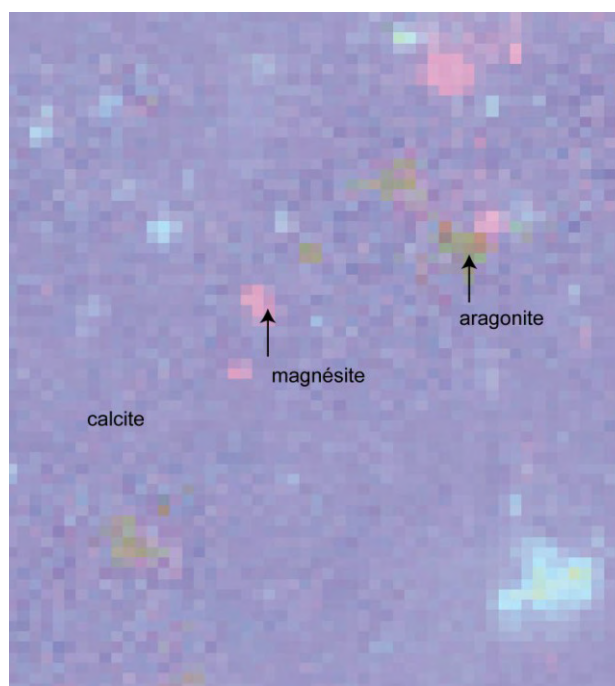
Quelques milligrammes d'échantillon sont inclus dans de l'indium pour effectuer les mesures et le tout est aplani par presse. La fenêtre d'acquisition dépend en effet de la qualité de la surface à analyser, celle-ci devant être la plus plane possible. La taille de celle-ci varie de 129  $\mu\text{m}$  par 134  $\mu\text{m}$  à 519  $\mu\text{m}$  par 561  $\mu\text{m}$ .

Afin d'évaluer la limite de détection des différentes phases, des tests sur des mélanges en proportions variables de phases carbonates pures (calcite, aragonite et magnésite) ont été réalisés (tableau 2.3). Les proportions testées vont de 1, 2 et 3 % d'aragonite pour un mélange calcite-aragonite et de 1, 2, 10, 25 et 49 % d'aragonite et 1, 2 et 10 % de magnésite pour un mélange calcite-aragonite-magnésite. Sur l'ensemble des ces tests, 1% des phases mineures (aragonite et magnésite) peut être détecté par la spectroscopie RAMAN. On peut alors en conclure que la limite de détection est de 1%. L'erreur associée à cette méthode est difficile à estimer et correspond à l'erreur liée à l'acquisition et à celle liée au traitement de l'image.

**Tableau 2.3 :** Tests de détection au RAMAN pour différents mélange calcite, aragonite et magnésite, et estimations des proportions des différentes phases.

Nom	% calcite théorique	% aragonite théorique	% magnésite théorique	% calcite mesuré	% aragonite mesuré	% magnésite mesuré
RA1	99	1	-	99	1	-
RA2	98	2	-	99,6	0,4	-
				99,7	0,3	-
RA3	97	3	-	99,3	0,7	-
RAM1	98	1	1	98,6	0,3	1
RAM2	49	49	2	58,4	39,9	1,8
RAM3	96	2	2	96	2	2
				91	0	9
RAM4	88	10	2	83,4	14,9	1,7
RAM5	73	25	2	89,3	8,5	2,2
				72,1	26,7	1,2
RAM6	80	10	10	82,3	8,6	9,1
RAM7	65	25	10	51,3	33,2	15,5

Des estimations des proportions entre les différentes phases ont par la suite été réalisées à partir des images de répartition obtenues à partir des spectres d'analyses pour chaque échantillon des tests de mélange de phases pures (tableau 2.3). Les images de répartition sont obtenues à partir de l'ensemble des spectres RAMAN, chaque pixel représentant une acquisition (figure 2.10).



**Figure 2.10 :** Image finale de répartition des différentes phases minérales sur la surface analysée d'un échantillon de test de mélange. Chaque couleur représente une phase : le bleu pour la calcite, le vert pour l'aragonite et le rose pour la magnésite. En bleu clair est représenté un mélange des différentes phases. Chaque pixel représente une acquisition. La taille de la surface analysée est de 519  $\mu\text{m}$  par 561  $\mu\text{m}$ .

Les images sont analysées à l'aide d'un programme de traitement d'images (ImageJ, <http://rsbweb.nih.gov/ij/download.html>). La répartition par pixel de chaque phase est vérifiée avant de mesurer l'aire de répartition. Les proportions déterminées sont représentées dans le tableau 2.3. Suivant les plages d'échantillons analysées, les proportions peuvent être identiques à la valeur théorique mais peuvent également varier de quelques pourcents à plus de 400% par rapport à la valeur théorique (de 0 à 9% de magnésite dans RAM3 au lieu des 2% attendu). Des hétérogénéités sont également observées entre deux fenêtres d'acquisition pour un même échantillon (exemple de RAM5).

Du fait de la taille et des hétérogénéités de l'échantillon et malgré une bonne limite de détection, il est difficile d'utiliser la spectroscopie RAMAN comme technique analytique pour déterminer de manière globale les phases et les proportions de celles-ci au vu de la faible quantité analysée de certaines phases (quelques mg) par rapport au poids total précipité (entre 80 mg et 3500 mg).

## 2.3. Diffraction des rayons X

Du fait du manque de précision dans notre cas pour la spectroscopie RAMAN, l'analyse par DRX a été réalisée pour la majorité de nos expériences mais pas dans les conditions optimales de mesures pour cette technique. Il a donc été nécessaire de réaliser différents tests de détection pour des mélanges connus de carbonates en proportions similaires à nos expériences.

### 2.3.1. Principe général

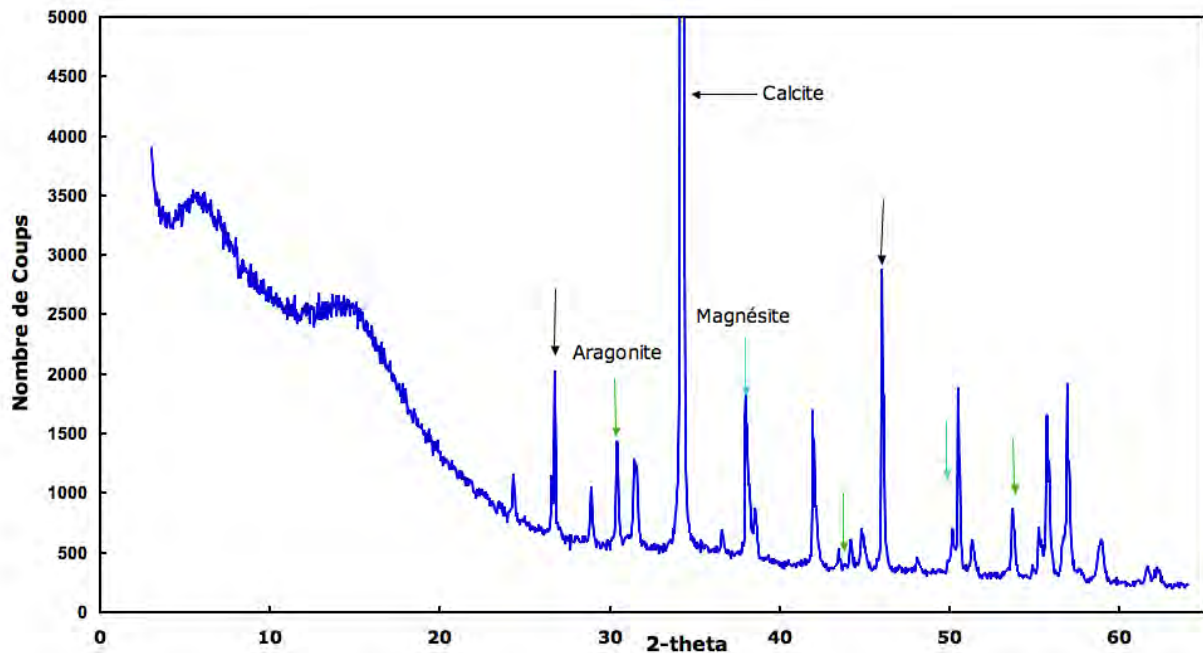
La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Cette méthode consiste à bombarder l'échantillon de rayons X et à regarder l'intensité des rayons X diffusés selon leur orientation dans l'espace, c'est-à-dire en fonction de l'angle de déviation du faisceau de rayons X.

Un matériau cristallin peut être défini selon ses plans atomiques (ou plans réticulaires) séparés d'une certaine distance entre deux plans cristallographiques (ou distance interréticulaire). Lors de l'irradiation du matériau cristallin, les rayons X sont diffractés suivant un angle lié aux distances interréticulaires. Cette relation est la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

avec  $d$  = distance interréticulaire ;  $\theta$  = angle d'incidence des rayons X ;  $n$  = ordre de réflexion ;  $\lambda$  = longueur d'onde des rayons X.

Lors du balayage angulaire de la surface de l'échantillon, la collecte des rayons X diffractés permet de définir un diagramme de diffraction de l'intensité des rayons X en fonction de l'angle  $2\theta$  (figure 2.11). A partir de la loi de Bragg, les distances interréticulaires peuvent être calculées et ainsi il est possible de déterminer la structure cristalline de l'échantillon analysé.



**Figure 2.11** : Spectre DRX obtenu pour un mélange de trois phases carbonatées : calcite, aragonite, magnésite. Les flèches indiquent quelques pics de chaque phase (noir pour la calcite, vert pour l'aragonite et bleu pour la magnésite).

### 2.3.2. Tests de limite de détection

De même que pour la spectroscopie RAMAN, des tests de limite de détection ont été réalisés pour les phases carbonatées. Différentes proportions d'aragonite et de magnésite ont été mélangées à de la calcite (tableau 2.4). Le poids total d'échantillon analysé est de 300 mg au lieu des 1 g préconisé pour les analyses en DRX. Ce faible poids a été choisi pour correspondre au mieux aux poids des échantillons des expériences obtenus lors de nos expériences.

**Tableau 2.4** : Récapitulatif des résultats obtenus pour différents mélanges de calcite, aragonite et magnésite et détermination des limites de détection en DRX.

Nom	% calcite	% aragonite	% magnésite	phases détectées
<b>DA1</b>	99	1		Calcite
<b>DA2</b>	98	2		Calcite, aragonite
<b>DA3</b>	97	3		Calcite, aragonite
<b>DA4</b>	96	4		Calcite, aragonite
<b>DA5</b>	95	5		Calcite
<b>DA6</b>	90	10		Calcite, aragonite
<b>DAM1</b>	98	1	1	Calcite, aragonite
<b>DAM2</b>	49	49	2	Calcite, aragonite, magnésite
<b>DAM3</b>	96	2	2	Calcite, aragonite, magnésite
<b>DAM4</b>	88	10	2	Calcite, aragonite, magnésite
<b>DAM5</b>	73	25	2	Calcite, aragonite, magnésite
<b>DAM6</b>	80	10	10	Calcite, aragonite, magnésite
<b>DAM7</b>	65	25	10	Calcite, aragonite, magnésite

Les résultats montrent qu'une proportion de 1 à 2% de la phase mineure (aragonite ou magnésite) est suffisante pour que cette phase soit détectée par DRX (Tableau 2.4).

A partir des diffractogrammes, les proportions des phases ont pu être déterminées à l'aide de la méthode dite RIR (rapport d'intensité de référence). Cette technique utilise un étalon interne (ex. le corindon). Un échantillon de phase pure est mélangé avec 50% de corindon et est mesuré. Un rapport d'intensité est alors établi entre le plus grand pic de la phase et le plus grand pic de corindon ( $I/I_{\text{cor}}$ ). Ce rapport constitue le coefficient d'étalonnage de référence. En supposant que la somme des concentrations de différentes phases d'un échantillon est de 100%, on peut mesurer cet échantillon sans ajouter de corindon. A partir des coefficients d'étalonnage, les proportions de chaque phase peuvent être déterminées. L'erreur associée à cette technique est de 5%.

L'utilisation de la DRX a permis de s'assurer de la présence des différentes phases au sein de l'échantillon. Cependant, une des limites a été la quantité d'échantillon utilisée pour les analyses. Même si, l'utilisation d'environ 300 mg a permis d'avoir une meilleure représentativité de l'échantillon, cette quantité est trop faible pour obtenir de bonnes précisions. De ce fait, la détermination des différentes proportions dans nos échantillons est accompagnée de barres d'erreurs d'environ 5%.



### **3. Techniques d'analyses in situ des rapports Mg/Ca.**

Suite à la caractérisation des différentes phases précipitées, il a été nécessaire de déterminer les compositions chimiques (Mg et Ca) au sein des calcites. Deux techniques sont possibles pour réaliser des mesures in situ : la microsonde électronique et la microsonde ionique. Les résultats sont comparés aux rapports Mg/Ca mesuré sur un aliquote d'échantillon pour estimer l'influence des différentes phases minéralogiques sur le bilan du Mg et le fractionnement isotopique du Mg.

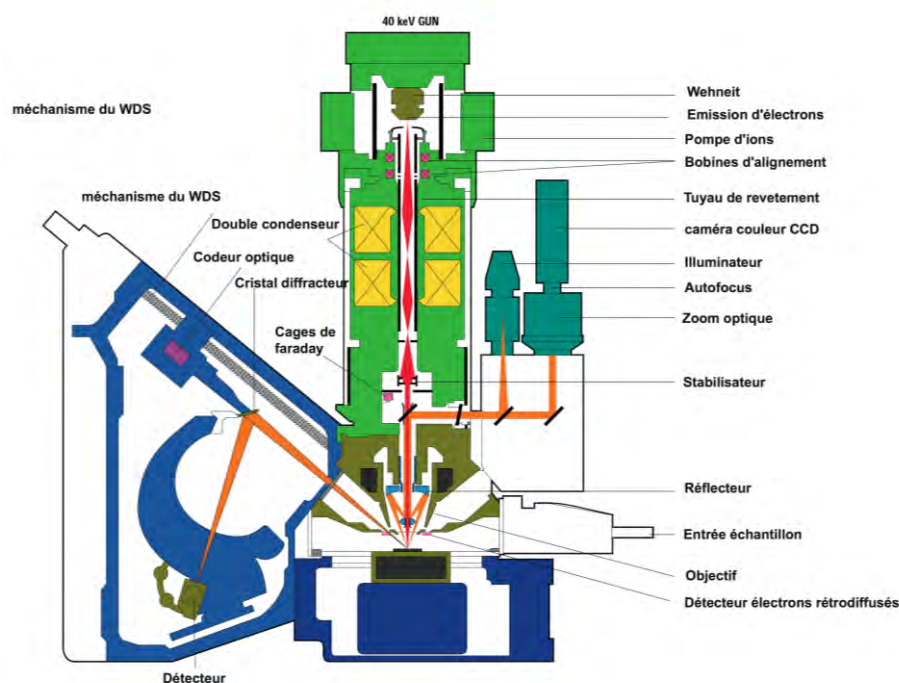
Les échantillons se présentent sous la forme d'une poudre fine contenant des cristaux allant de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. Pour réaliser les mesures à la fois pour la microsonde électronique et ionique, les échantillons comme les standards ont été placés dans des bagues métalliques. Ils sont recouverts de résine epoxy puis placés dans une étuve pendant minimum 2h. La surface est par la suite polie. Cette étape est délicate au vue de la taille des échantillons. En effet, lors du polissage, les grains de petits taille peuvent être éliminés, d'où la nécessité de réaliser un polissage "léger". Le polissage est réalisé à l'aide de disques abrasifs au carbure de silicium de granulométrie de 1200 grains/cm<sup>2</sup> puis de 2400 grains/cm<sup>2</sup>. Cette phase de polissage est finalisée sur des disques imprégnés de pâte diamantée de granulométrie 3 µm puis 1 µm. Pour les analyses des concentrations en Mg et Ca, les bagues sont soit carbonées (sonde électronique, MEB), soit dorées (microsonde ionique).

#### **3.1. Microsonde électronique**

##### **3.1.1. Principe de fonctionnement**

La microsonde électronique ou microsonde de Castaing est une méthode non destructive qui permet des analyses quantitatives ponctuelles. La technique consiste à mesurer l'intensité de rayonnements X émis par un échantillon suite à un bombardement d'électrons. Le bombardement à la surface de l'échantillon entraîne une excitation des atomes de celui-ci. Lors de la désexcitation, une émission de photon X a lieu dont la longueur d'ondes est caractéristique de l'atome. La comparaison des résultats avec des spectres d'émissions de standards permet des analyses quantitatives.

La microsonde électronique est constituée de différentes parties : un canon à électrons, une colonne électronique, un dispositif interne de balayage du faisceau électronique, des détecteurs pour le rayonnement X (figure 2.12).



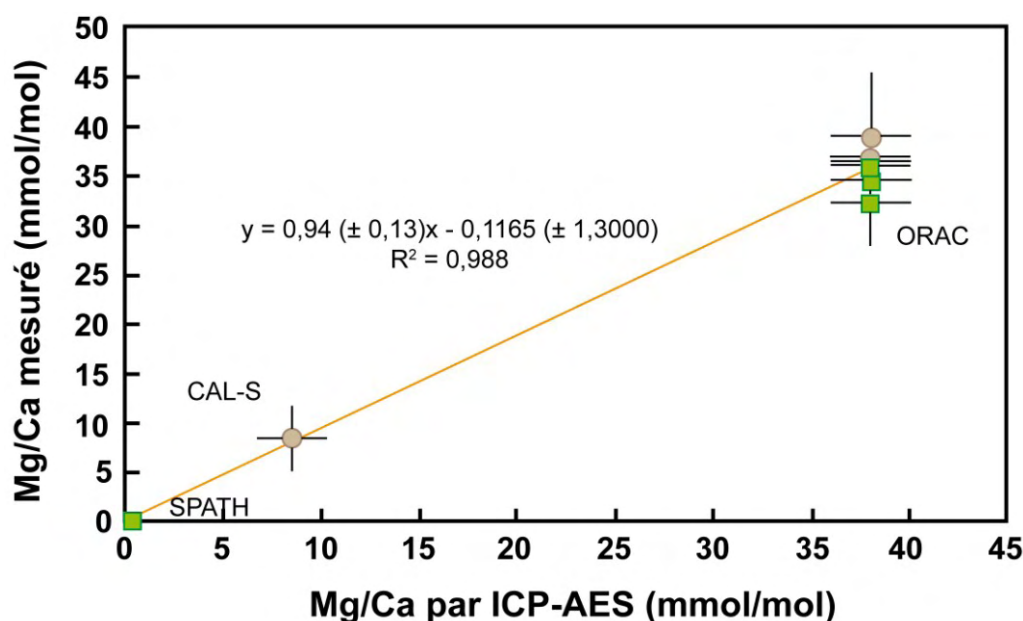
**Figure 2.12** : Schéma d'une microsonde électronique CAMECA SX-100 (<http://www.icmpe.cnrs.fr/spip.php?article148>).

### 3.1.2. Analyse des rapports Mg/Ca

Deux microsondes électroniques ont été utilisées dans le cadre de cette étude. La première est la sonde CAMECA SX-100 appartenant au service commun de microscopie électronique et de microanalyses X de l'université Henri Poincaré (Nancy). La seconde est une sonde CAMECA SX-50 au centre de microanalyse Camparis de Jussieu (Paris VI).

La tension d'accélération du faisceau d'électrons est de 15 kV. L'intensité du faisceau diffère entre les deux microsondes. Elle est de 10 nA pour la SX-50 et de 6 nA pour la SX-100. Deux calcites naturelles et un calcaire ayant différents rapports Mg/Ca ont été mesurés comme standards internes pour calibrer nos mesures. Il s'agit de SPATH, CAL-S (calcaire) et ORAC, ayant des rapports Mg/Ca de  $0,37 \pm 0,04$ ,  $8,50 \pm 1,75$  et  $38,07 \pm 2,05$  mmol/mol respectivement. Lorsqu'on compare les valeurs Mg/Ca mesurées au cours de différentes sessions d'analyses des trois matériaux de référence en fonction de leurs rapports Mg/Ca réels, les points définissent une droite de pente 1:1 dans la barre d'erreur (tableau 2.5, figure 2.13).

On peut en conclure une absence de fractionnement au cours de l'analyse élémentaire du Mg et du Ca dans des carbonates par microsonde électronique.



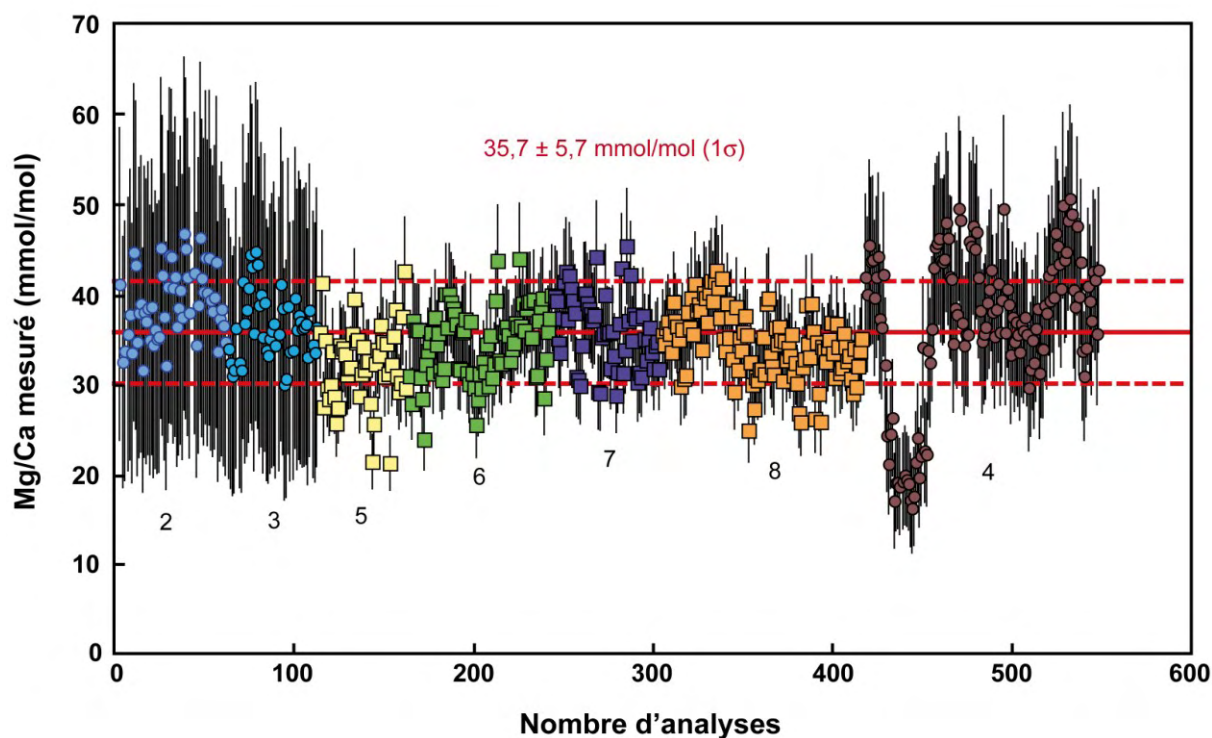
**Figure 2.13 :** Mg/Ca mesuré par microsonde électronique versus Mg/Ca mesuré par ICP-AES pour trois standards (deux calcites, SPATH et ORAC et un calcaire, CAL-S) pour les diverses séances de sonde électronique. Les carrés représentent les mesures réalisées sur la sonde électronique X50 et les ronds, celles réalisées sur la X100.

**Tableau 2.5 :** Mesure des Mg/Ca des trois standards en fonction au cours des différentes sessions d'analyse.

Appareil	Session	Mg/Ca mmol/mol	1 $\sigma$	
<b>ORAC</b>	X100	2	39,0	3,9
		3	36,5	3,7
		4	36,8	8,6
<b>X50</b>		5	32,2	4,3
		6	34,6	3,9
		7	36,0	4,9
		8	34,5	3,8
<b>SPATH</b>	X50	7	0,3	0,3
		8	0,3	0,1
<b>CAL-S</b>		1	8,4	3,3

La limite de détection se situe autour d'une valeur moyenne de 700 ppm de Mg. Du fait de cette limite de détection, les rapports Mg/Ca des calcites faiblement magnésiennes comme SPATH ainsi que des aragonites ne peuvent être déterminés.

La reproductibilité des mesures a été déterminée à partir de l'analyse du standard interne ORAC (figure 2.14). L'écart type est de 5,70 mmol/mol ( $1\sigma$ ).



**Figure 2.14** : Reproductibilité en Mg/Ca du standard de calcite ORAC au cours des différentes sessions d'analyses sur les microsondes X100 (carré) et X50 (cercle). La valeur moyenne obtenue est indiquée. Les chiffres correspondent aux numéros de sessions. Une zone de la calcite ORAC présente des Mg/Ca plus faibles suggérant la possible présence d'hétérogénéité au sein de cette calcite.

## 3.2. La microsonde ionique

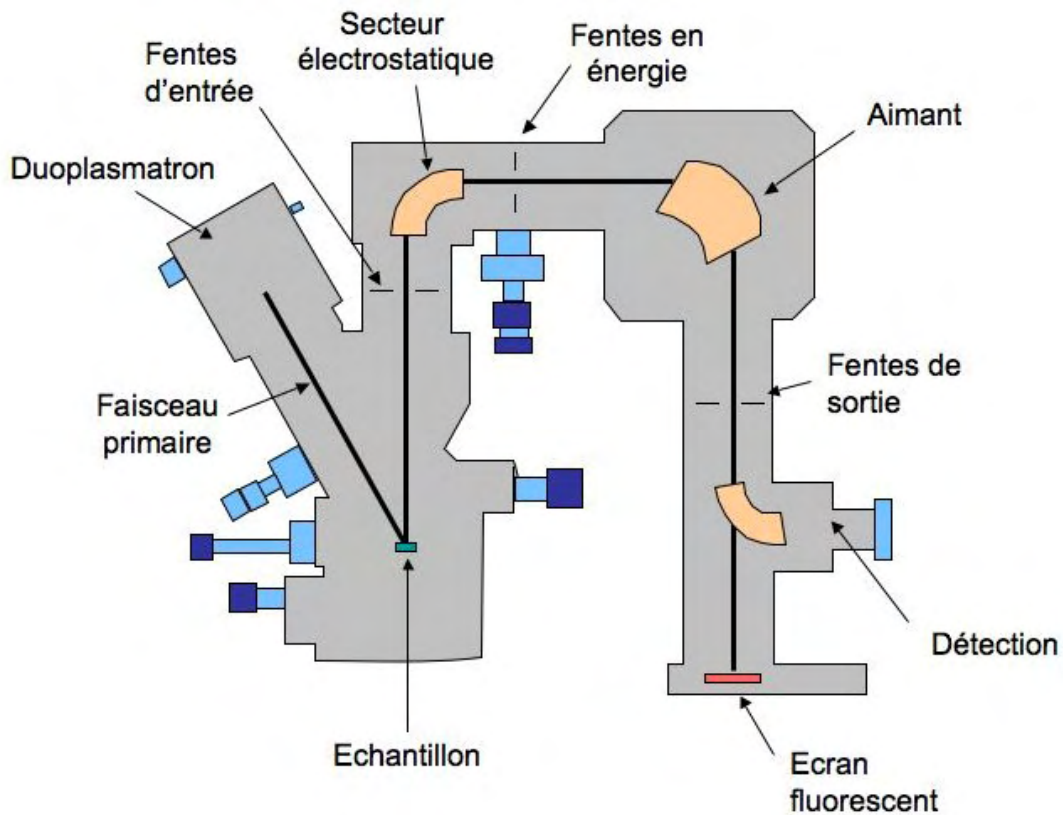
### 3.2.1. Principe de fonctionnement

L'autre technique permettant des analyses élémentaires in situ est la microsonde ionique. Le principe général de fonctionnement consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau d'ions primaires de haute énergie entraînant l'extraction d'ions secondaires au niveau de cette surface, qui sont analysés par la suite à l'aide d'un spectromètre de masse.

La microsonde ionique peut être décomposée en trois zones (figure 2.15) :

- La colonne primaire : lieu de formation et de focalisation des ions primaires.
- la colonne secondaire : lieu d'extraction puis de transfert des ions secondaires depuis la surface de l'échantillon vers le spectromètre de masse.

- c) le spectromètre de masse : zone de tri des éléments en fonction de leur énergie et de leur masse/charge.



*Figure 2.15 : Schéma de la microsonde ionique Caméca IMS 3f (d'après un document Caméca).*

Les ions primaires sont formés dans la source d'oxygène (duoplasmatron). Cette source est constituée d'une cathode en nickel, d'une électrode intermédiaire et d'une anode. Le plasma d'oxygène est formé par décharge électrique dans la cathode. Ensuite, ce plasma est confiné dans l'électrode à l'aide d'un aimant et une partie des ions sont extraits par l'anode. Les ions d'oxygène extraits sont alors accélérés et focalisés sur la surface de l'échantillon par les lentilles, déflecteurs et stigmatiseurs de la colonne primaire.

Le bombardement de l'échantillon par le faisceau primaire entraîne un déplacement des atomes de la surface lors d'un processus de collisions en cascade. Les atomes de la matrice sont alors éjectés soit sous forme de particules neutres (non analysées), soit sous forme d'ions dits secondaires. Ces ions sont ensuite accélérés au niveau de la colonne secondaire. La présence d'une optique de transfert permet de transmettre un maximum d'ions secondaires dans la fente d'entrée du spectromètre.

Le spectromètre est constitué d'un secteur électrostatique, puis d'un secteur électromagnétique. Les ions secondaires sont d'abord séparés en fonction de leur énergie par le secteur électrostatique, puis en fonction de leur rapport masse sur charge par le secteur électromagnétique.

Enfin, à la sortie du spectromètre, les ions secondaires sont comptés soit sur une cage de Faraday, soit sur un multiplicateur d'électrons suivant leur intensité.

### 3.2.2. Analyse des rapports Mg/Ca

Les mesures des rapports Mg/Ca ont été réalisées sur la microsonde ionique CAMECA IMS-3f (CRPG, Nancy) sur plusieurs grains de calcite de diverses expériences de précipitation.

Les ions  $O^-$  sont focalisés en un faisceau de 30  $\mu m$  de diamètre et l'intensité de ce faisceau est de 10 nA. Les ions  $^{24}Mg^+$  et  $^{44}Ca^+$  sont analysés en monocollection et comptés sur le multiplicateur d'électrons. Un filtrage en énergie est nécessaire pour éviter des interférences moléculaires et est de -70 eV (Hart et Cohen, 1996). Une résolution de masse de  $\approx 300$  est appliquée. Chaque mesure est précédée d'un pré-bombardement de 120 s pour nettoyer la surface de l'échantillon et pour atteindre un état d'équilibre de l'ionisation du magnésium. L'analyse consiste en la mesure de 10 cycles, chaque cycle étant constitué de la mesure du bruit de fond à une masse libre de signal (e.g. 23,8) pendant 2 s, suivie de celle des ions  $^{24}Mg^+$  (pendant 20 s) et  $^{44}Ca^+$  (pendant 4 s). Le rendement ionique (Shimizu et Hart, 1982 ; Hinton et al., 1995), déterminé sur des matériaux de référence, permet de convertir le rapport mesuré ( $^{24}Mg^+ / ^{44}Ca^+$ ) analysé en un rapport de concentration (Mg/Ca) suivant la relation :

$$Rend_{Mg} = (Mg^+ / Ca^+) / (Mg/Ca)$$

Le rendement ionique du Mg a été déterminé à partir de l'analyse de standards internes de calcite (OKA-C et BRET) et d'un calcaire (CAL-S). Les valeurs du rapport Mg/Ca sont de 4,55 mmol/mol pour OKA-C (Bice et al., 2005) et de 0,61 mmol/mol pour BRET. Dans un diagramme représentant  $^{24}Mg^+ / ^{44}Ca^+$  en fonction de Mg/Ca, la pente de la droite obtenue correspond au rendement ionique. A partir des différentes mesures des rapports sur les standards, la courbe de calibrations en Mg/Ca a donc été déterminée (figure 2.16). On obtient une pente de 0,48 ( $R^2=0,99$ ).

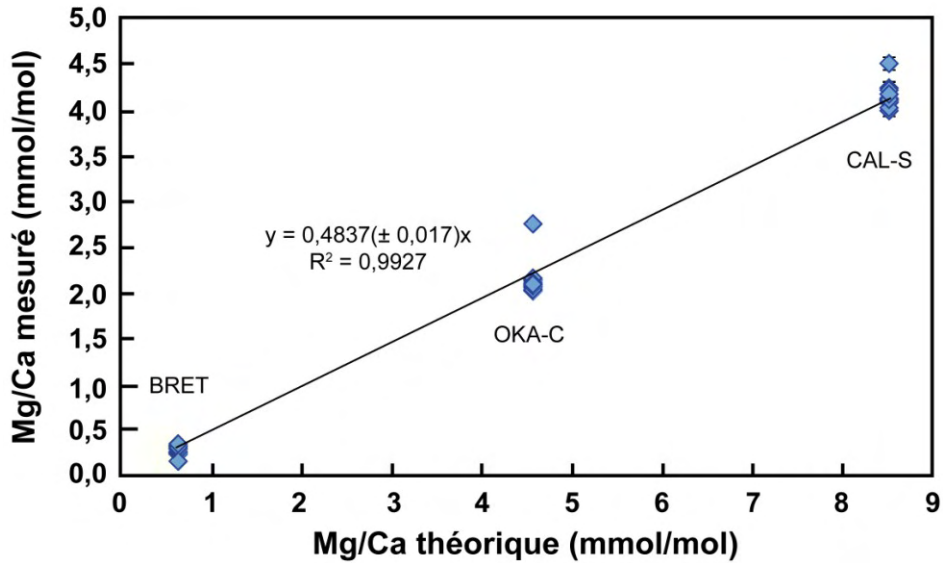


Figure 2.16 : Droite de calibration du Mg obtenue à partir de deux standards de calcite (BRET et OKA-C) et d'un calcaire (CAL-S).

L'erreur interne est inférieure à 0,02 mmol/mol pour le rapport Mg/Ca. La reproductibilité externe ( $1\sigma$ ), basée sur l'analyse répétée des standards internes, est de 0,34 mmol/mol pour OKA-C, 0,09 mmol/mol pour BRET et 0,26 mmol/mol pour CAL-S (figure 2.17). Ceci entraîne donc une erreur sur chaque mesure de l'ordre de  $\pm 7\%$ .

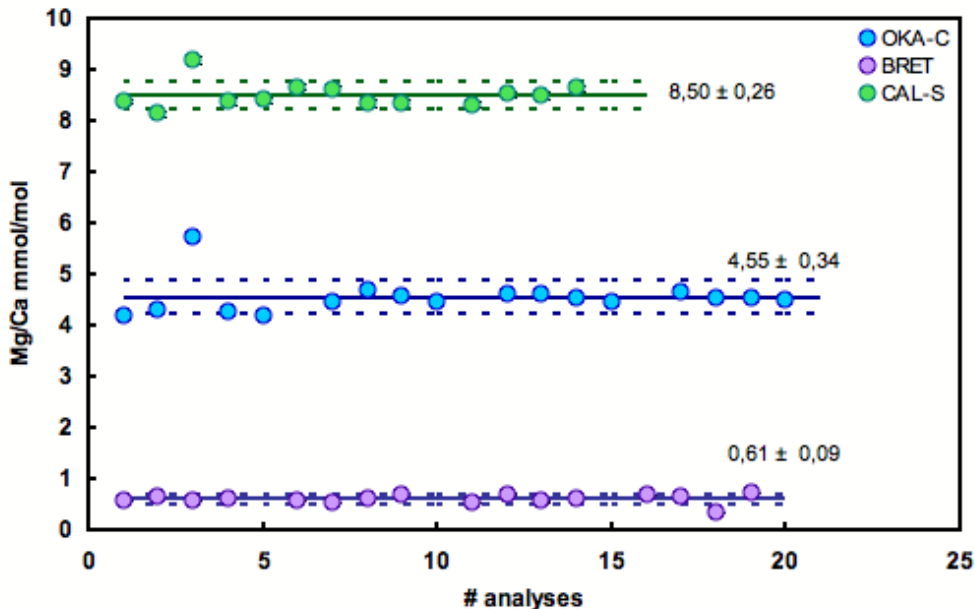
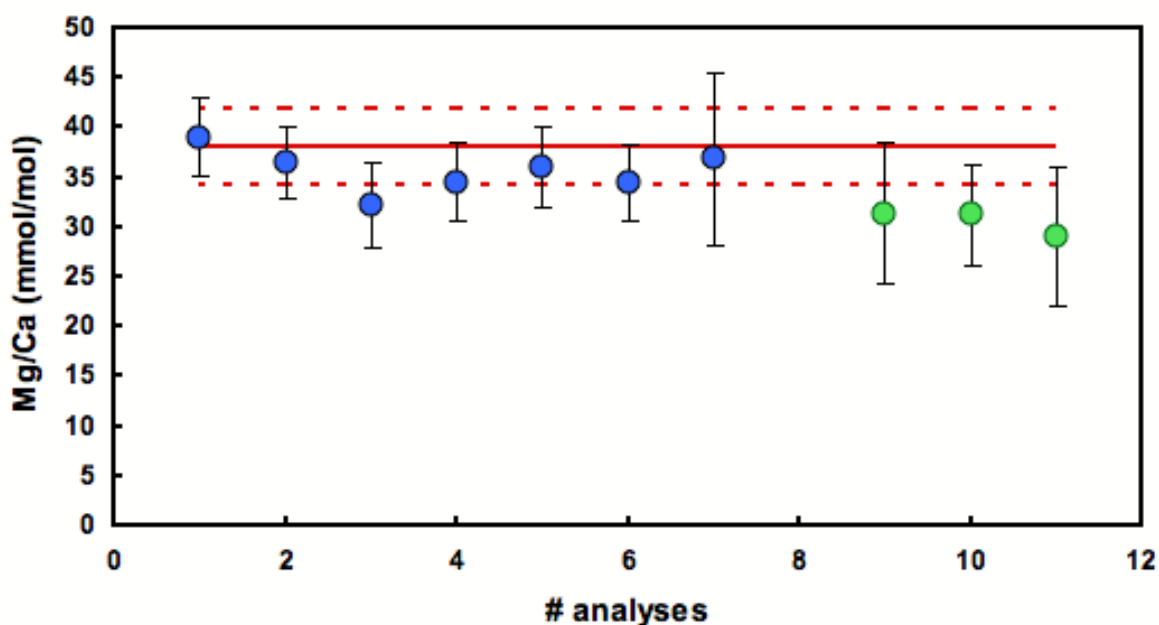


Figure 2.17 : Reproductibilité du rapport Mg/Ca ( $1\sigma$ ) dans les deux standards de calcite (BRET et OKA-C) et celui de calcaire (CAL-S). Ces valeurs sont calculés à partir du rapport  $^{24}\text{Mg}/^{44}\text{Ca}$ , des rapports des proportions des différents ions et du rendement obtenu pour chaque session d'analyse.

### 3.3. Comparaison entre les deux méthodes

Une comparaison a été réalisée entre les deux microsondes afin de choisir celle qui était la plus adaptée à l'analyse de nos échantillons.

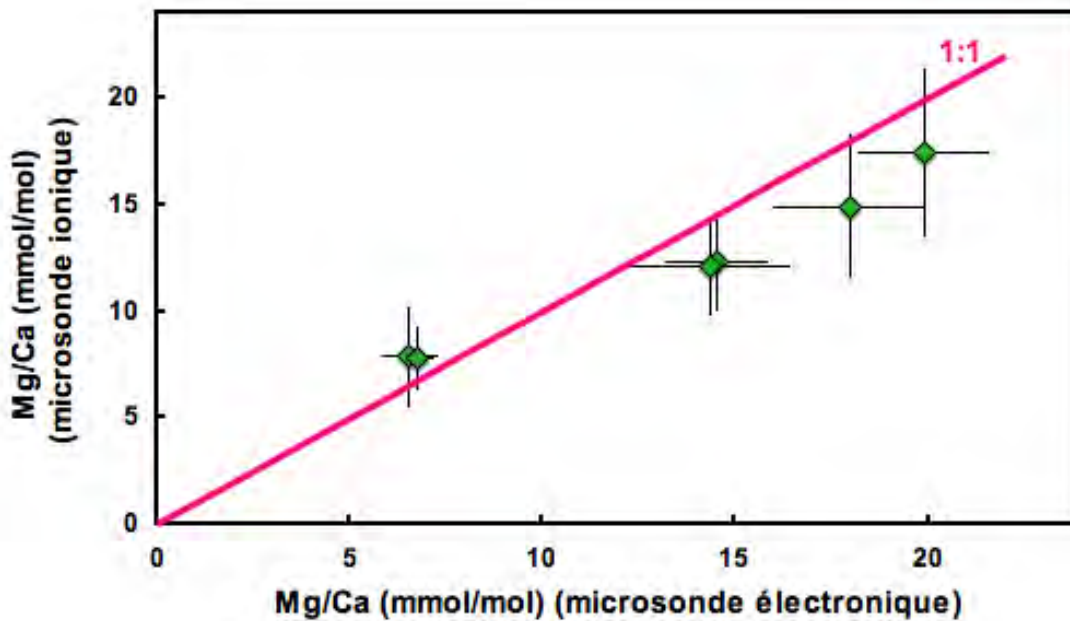
Les rapports Mg/Ca du standard ORAC ont été mesurés à l'aide des deux microsondes. Les valeurs mesurées par la microsonde 3f sont déterminées à partir des rendements des autres standards (OKA-C, BRET et CAL-S). Les valeurs moyennes du Mg/Ca de ORAC pour différents jours d'analyses sont représentées sur la figure 2.18 pour la microsonde électronique et la microsonde ionique. Elles sont comparées à la valeur mesurée par ICP-AES ( $38,07 \pm 2,05$  mmol/mol).



**Figure 2.18** : Comparaison des rapports Mg/Ca du standard ORAC obtenus à l'aide des deux microsondes (en bleu la sonde électronique, en vert la microsonde ionique 3f). La ligne rouge représente la valeur mesurée par ICP-AES ( $38,07 \pm 2,05$ ).

Des mesures ont également été effectuées sur les mêmes grains de différents échantillons à l'aide des deux techniques. La comparaison des valeurs obtenues est représentée sur la figure 2.19.





*Figure 2.19 : Comparaison des rapports Mg/Ca pour différents grains de calcite obtenus par microsonde ionique et microsonde électronique.*

Les valeurs obtenues sont similaires dans les barres d'erreurs entre les deux techniques que ce soit pour le standard ORAC ou pour les échantillons. Cependant, la microsonde électronique ne permet pas la mesure du Mg/Ca dans les carbonates à faible teneur en magnésium comme observé pour le standard calcitique faiblement magnésien SPATH, à la différence de la microsonde ionique. En effet, la limite de détection pour la 3f est de 0,18 mmol/mol pour le Mg/Ca. Elle correspond à l'ordonnée à l'origine dans un graphe Mg/Ca mesuré en fonction du Mg/Ca réel pour les échantillons. Cette limite présente un fort avantage par rapport à la microsonde électronique (limite de détection de 3,04 mmol/mol pour le Mg/Ca).

La taille du faisceau primaire constitue une autre différence entre ces deux techniques. Pour la microsonde ionique, le faisceau fait environ 30  $\mu\text{m}$  ce qui limite l'analyse aux grains de taille importante. En effet, un faisceau de taille plus petite ne permettrait pas la pulvérisation de suffisamment d'ions pour l'analyse.

Dans le cas de la microsonde électronique, la taille du faisceau est inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , permettant l'analyse de la plupart des grains.

Du fait que la taille des grains observés dans nos expériences était souvent inférieure à 30  $\mu\text{m}$  (c'est-à-dire la taille du faisceau primaire de sonde ionique), nous avons opté pour l'utilisation de la sonde électronique. Celle-ci nous a permis d'étudier à la fois la variabilité entre les différents grains et aussi celle au sein d'un même grain.

## **4. Détermination des compositions isotopiques du magnésium**

### *4.1. Séparation chimique du magnésium*

#### *4.1.1. Technique générale*

L'analyse des compositions isotopiques du magnésium par MC-ICP-MS (Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) nécessite une préparation chimique afin d'extraire le Mg du reste de la matrice. Cette étape est nécessaire afin de résoudre les effets dit de matrice lors des mesures isotopiques (Galy et al., 2001 ; Wombacher et al., 2009). Plusieurs auteurs ont développé une technique de séparation chimique (Chang et al., 2004 ; Tanimizu, 2008 ; Bolou-Bi et al., 2009 ; Wombacher et al., 2009). Le protocole utilisé ici, inspiré de Bolou-Bi et al. (2009), consiste en une séparation chimique par chromatographie ionique avec des résines échangeuses d'anions et de cations (tableau 2.6 ; tableau 2.7).

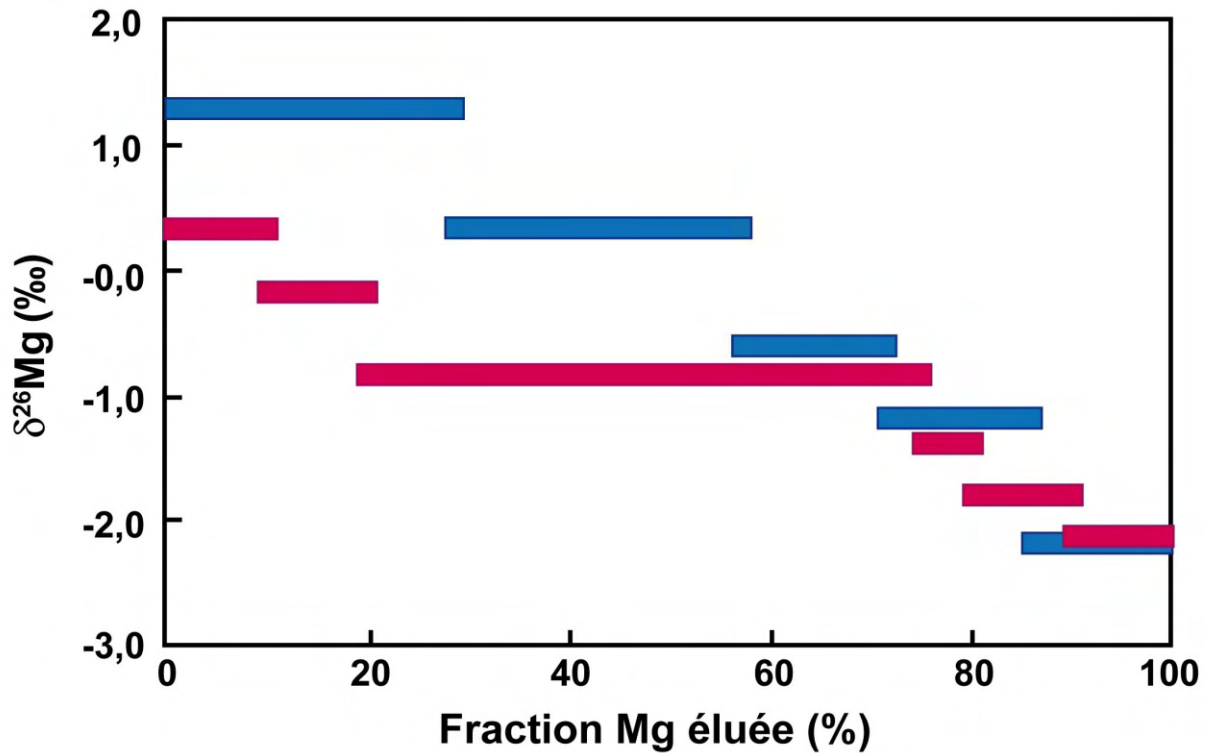
**Tableau 2.6 :** Protocole expérimental de séparation chimique du Mg par chromatographie ionique échangeuse d'ions suivant le protocole de Bolou-Bi (2009).

			Colonne Série 1	Colonne Série 2
Etape 1 (x1)	Remarques	Réactif	Volume (ml)	Volume (ml)
1		H <sub>2</sub> O Milli-Q	3	3
2		HNO <sub>3</sub> 7 mol.l <sup>-1</sup>	3	3
3	Lavage de la résine	H <sub>2</sub> O Milli-Q	3	3
4		HCl 6 mol.l <sup>-1</sup>	30	30
5		H <sub>2</sub> O Milli-Q	5	5
6	Conditionnement	HCl 0,5 mol.l <sup>-1</sup>	10	10
7	charge de l'échantillon	<i>échantillon dans HCl 0,5 mol.l<sup>-1</sup></i>	1	1
8		HCl 0,5 mol.l <sup>-1</sup>	0,5	0,5
9		HCl 0,5 mol.l <sup>-1</sup>	24	24
10		HCl 0,5 mol.l <sup>-1</sup>	25	25
11		HCl 1 mol.l <sup>-1</sup>	16	17,5
12	Récupération de la fraction Mg	HCl 1 mol.l <sup>-1</sup>	10	15,5
			Colonne Série 1	Colonne Série 2
Etape 2 (x2)	Remarques	Réactif	Volume (ml)	Volume (ml)
1		H <sub>2</sub> O Milli-Q	3	3
2	Lavage de la résine	HCl 6 mol.l <sup>-1</sup>	30	30
3		H <sub>2</sub> O Milli-Q	5	5
4	Conditionnement	HCl 1 mol.l <sup>-1</sup>	8	8
5	charge de l'échantillon	<i>échantillon dans HCl 1 mol.l<sup>-1</sup></i>	0,5	0,5
6		HCl 1 mol.l <sup>-1</sup>	0,5	0,5
7		HCl 1 mol.l <sup>-1</sup>	7,5	7,5
8		HCl 1 mol.l <sup>-1</sup>	13	13
9		HCl 2 mol.l <sup>-1</sup>	1	1
10	Récupération de la fraction Mg	HCl 2 mol.l <sup>-1</sup>	5	5,5

Cette technique de séparation chimique utilise la résine cationique AG50W-X12. Un volume de ~2,4 ml de cette résine, préalablement lavée à l'eau ultrapure, est placé dans une colonne en Téflon<sup>®</sup> (6 mm de diamètre et 84 mm de hauteur). La capacité totale de chaque colonne est de 6,6 milliéquivalents (meq = mmol/valence) et la capacité effective de la résine est d'environ 0,5 meq, limitant la quantité d'échantillons introduite par colonne. Une quantité de 50 µg de Mg par échantillon est donc chargée par colonne.

Afin de charger l'échantillon sur les colonnes, il est nécessaire de le mettre sous forme de solution pour réaliser la séparation chimique. Nos échantillons de carbonates se présentent sous forme de poudre. Chaque échantillon est d'abord dissous dans de l'HNO<sub>3</sub> 7N, puis placé aux ultrasons pendant 10 min et mis à évaporer pendant la nuit. Après la reprise de l'échantillon dans de l'HCl, trois passages sur colonne cationique sont nécessaires pour une bonne séparation du Mg du reste de la matrice (série 1, tableau 2.5). Au début de cette thèse, seulement huit colonnes étaient disponibles pour la séparation du magnésium. Dix nouvelles colonnes ont été préparées, identiques aux précédentes, (mais avec un lot de résine différente), afin de traiter plus d'échantillons par session. Ces nouvelles colonnes ne présentent pas exactement les mêmes volumes d'élution que les anciennes (série 2, tableau 2.5).

Lors de l'élution du magnésium, il est nécessaire d'obtenir un rendement de ~ 100%. En effet, il a été démontré qu'un fractionnement isotopique du magnésium peut avoir lieu au cours de l'élution du Mg (Chang et al., 2003 ; Teng et al., 2007), la résine retenant préférentiellement les isotopes légers (figure 2.20). Le rendement déterminé pour cette procédure est de  $100 \pm 8 \%$  (Bolou-Bi et al., 2010).



**Figure 2.20** : Exemples de fractionnement isotopique du magnésium lors de son élution au cours de la séparation chimique par chromatographie ionique (résine cationique) (d'après Chang et al., 2003 et Teng et al., 2007). En bleu sont représentés les résultats de Teng et al. (2007) et en rose les résultats de Chang et al. (2003).

L'ensemble de la séparation est contrôlé à chaque session de chimie par le passage d'un standard interne (MCS) avec un rapport Mg/Ca de 0,01 mol/mol. Ce rapport a été défini pour être représentatif de nos échantillons. Cette solution a été réalisée à partir d'une solution pure de Mg (PMS) dont la composition isotopique a aussi été déterminée sans passage en chimie.

Pour les échantillons de brachiopodes, la présence de métaux de transition comme le fer ou le zinc entraîne une étape supplémentaire de chimie pour ôter ces éléments. Une colonne anionique (AGMP-1M) est utilisée avant les colonnes cationiques suivant la procédure décrite dans le tableau 2.7.

**Tableau 2.7** : Protocole expérimental de séparation chimique des métaux de transitions par chromatographie ionique (Bolou Bi et al., 2009).

Etape 1	Remarques	Réactif	Colonne
			Volume (ml)
1		H <sub>2</sub> O Milli-Q	1 réservoir
2		HNO <sub>3</sub> 0,5 mol.l <sup>-1</sup>	1 réservoir
3		H <sub>2</sub> O Milli-Q	1 réservoir
4		HNO <sub>3</sub> 0,5 mol.l <sup>-1</sup>	1 réservoir
5	Lavage de la résine	H <sub>2</sub> O Milli-Q	1 réservoir
6		HNO <sub>3</sub> 0,5 mol.l <sup>-1</sup>	1 réservoir
7		H <sub>2</sub> O Milli-Q	1 réservoir
8		HNO <sub>3</sub> 0,5 mol.l <sup>-1</sup>	1 réservoir
9		H <sub>2</sub> O Milli-Q	1 réservoir
10	Conditionnement	HCl 7 mol.l <sup>-1</sup>	1 réservoir
11	<b>charge de l'échantillon et Récupération</b>	<b>échantillon dans HCl 7 mol.l<sup>-1</sup></b>	<b>1</b>
12	<b>Récupération de l'échantillon</b>	<b>HCl 7 mol.l<sup>-1</sup></b>	<b>0,5</b>
14	<b>Récupération de la fraction Mg</b>	<b>HCl 7 mol.l<sup>-1</sup></b>	<b>6</b>

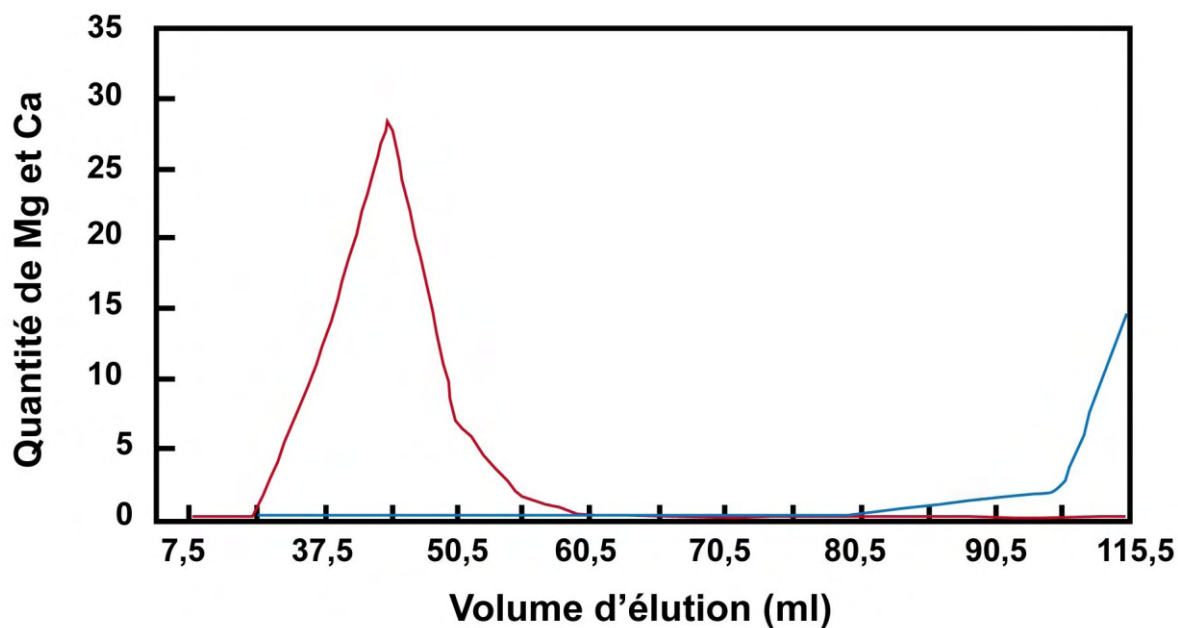
#### 4.1.2. Développement de la chimie séparative pour les carbonates faiblement magnésiens.

Les colonnes et la procédure décrite précédemment ne permettent pas la séparation du Mg dans le cas de carbonates faiblement magnésiens (typiquement < 2000 ppm de Mg). Il a donc été nécessaire de développer des colonnes de résine possédant une plus grande capacité d'échanges. La même résine cationique a été utilisée pour la réalisation de ces colonnes, mais la hauteur de la résine est de 7,5 cm pour un diamètre de 1,6 cm. La capacité totale de ces nouvelles colonnes est de 31,8 meq (soit une capacité effective d'environ 3 meq). Le procédé de séparation du Mg est différent de celui décrit précédemment mais nécessite tout de même trois passages (tableau 2.8) pour complètement séparer le Ca du Mg.

**Tableau 2.8:** Procédure de séparation chimique du Mg dans le cadre des colonnes à plus grande capacité.

Etape 1 (x3)	Remarques	Réactif	Colonne Série 3
			Volume (ml)
1		H <sub>2</sub> O Milli-Q	1 réservoir (~16 ml)
2		HNO <sub>3</sub> 7 mol.l <sup>-1</sup>	1 réservoir (~16 ml)
3		H <sub>2</sub> O Milli-Q	1 réservoir (~16 ml)
4	Lavage de la résine	HCl 6 mol.l <sup>-1</sup>	1 réservoir (~16 ml)
5		HCl 6 mol.l <sup>-1</sup>	1 réservoir (~16 ml)
6		HCl 6 mol.l <sup>-1</sup>	1 réservoir (~16 ml)
7		H <sub>2</sub> O Milli-Q	5
8	Conditionnement	HCl 2 mol.l <sup>-1</sup>	1 réservoir (~16 ml)
9	charge de l'échantillon	Echantillon dans HCl 2 mol.l <sup>-1</sup>	6
10		HCl 2 mol.l <sup>-1</sup>	1,5
11		HCl 2 mol.l <sup>-1</sup>	15
12	<b>Récupération de la fraction Mg</b>	<b>HCl 2 mol.l<sup>-1</sup></b>	<b>16</b>
13	<b>Récupération de la fraction Mg</b>	<b>HCl 2 mol.l<sup>-1</sup></b>	<b>16</b>
14	<b>Récupération de la fraction Mg</b>	<b>HCl 2 mol.l<sup>-1</sup></b>	<b>16</b>

Cette procédure a été calibrée en traitant une solution de Mg et de Ca avec un rapport Mg/Ca de 2,5 µg/mg. La quantité éluée de Ca et de Mg a été suivie en fonction du volume d'élution (figure 2.21). Ainsi, avec cette procédure, le magnésium est bien séparé du calcium et un rendement de 99,4 ± 8 % est obtenu, similaire à la valeur obtenue par Bolou Bi et al. (2010).



*Figure 2.21* : Evolution de la quantité de Mg (en  $\mu\text{g}$  ; courbe rouge) et Ca (en mg ; courbe bleue) éluée en fonction du volume d'éluion.

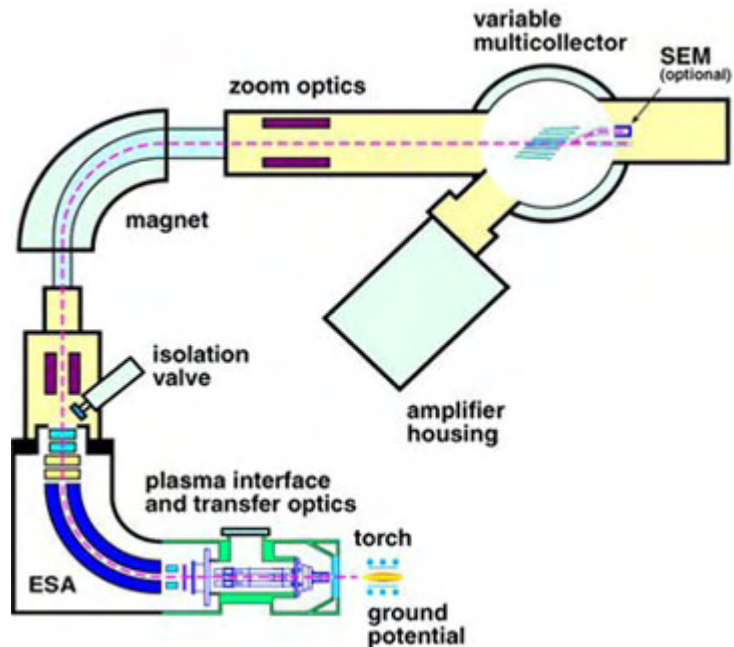
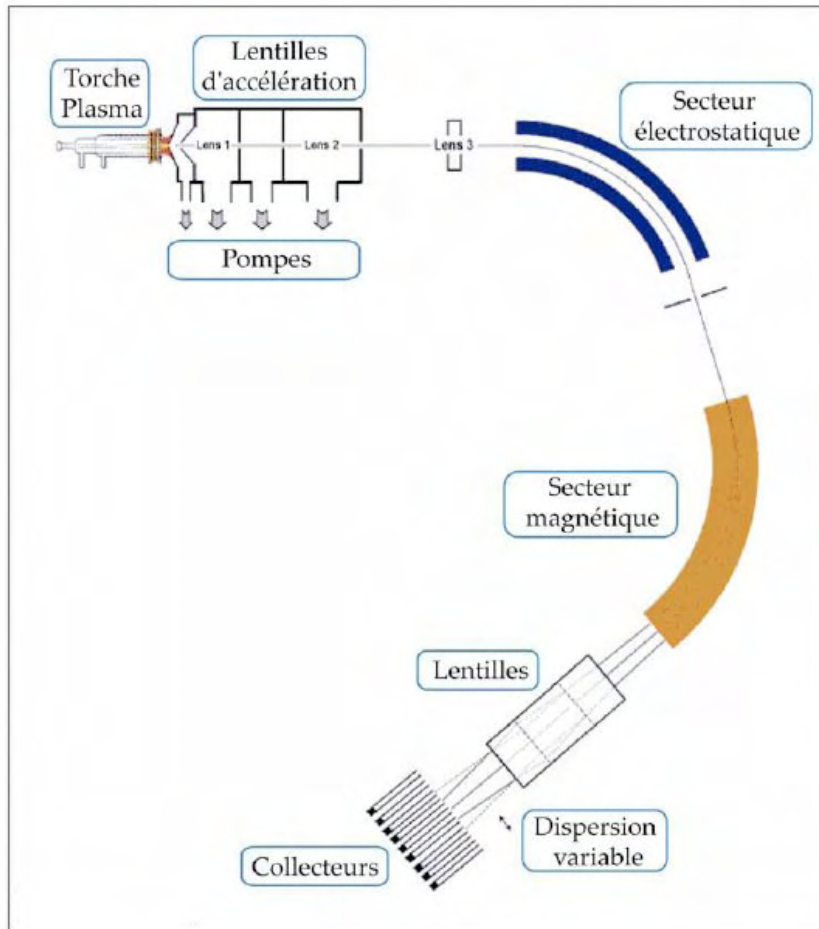
Cette procédure a été validée en comparant les compositions isotopiques obtenues pour la solution mère de Mg pur (PMS) et une solution de Ca et Mg mélangée (MCS), faite à partir de cette solution mère (PMS, voir figure 2.28).

## 4.2. Mesures isotopiques par MC-ICP-MS

### 4.2.1. Principe général de fonctionnement

Les spectromètres utilisés dans le cadre de cette étude sont le Nu Plasma 500 (Nu instruments) à l'ENS à Lyon et le Neptune *Plus* (Thermo) au CRPG à Nancy. Ces MC-ICP-MS sont composés de 4 parties : un système d'introduction de l'échantillon, une source plasma, un analyseur composé d'un champ électrostatique, suivi d'un champ magnétique et d'une série de collecteurs (figure 2.22).





**Figure 2.22** : Schéma simplifié des spectromètres de masse utilisés (Bolou Bi, 2009 ; <http://www.textronica.com/msline/neptun.htm>).

L'introduction des échantillons se fait par aspiration de la solution à l'aide d'un passeur automatique ASX-100 (Cetac Technologie). L'échantillon est aspiré vers un

nébulisateur qui transforme la solution en aérosol. Dans le cas du Nu 500, l'échantillon est introduit dans un système de désolvatation (DSN-100). Ce système (plasma "sec") permet d'augmenter la sensibilité du signal et de réduire les effets d'interférences d'autres éléments. Dans le cas du Neptune *Plus*, le système d'introduction est une double chambre cyclonique, qui contrôle la taille des gouttelettes de solution introduites dans le plasma (plasma "humide"). Ainsi, les concentrations en Mg des solutions analysées sont comprises entre 100 et 150 ppb, à la différence du Nu 500 qui nécessitait des concentrations entre 200 et 400 ppb.

Par la suite, les atomes sont transportés jusqu'au plasma d'argon où ils sont ionisés à une température de 7000 °C. Le plasma est un gaz ionisé, macroscopiquement neutre. Il est produit en utilisant un champ électrique de haute fréquence, induit par un générateur électrique à courant alternatif. Les atomes de l'échantillon entrent en collision avec les ions d'argon provoquant ainsi leur ionisation. Par la suite, ces ions sont accélérés et focalisés à travers une série de cônes avant d'atteindre la fente d'entrée de l'analyseur. Dans le cas du Neptune *Plus*, la présence d'une "Jet Interface" permet d'augmenter la sensibilité. En effet, la forme des cônes d'extraction ainsi que le vide important maintenu au niveau de la chambre d'expansion permettent cette amélioration.

Une double focalisation permet de réduire la dispersion énergétique des ions à la sortie du plasma. La présence d'un champ électrostatique avant le champ magnétique permet de corriger la dispersion en énergie des ions et d'optimiser la trajectoire des ions jusqu'aux collecteurs. Le passage entre les deux champs n'est possible que pour les ions ayant la bonne énergie. Le secteur magnétique sépare les ions en fonction de leur rapport masse/charge (m/q). Les ions, avant leur entrée dans le champ magnétique, possèdent des énergies cinétiques telle que:

$$E_c = \frac{1}{2}mv_0^2$$

avec m la masse et v la vitesse de la particule. Dans le champ magnétique, la particule chargée est soumise à une force définie par l'équation :

$$F = qVB$$

où q est la charge de la particule, V la tension d'accélération et B le champ magnétique. L'ion suivra une trajectoire circulaire de rayon r si la force centripète ( $mv^2/r$ ) est égale à F :

$$Br = \frac{m}{q}v_0$$

On peut alors déduire des équations précédentes la relation :

$$\frac{m}{q} = \frac{(Br)^2}{2V}$$

Ainsi si B, V et q sont constants, la séparation des ions est permise par des trajectoires ayant des rayons proportionnels à la masse de ces ions.

Les collecteurs sont des cages de Faraday, où a lieu l'analyse simultanée de plusieurs isotopes. Dans le cas du Nu plasma, les collecteurs sont fixes. L'ajustement de quadrupôle de focalisation ("zoom lens") permet d'orienter les trajectoires de chaque ion au centre des collecteurs et d'optimiser la forme des pics. Dans le cas du Neptune *Plus*, les collecteurs sont mobiles permettant leur ajustement par rapport aux trajectoires des ions.

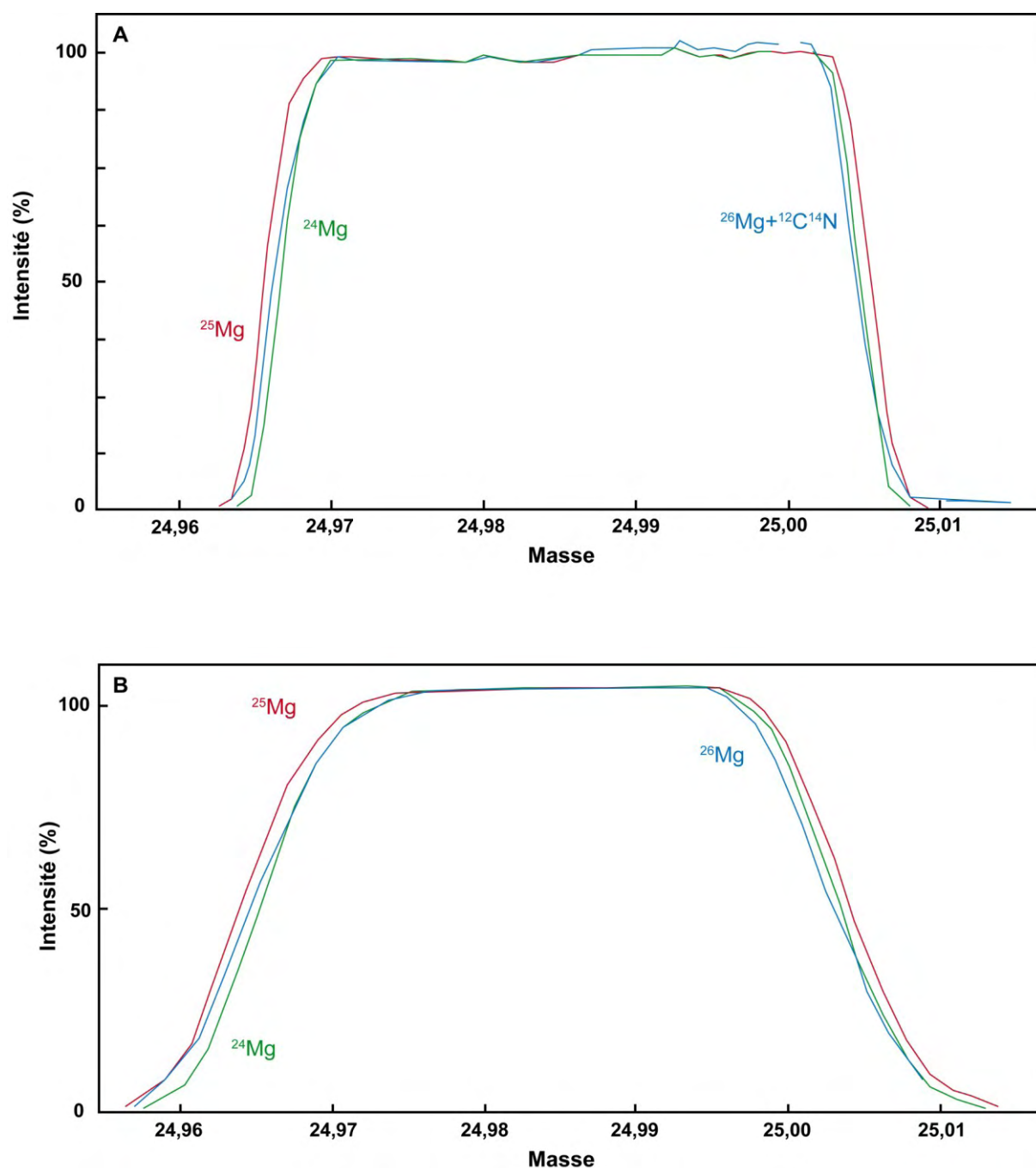
#### 4.2.2. Analyses isotopiques du magnésium.

Deux paramètres à contrôler précisément pour la mesure de la composition isotopique d'un échantillon sont le fractionnement instrumental et les interférences isobariques.

La résolution de masse correspond à la capacité à distinguer des pics de masses différentes. Elle est calculée à partir des spectres de masse. La résolution doit être suffisante pour bien séparer les pics lors de la mesure des compositions isotopiques (Tableau 2.9). En effet, les pics peuvent être déformés à cause d'éléments interférents sur la masse à analyser (figure 2.23). La pré-purification du Mg, l'utilisation d'un plasma "humide" et l'optimisation des conditions de mesures permettent de s'affranchir de ces interférences sur les masses 24, 25 et 26 en travaillant à basse résolution (~ 400)

**Tableau 2.9** : Interférences potentielles sur les isotopes du Mg et la résolution de masse nécessaire associée pour les résoudre.

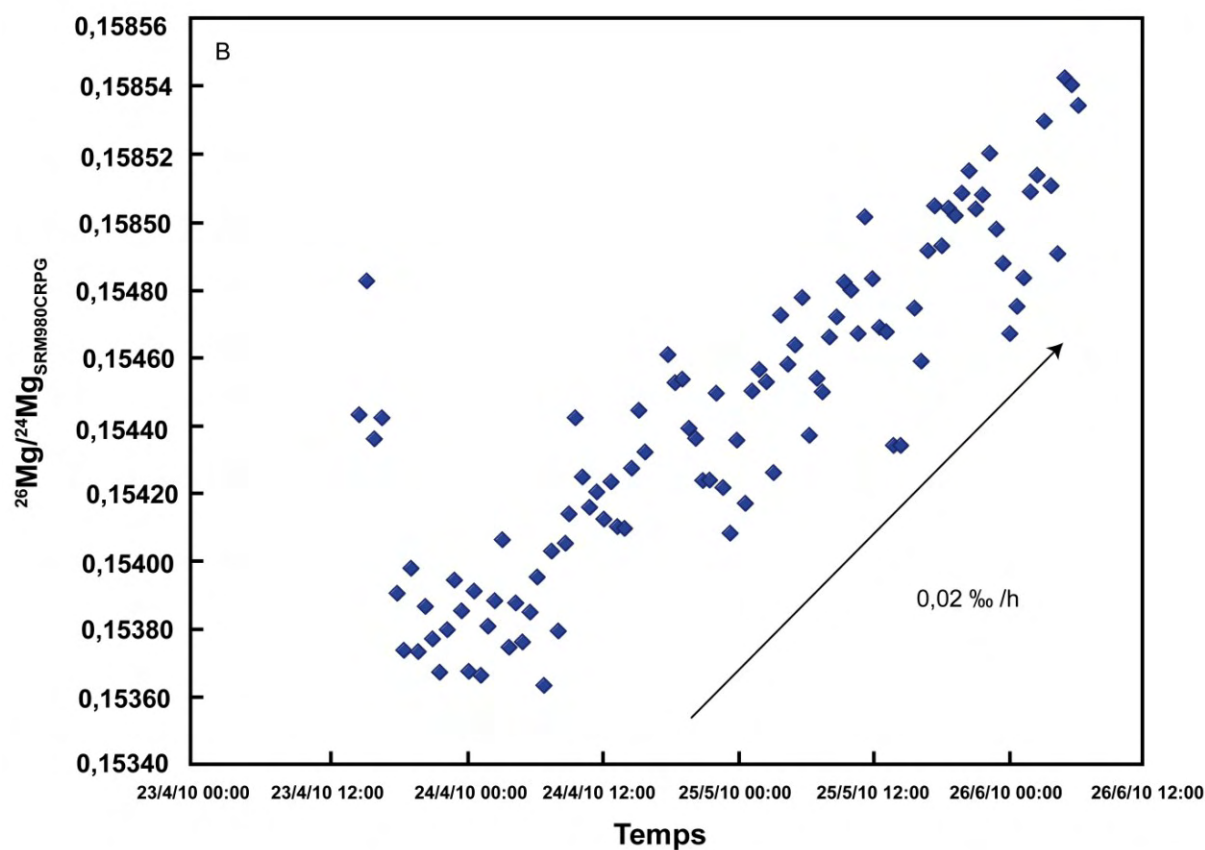
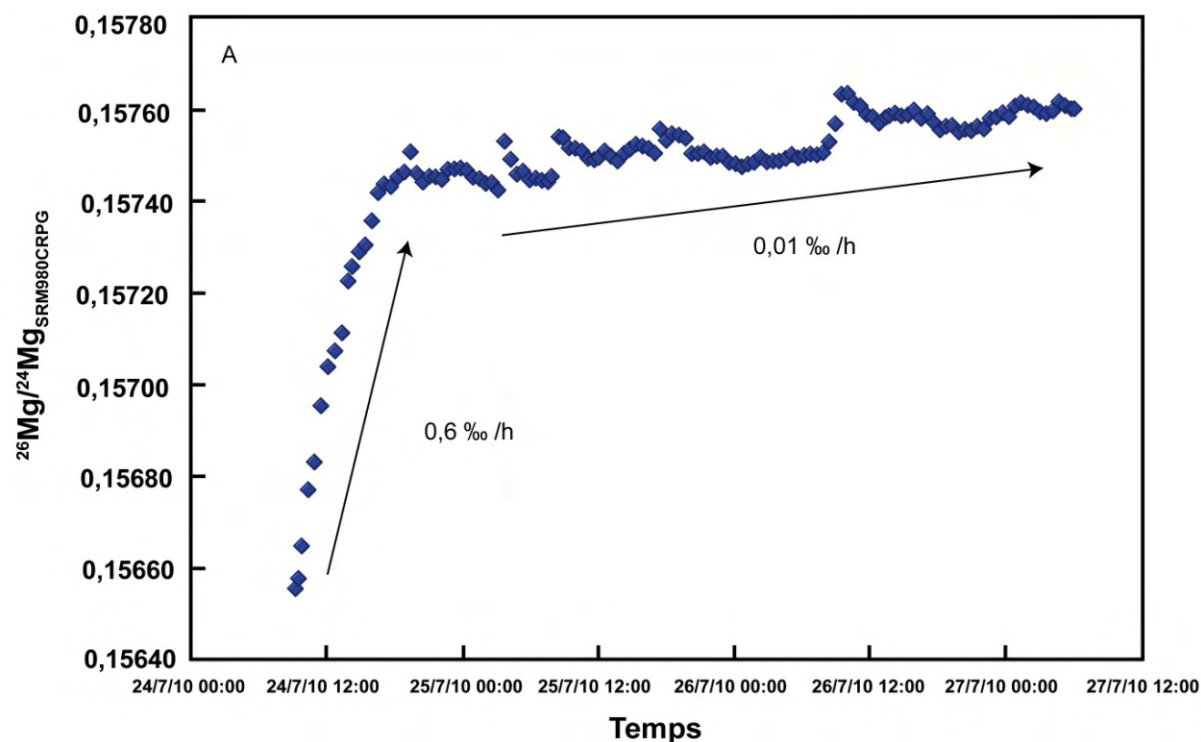
Isotopes	Interférence	Résolution de Masse
<sup>24</sup> Mg	<sup>48</sup> Ca <sup>2+</sup>	2731
	<sup>23</sup> NaH <sup>+</sup>	1910
	<sup>12</sup> C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1600
<sup>25</sup> Mg	<sup>24</sup> MgH <sup>+</sup>	3559
	<sup>12</sup> C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	1100
	<sup>12</sup> C <sup>13</sup> C <sup>+</sup>	1400
<sup>26</sup> Mg	<sup>25</sup> MgH <sup>+</sup>	2347
	<sup>12</sup> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	800
	<sup>12</sup> C <sup>14</sup> N <sup>+</sup>	1300



**Figure 2.23** : A. Exemple d'effet des interférences sur la forme du pic du  $^{26}\text{Mg}$  dans le cas de l'utilisation de l'Aridus (système de désolvation, plasma sec), combiné au Neptune Plus en moyenne résolution (~ 1000). Cette interférence correspond au  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  qui est difficilement évitable, même dans le cas de solution pure, non passée en chimie. Nous avons opté pour un système sans désolvation (plasma humide) pour nous affranchir de cette interférence. Avec le MC-ICP-MS Neptune Plus, cette technique permet d'analyser des compositions isotopiques de solutions faiblement concentrées (typiquement <150 ppb en faible résolution (400)). B. Exemple des pics (24, 25, 26) en "wet plasma", à basse résolution (400).

Les rapports isotopiques mesurés doivent être corrigés du fractionnement instrumental. Avec les MC-ICP-MS, celui-ci est lié à un biais en faveur des isotopes lourds lors de l'extraction des ions depuis le plasma vers l'analyseur à travers les cônes situés à la sortie du plasma.

Le fractionnement instrumental peut varier significativement au cours d'une session d'analyse. Cette dérive peut être significativement supérieure aux incertitudes de mesure entre le début et la fin d'une session d'analyse. Afin de corriger de ce fractionnement instrumental, la technique du "standard-sample bracketing" est couramment utilisée (Halicz et al., 1999). Elle consiste à analyser alternativement un standard interne (SRM980<sub>CRPG</sub> ou DSM3) et un échantillon. En considérant que le fractionnement instrumental est linéaire sur une courte échelle de temps, le rapport isotopique de l'échantillon peut être corrigé directement de ce fractionnement. Pour cela, on normalise le rapport isotopique de l'échantillon à la moyenne des rapports du standard encadrant l'échantillon. Les variations du fractionnement instrumental peuvent être suivies par les changements des rapports  $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$  et  $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$  du standard de normalisation (figure 2.24). Ces variations sont plus ou moins importantes suivant les sessions d'analyses et suivant les marques de spectromètres. L'analyse de standards secondaires (typiquement des solutions de Mg pur fractionnées par rapport au standard de normalisation, ou des matériaux de référence comme de l'eau de mer ou des roches) permet de vérifier la justesse des résultats obtenus et de quantifier la reproductibilité (erreur externe). Typiquement, les 2-3 premières heures sont généralement associées à un fractionnement isotopique instrumental plus variable (voir figure 2.24A). Les échantillons sont analysés lorsque le fractionnement instrumental est plus stable et lorsque les valeurs obtenues pour les standards secondaires affichent une erreur externe de l'ordre 0,15 ‰ à  $2\sigma$ . Les mesures isotopiques de standards secondaires sont alors effectuées tous les 5-6 échantillons.

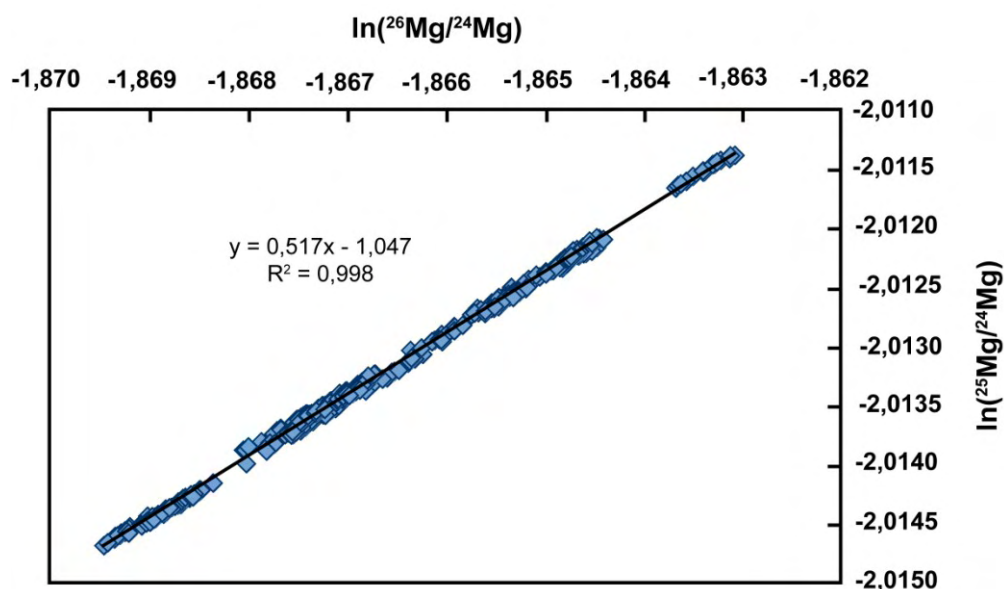


**Figure 2.24** : Exemple de variations du rapport isotopique  $^{26/24}\text{Mg}$  du  $\text{SRM980}_{\text{CRPG}}$  au cours du temps pour différentes sessions. A juillet 2010 et B avril 2010 sur Nu 500.

En ce qui concerne le Mg, le fractionnement instrumental est particulièrement sensible à la présence d'impuretés. Ces impuretés peuvent provenir des réactifs utilisés pour la dilution, du

gaz argon utilisé pour l'ionisation, de la matière organique issue des colonnes de résine, de l'atmosphère ou des tubes et matériels plastiques utilisés. Pour détecter ces variations, qui peuvent être très ponctuelles, nous analysons chaque échantillon 3 fois minimum. Si la reproductibilité obtenue n'est pas satisfaisante, (typiquement  $>0,2 \text{ ‰}$  à  $2\sigma$ ), une nouvelle aliquote de l'échantillon est passée en chimie, quand cela est possible. Le lavage en ligne de ces impuretés peut prendre plus de temps que celui du Mg et affecter l'analyse isotopique de l'échantillon suivant. En conséquence, l'ordre de passage des échantillons est systématiquement changé lors de l'analyse isotopique des répliqués.

Une régression linéaire est effectuée à partir des logarithmes népériens des rapports isotopiques mesurés (figure 2.25). La pente de cette droite définit un facteur de fractionnement isotopique ( $\beta$ ). Dans le cas du magnésium, cette valeur de  $\beta$  doit être comprise entre celle du fractionnement à l'équilibre (0,521) et celle du fractionnement cinétique (0,511). Durant nos sessions d'analyses, plusieurs échantillons de référence (DSM3, PMS, MCS, MB0) ont été analysés. La valeur obtenue à partir des rapports isotopiques des standards et des échantillons mesurés est de 0,517 (figure 2.25), similaire aux coefficients obtenus dans la littérature (e.g. Galy et al., 2001; Young et Galy, 2004). A chaque session, cette régression linéaire est effectuée sur l'ensemble des mesures. Lorsque les rapports des standards se situent hors de la droite de fractionnement de masse, leurs valeurs sont rejetées.

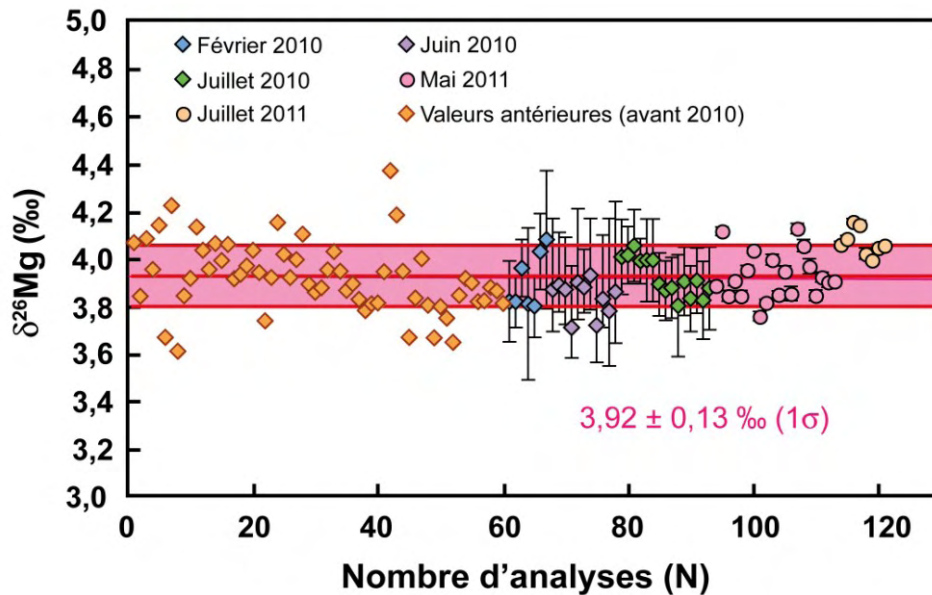


**Figure 2.25** : Logarithmes népériens des rapports isotopiques moyens pour l'ensemble des standards et des échantillons analysés. La pente de la droite définit une valeur de 0,517, obtenue pour une session d'analyse sur le Neptune Plus.

Les rapports isotopiques réalisés en fonction du SRM980<sub>CRPG</sub> sont ensuite normalisés en fonction du DSM3 suivant la relation (Galy et al., 2003):

$$\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}}^{\text{éch}} = \delta^{26}\text{Mg}_{\text{SRM980}}^{\text{éch}} + \delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}}^{\text{SRM980}} + 0,001 \times \delta^{26}\text{Mg}_{\text{SRM980}}^{\text{éch}} \times \delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}}^{\text{SRM980}}$$

A chaque session, le standard international DSM3 a été analysé de nombreuses fois pour déterminer précisément sa composition isotopique par rapport au SRM980<sub>CRPG</sub> (figure 2.26). Ainsi, la valeur du DSM3 obtenue est  $\delta^{26}\text{Mg} = 3,92 \pm 0,13 \text{ ‰}$ .



**Figure 2.26 :** Composition isotopique du DSM3 en fonction du SRM980<sub>CRPG</sub> au cours de différentes sessions d'analyses. Les valeurs antérieures réalisées par Emile Bolou-Bi sont montrées pour comparaison.

Pour chaque mesure, l'erreur est calculé à partir de l'erreur interne (2stderr) et de la reproductibilité obtenue sur le standard DSM3 (repro) tel que :

$$\text{erreur}(\delta^{26}\text{Mg}) = \sqrt{(2\text{stderr})^2 + (\text{repro})^2}$$

Dans le cas de répliquats mesurés pour une même solution (homogène isotopiquement), l'erreur obtenues sur la moyenne correspond à deux fois l'écart type divisé par le nombre de répliquats. L'erreur sur le fractionnement isotopique correspond à la somme des erreurs des compositions isotopique de la calcite et de la solution.

#### 4.2.3. Comparaison entre le Nu 500 et le Neptune Plus

Deux MC-ICP-MS d'âge et de marque différente ont été utilisés pour les mesures isotopiques. Le principe général est identique, mais quelques différences sont à noter entre les deux.



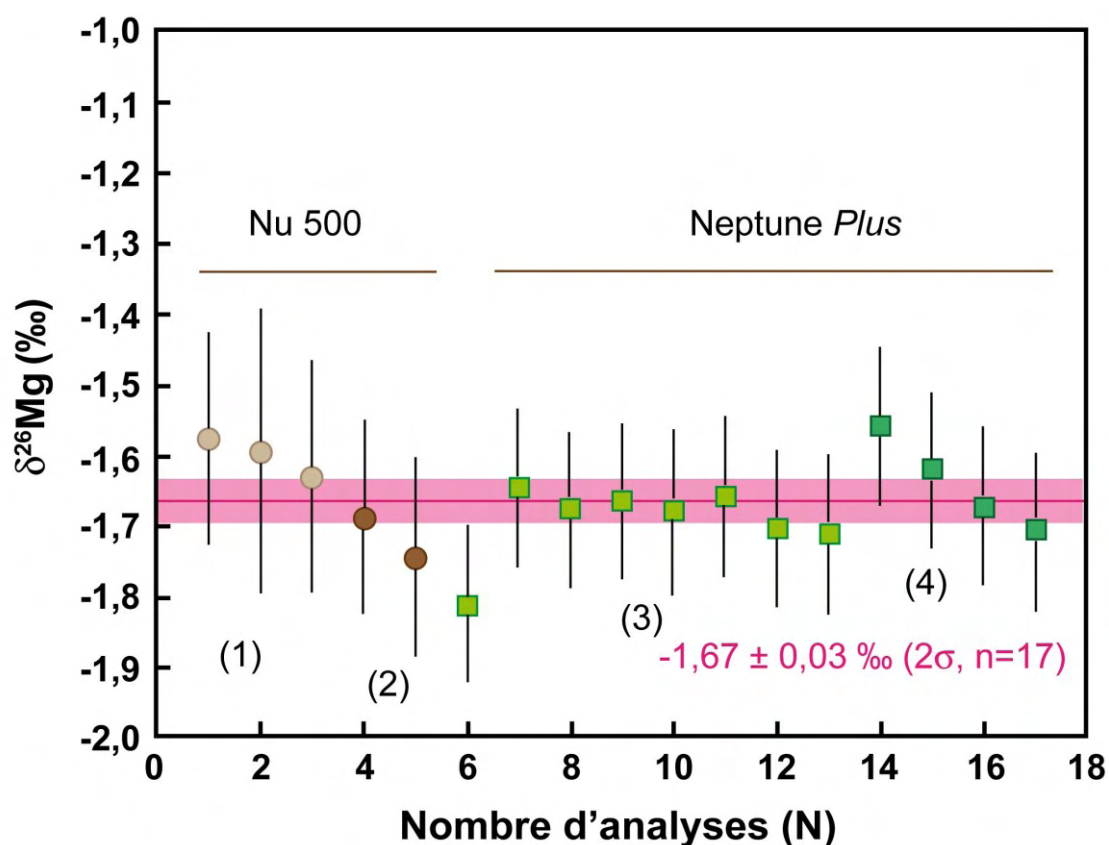
Tout d'abord, la présence de la "Jet Interface" sur le Neptune *Plus* permet d'augmenter la sensibilité par rapport à celle obtenue au Nu 500. En effet, le Nu 500, couplé avec un système de désolvation (DSN-100), permet l'analyse isotopique en Mg de solution concentrée à environ 300 ppb (i.e. 3V <sup>24</sup>Mg). Les analyses effectuées avec le Neptune *Plus*, sans désolvateur, sont effectuées sur des solutions d'environ 100 ppb (i.e. 12V <sup>24</sup>Mg). Typiquement un désolvateur multiplie le signal d'un facteur 5 à 10.

Ensuite, lors des mesures sur le Nu 500, le blanc, correspondant à l'acide de lavage (HNO<sub>3</sub> 0,05 M) utilisé entre chaque mesure, est négligeable (<< 1 mV <sup>24</sup>Mg). A l'inverse, un effet de mémoire non négligeable est régulièrement observé lors des analyses isotopiques en Mg effectuées avec le Neptune *Plus*. Un blanc d'acide nitrique (0,05 M) est donc mesuré avant chaque analyse isotopique et une correction de celui-ci est appliquée sur l'ensemble des mesures effectuées. Il est généralement compris entre 0,010 V et 0,015 V pour une mesure autour de 17 V <sup>24</sup>Mg pour les échantillons et les standards. Au cours d'une session de plusieurs jours, le signal du blanc croît de façon continue avec le temps mais est ramené quotidiennement à une valeur inférieure à 10 mV (<sup>24</sup>Mg) grâce à une procédure de lavage spécifique.

Divers standards ont été mesurés sur les deux spectromètres (tableau 2.7). La reproductibilité a été déterminée par le passage des différentes solutions standards (figure 2.28). Celle-ci varie entre 0,03 et 0,10 ‰ pour le Nu 500 et entre 0,04 et 0,09 ‰ pour le Neptune Plus.

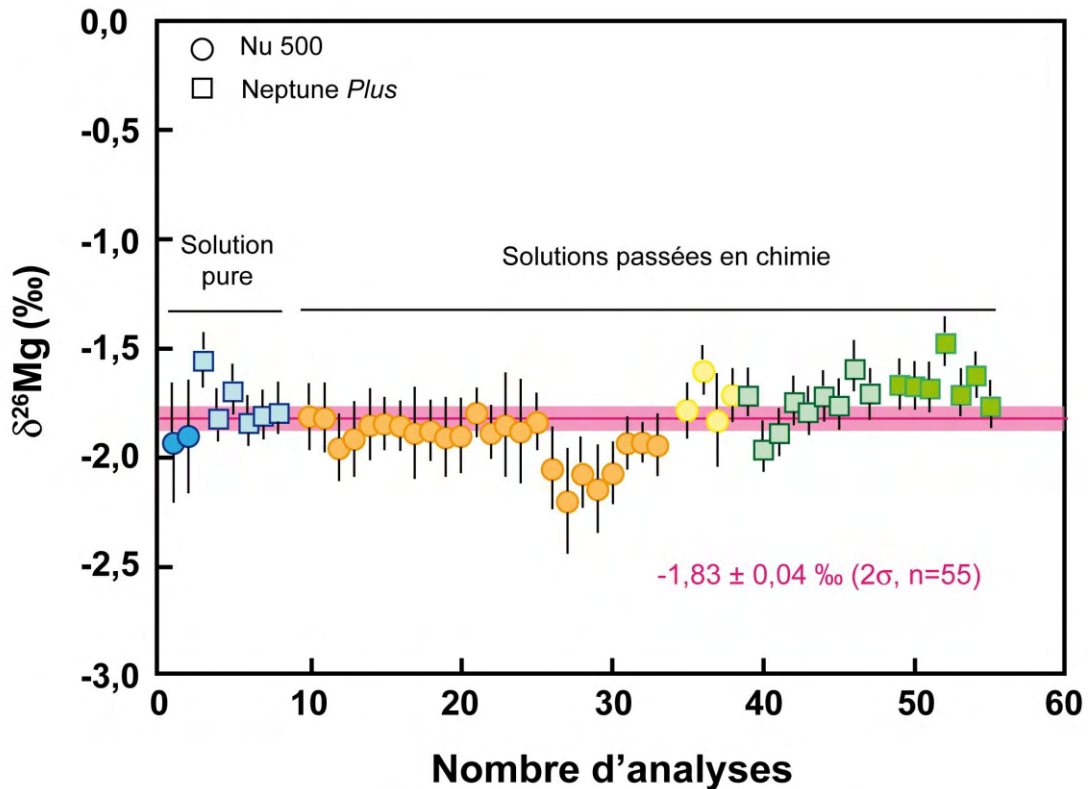
**Tableau 2.9 :** Compositions isotopiques des standards PMS, MCS et MB0 mesurés sur les deux MC-ICP-MS (PMS =solution pure de Mg ; MCS = solution Mg-Ca passée en chimie, réalisée à partir de la solution PMS ; MB0 = solution pure de Mg).

Solutions	session	$\delta^{26}\text{Mg}$ ‰	2 $\sigma$ ‰	$\delta^{25}\text{Mg}$ ‰	2 $\sigma$ ‰
<i>Nu instrument (ENS)</i>					
PMS		-1,92	0,03 (n=2)	-0,99	0,01(n=2)
MCS	avril 2010	-1,93	0,04 (n=28)	-0,99	0,02 (n=28)
	juillet 2010	-1,74	0,10 (n=4)	-0,89	0,05 (n=4)
MB0	avril 2010	-1,60	0,03 (n=3)	-0,80	0,01 (n=3)
	juillet 2010	-1,71	0,09 (n=2)	-0,89	0,04 (n=2)
<i>Neptune (CRPG)</i>					
PMS	juillet 2011	-1,76	0,09 (n=6)	-0,89	0,04 (n=6)
MCS	mai 2011	-1,77	0,07 (n=9)	-0,90	0,04 (n=9)
	juillet 2011	-1,67	0,07 (n=7)	-0,85	0,03 (n=7)
MB0	mai 2011	-1,69	0,04 (n=8)	-0,86	0,02 (n=8)
	juillet 2011	-1,64	0,06 (n=4)	-0,84	0,03 (n=4)



**Figure 2.27** : Reproductibilité du standard interne MB0 au cours de différentes sessions d'analyses. Les ronds correspondent aux analyses sur le Nu 500, les carrés sur le Neptune Plus. Chaque couleur indique une session d'analyse.

La validation de la chimie s'est faite par l'analyse de solutions Mg-Ca (MCS) dont les valeurs sont comparées avec la solution pure de magnésium utilisée (PMS) (figure 2.28). On remarque une évolution de la composition isotopique du standard PMS au cours du temps (de  $-1,92 \pm 0,03$  ‰. à  $-1,76 \pm 0,09$  ‰). Cependant, lors des sessions de chimie de mai et juillet 2011, la composition isotopique de MCS reste identique à celle de PMS (tableau 2.7). Ceci confirme donc la bonne validité de la technique de séparation du magnésium. L'évolution isotopique observée est liée au stockage de ces solutions, depuis l'acquisition du MC-ICP-MS Neptune Plus au CRPG, sous forme extrêmement diluée (100 ppb) dans des tubes non téflonés. Cette procédure a été changée depuis.



**Figure 2.28** : Comparaison des compositions isotopiques de la solution PMS (bleu clair et foncé) et de la solution MCS au cours de différentes sessions d'analyses. Les ronds représentent les mesures réalisées sur le Nu 500 et les carrés celles sur le Neptune Plus. La solution PMS n'a pas subi d'étape de chimie séparative. La solution MSC, solution Mg/Ca réalisée à partir de PMS, a été purifiée par notre technique de chimie séparative.

## 5. Mesures des isotopes de l'oxygène, du carbone et du strontium

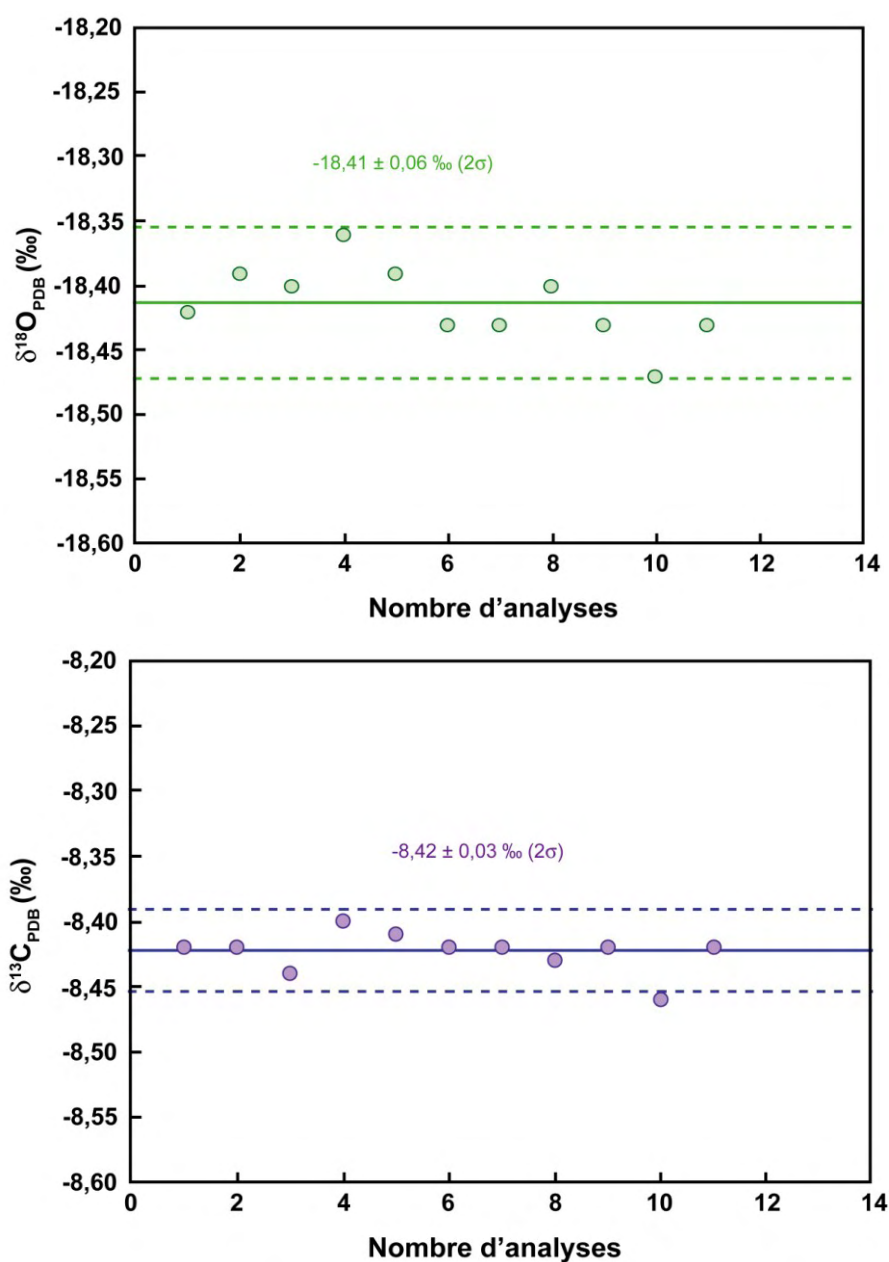
Ces techniques d'analyses n'ont été utilisées que dans le cadre de l'étude sur les brachiopodes, à partir des échantillons de coquilles pré-nettoyés et réduits en poudre dans un mortier en agate (voir chapitre 4)

### 5.1. Compositions isotopiques d'oxygène et de carbone

Les compositions isotopiques d'oxygène et de carbone ont été mesurées par spectrométrie de masse en phase gazeuse (Micromass VG 602) au CRPG. Entre 5 et 10 mg d'échantillon de carbonates ont été dissous par attaque d'acide phosphorique à 25°C dans un tube en verre placé sous vide durant une nuit. La réaction avec le carbonate permet la libération de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{H}_2\text{O}$  tel que :  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{CaHPO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Le gaz obtenu est un mélange de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Ce gaz est alors purifié par piégeage dans l'azote liquide qui retient le  $\text{CO}_2$  et permet le pompage de la vapeur d'eau. Le  $\text{CO}_2$  purifié est

récupéré et ensuite analysé par le spectromètre de masse. La mesure consiste en l'alternance entre la mesure du CO<sub>2</sub> de l'échantillon et celle d'un CO<sub>2</sub> de référence (MERCK). Ce gaz a été lui-même calibré par rapport aux références PDB (pour le carbone) et V-SMOW (pour l'oxygène, puis converti en PDB) par l'intermédiaire de standards internationaux (IAEA CO-1, IAEA CO-8, NBS 19). La valeur du gaz MERCK est de  $-8,42 \pm 0,01$  ‰ pour  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  et de  $-18,41 \pm 0,02$  ‰ pour le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ . La reproductibilité obtenue sur le standard MERCK est de 0,06 ‰ pour le  $\delta^{18}\text{O}$  et de 0,03 ‰ pour le  $\delta^{13}\text{C}$  (figure 2.29)



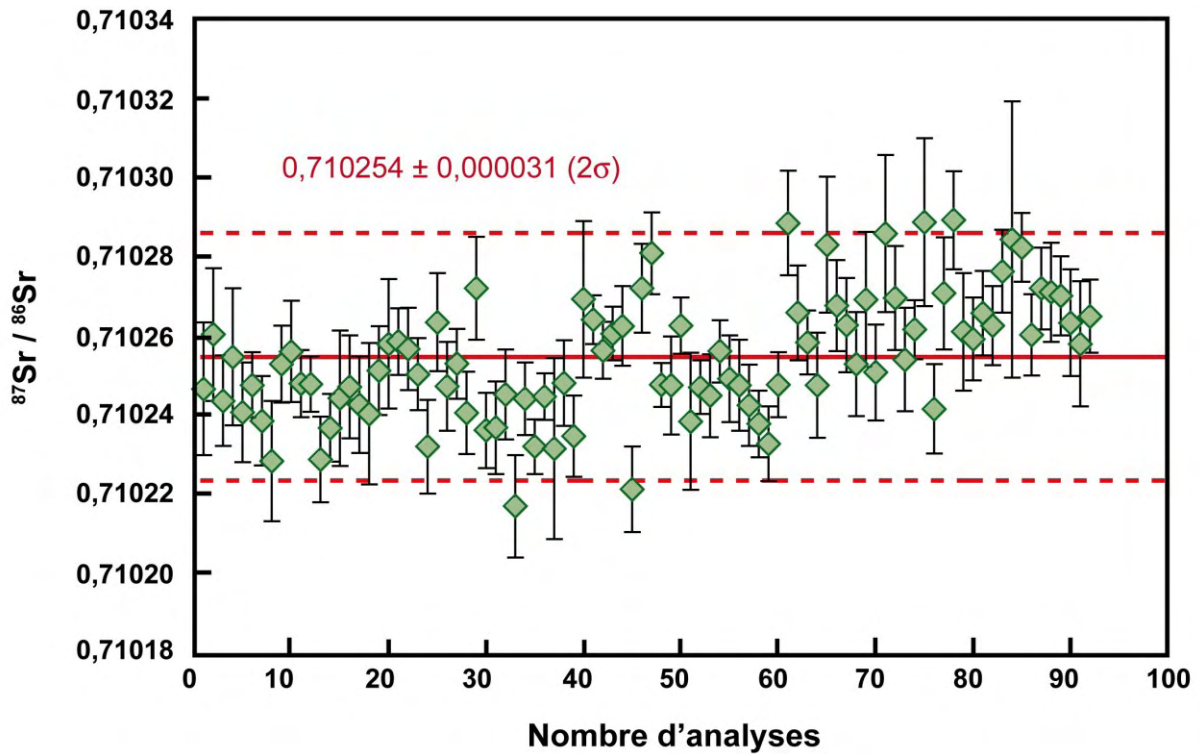
**Figure 2.29** : Reproductibilité du standard MERCK sur les compositions isotopiques d'oxygène (vert) et de carbone (violet).

## 5.2. Composition isotopique du strontium

Le strontium contenu dans des échantillons de brachiopodes est séparé par chromatographie ionique. L'échantillon est d'abord dissout à l'aide de 1cc d' $\text{HNO}_3$  et placé sur plaque chauffante pour la nuit. Puis, l'échantillon est chargé sur la résine cationique Sr-Spec où le Sr est séparé des autres éléments (Pin et Bassin, 1992 ; Pin et al., 1994). Aucun résidu particulier n'est observé après dissolution à l'acide nitrique de ces échantillons.

Les compositions isotopiques en strontium sont analysées par Triton+ TIMS (Thermal Ionisation Mass Spectrometry). Le Sr purifié est d'abord déposé sur un filament de rhénium entre deux solutions d'activateur chimique (oxyde de tantale) pour activer et stabiliser l'émission du Sr dans le temps. Le filament, sous vide, est chauffé pour permettre l'ionisation du Sr. Les ions créés sont accélérés puis focalisés. La mesure des compositions isotopiques est réalisée en mode positif et en multicollection.

Le rapport isotopique est corrigé du fractionnement de masse en fonction du rapport de deux isotopes non radiogéniques du Sr ( $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ ) qui est constant dans le milieu naturel avec une valeur de 0,1194. Le rapport peut être également influencé par le rubidium si celui-ci est mal séparé. Du fait de la valeur constante du rapport  $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ , la composition isotopique en Sr est corrigée de la contribution isobarique du Rb en utilisant le rapport  $^{85}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ . Cette correction est généralement minime. Enfin, la validation des mesures se fait par l'analyse du standard international NBS 987 (figure 2.30).



*Figure 2.30 : Reproductibilité du standard NBS 987 sur les compositions isotopique en strontium (juin 2010 à juin 2012).*

Pour conclure, un système de précipitation de calcite inorganique, en conditions contrôlées, a été mis en place pour étudier le fractionnement isotopique en Mg lors de ce processus. Les différentes techniques décrites si dessus ont permis de réaliser une étude chimique, isotopique et minéralogique de l'ensemble des échantillons de cette thèse. Les résultats obtenus pour notre étude expérimentale sont décrits dans le chapitre 3, et ceux sur les brachiopodes dans le chapitre 4. Une synthèse plus générale des résultats est présentée dans la dernière partie de ce manuscrit.

# Chapitre 3 :

## Fractionnement isotopique du magnésium lors de la précipitation inorganique des carbonates

Cette étude a fait l'objet d'un article publié cette année à *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Saulnier et al., 2012) et qui est présenté dans son intégralité en deuxième partie de ce chapitre. Un résumé en français est présenté en première partie. Une synthèse de l'ensemble des données publiées, incluant les nôtres, peut être lue en dernière partie de cette thèse (Synthèse et Perspectives).

### 1. Résumé de l'article

Le magnésium et le calcium sont des éléments majeurs directement liés au cycle du carbone via l'altération des continents et la précipitation des carbonates dans l'océan. Des changements du rapport Mg/Ca de l'océan ont été déterminés au cours du Phanérozoïque à l'aide de modèles et de mesures dans différents échantillons (voir Chapitre 1 pour plus de détails). Ces variations et leurs causes potentielles sont - encore aujourd'hui - très débattues. La composition isotopique du magnésium des carbonates marins doit pouvoir nous aider à mieux déterminer les causes de ces variations. Par exemple, des variations du taux de précipitation des carbonates ou des espèces de carbonate précipité sont susceptibles de faire fluctuer à la fois les rapports Mg/Ca et le  $\delta^{26}\text{Mg}$  de l'océan (Chapitre 1), notamment lié à la proportion de précipitation de dolomites, ayant des concentrations et des compositions isotopiques en Mg différentes des carbonates marins qui précipitent actuellement. Cependant, pour pouvoir déterminer la composition isotopique en Mg de l'océan à partir de celles de carbonates biogéniques, qui constituent à l'heure actuelle plus de 90% des carbonates marins,

il est nécessaire d'étudier les effets "dits vitaux", et de déterminer si ces effets sont susceptibles de varier dans le temps à cause de changements environnementaux (e.g. T, pH). Ce travail passe avant tout par l'établissement d'une valeur de référence, qui correspond à l'équilibre isotopique au cours de la précipitation de calcite inorganique. En effet, le fractionnement isotopique correspondant à un effet vital donné se définit comme la différence entre la composition isotopique de la calcite inorganique poussé à l'équilibre ( $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{calc eq}}$ ) dans les mêmes conditions environnementales (e.g. T, pH, Mg/Ca de la solution) et celle correspondant au carbonate biogénique ( $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{calc bio}}$ ) :

$$\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{effet vital}} = \delta^{26}\text{Mg}_{\text{calc eq}} - \delta^{26}\text{Mg}_{\text{calc bio}}$$

Pour atteindre cet objectif, nous avons mis en place, au CRPG, un système de précipitation expérimentale permettant d'explorer l'influence de trois paramètres (le pH, la température et le rapport Mg/Ca de la solution). Le système expérimental choisi a été celui développé par Gruzensky (1967) et Lemarchand et al. (2004). Deux béchers contenant une solution tampon sont placés dans une enceinte fermée. L'atmosphère de cette enceinte est contrôlée par la décomposition de cristaux de  $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ . Des solutions de  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$  sont injectées au bout de 22 h (temps correspondant à la stabilisation du pH) à l'exception de 4 expériences pour lesquelles les solutions sont présentes dès le début de l'expérience. La solution est filtrée à la fin de l'expérience, au bout de 93 heures, afin de récupérer les cristaux précipités qui sont par la suite rincés, séchés et analysés. Quinze expériences ont ainsi été réalisées.

Les cristaux précipités sont caractérisés suivant différentes méthodes. Après une première observation au microscope optique, la taille et la répartition des cristaux sont déterminées par microscopie électronique à balayage. Les phases précipitées et leurs abondances sont déterminées de manière plus précise par DRX et spectroscopie RAMAN. Les concentrations en Mg et Ca des poudres de carbonates obtenues ont été mesurées par ICP-AES (SARM, Nancy). Une étude des variations de ces concentrations entre les différents grains de calcite, ainsi qu'au sein des grains eux-mêmes a été réalisée par microsonde électronique. Enfin, la composition isotopique du magnésium ( $\delta^{26}\text{Mg}$ ) des solutions de précipitation et des carbonates précipités a été mesurée, après purification par chromatographie ionique, par MC-ICP-MS (Nu 500, ENS, Lyon et Neptune *Plus*, CRPG, Nancy).



La calcite est la phase dominante observée dans toutes nos expériences, l'aragonite étant la seconde phase précipitée. Deux autres phases mineures (magnésite et vaterite) sont également présentes dans certaines expériences. Comme suggérée par la présence de ces différentes phases, une hétérogénéité des teneurs en Mg des carbonates précipités ("bulk carbonate") est observée. Grâce aux mesures in situ par sonde électronique, des variations de la concentration en Mg ont été mises en évidence entre les différents grains de calcite, ainsi que, parfois, le long de l'axe de croissance d'un cristal : les concentrations les plus faibles se situent alors au coeur du cristal et les plus élevées sur les bords. Les coefficients de partage du magnésium ( $D_{Mg}$ ) ont été calculés et varient entre  $0,018 \pm 0,014$  et  $0,152 \pm 0,109$ . Les valeurs les plus faibles, correspondant au coeur des cristaux, sont similaires à la valeur de l'équilibre ( $0,029 \pm 0,008$  à  $25^\circ\text{C}$  ; Mucci et Morse, 1983 ; Howson et al., 1987 ; Huang et Fairchild, 2001).

Pour chaque expérience, les compositions isotopiques ont été mesurées pour différentes aliquotes de carbonates précipités. Ces compositions n'offrent aucune corrélation avec l'abondance de l'aragonite (pauvre en Mg) ou celle de la magnésite. Les valeurs du fractionnement isotopique du magnésium ( $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carb-solution}}$ ) obtenues varient entre  $-2,29 \pm 0,21$  ‰ et  $-1,49 \pm 0,18$  ‰. Seules trois expériences présentent des valeurs plus faibles de fractionnement isotopique ( $-1,78 \pm 0,16$  ‰ et  $-1,49 \pm 0,18$  ‰). Toutes les autres expériences ont des fractionnements isotopiques autour de  $-2,10$  ‰. Grâce à un modèle impliquant les  $D_{Mg}$  et les  $\Delta^{26}\text{Mg}$ , nous avons démontré que la présence d'inclusions de fluides explique les valeurs les plus faibles obtenues dans cette étude et permet également d'expliquer celles d'Immenhauser en 2010. Quant aux autres expériences, elles conduisent toutes à un fractionnement isotopique identique, malgré des enrichissements significatifs en Mg par rapport à l'équilibre ( $D_{Mg}/D_{Mg, \text{équilibre}} > 2$ ) (Mucci et Morse, 1983 ; Howson et al., 1987 ; Huang et Fairchild, 2001). Ces enrichissements sont liés à l'incorporation d'une couche enrichie en Mg (Watson, 1996, 2004 ; Watson et Liang, 1995).

Une fois corrigé de ces effets, aucune dépendance n'est observée entre  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carb-solution}}$  et le pH, la température ou le rapport Mg/Ca de la solution (dans la gamme de valeurs choisie).

Cette étude permet donc de proposer une valeur de  $-2,13 \pm 0,24$  ‰ ( $2\sigma$ ) à  $25^\circ\text{C}$  pour le fractionnement isotopique du Mg ( $\Delta^{26}\text{Mg}$ ) lors de la formation de calcite inorganique à

l'équilibre, valeur qui servira de référence pour l'étude des carbonates biogéniques et des effets vitaux (voir la partie Synthèse et Perspectives de cette thèse). Nous évaluons également le potentiel de carbonates biogéniques comme traceurs en comparant nos résultats à ceux déjà publiés pour différentes espèces de carbonates marins. Nous observons deux tendances : les espèces constituées des calcites hautement magnésiennes (HMC) (Algues rouges, coraux gorgoniens, échinodermes, foraminifères benthiques) précipitent leur test de calcite avec des compositions élémentaires et isotopiques en Mg proche de l'équilibre, suggérant leur potentiel en tant que paléo-traceurs. A l'inverse, les organismes précipitant des calcites faiblement magnésiennes (LMC) (coccolithophoridés, foraminifères) présentent des modifications significatives en Mg/Ca et en  $\delta^{26}\text{Mg}$ , suggérant un fort contrôle biologique pour le Mg. Leur utilisation pour reconstituer les paléovariations océaniques du rapport Mg/Ca ou du  $\delta^{26}\text{Mg}$  devra donc passer par une compréhension des facteurs de contrôle de ces effets vitaux.

## **2. Article**



# Mg isotope fractionation during calcite precipitation: An experimental study

Ségolène Saulnier\*, Claire Rollion-Bard, Nathalie Vigier, Marc Chaussidon

CNRS, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), BP 20, 15 rue Notre Dame des Pauvres,  
Vandœuvre-lès-Nancy Cédex F-54501, France

Received 20 December 2011; accepted in revised form 18 May 2012

## Abstract

Experimental precipitations of calcite and other carbonate minerals were performed under various conditions of pH, temperature and solution Mg/Ca to determine the Mg partition coefficient and Mg isotope fractionation. Fifteen experiments were performed at pH ranging from  $7.41 \pm 0.07$  to  $8.51 \pm 0.39$ , temperature ranging from  $16.2 \pm 0.7$  to  $26.5 \pm 0.3$  °C and Mg/Ca<sub>solution</sub> ranging from 0.11 to 0.52 mol/mol. The apparent Mg partition coefficient between calcite and solution ( $D_{Mg}$ ) spans a large range of values from  $0.018 \pm 0.014$  to  $0.15 \pm 0.11$  and carbonate Mg isotope fractionation ( $\Delta^{26}Mg$ ) ranges from  $-2.53 \pm 0.25\text{‰}$  to  $-1.33 \pm 0.14\text{‰}$  and does not correlate with either pH or temperature. The range in  $D_{Mg}$  and  $\Delta^{26}Mg$  suggests non-equilibrium partitioning controlled by the processes of calcite growth, i.e. mixing between calcite grown at equilibrium and fluid inclusions, and entrapment of a surface Mg-rich calcite layer in isotopic equilibrium with the solution. The equilibrium Mg isotope fractionation between inorganic calcite and solution is estimated to be  $-2.13 \pm 0.24\text{‰}$ . Additional Mg elemental and isotopic fractionations are observed to occur during biogenic formation of calcite due to variable removal of Mg by the organisms (high-Mg calcite corals, foraminifera) of seawater Mg from their calcification medium.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. INTRODUCTION

Magnesium and calcium are key elements involved in the carbon cycle through continental weathering and precipitation of carbonates in the oceans. The oceanic Mg/Ca ratio has varied from  $\sim 1$  to 5.2 mol/mol over geological times (Sandberg, 1983; Wilkinson and Algeo, 1989; Hardie, 1996; Horita et al., 1996, 2002; Stanley and Hardie, 1998; Zimmermann et al., 2000; Lowenstein et al., 2001, 2003; Dickson, 2002; Coggon et al., 2010; Hasiuk and Lohmann, 2010; Broecker and Yu, 2011). These variations are recorded in fluid inclusions in marine halite (Horita et al., 1996; Kovalevich et al., 1998; Zimmermann, 2000; Lowenstein et al., 2001, 2003), and by the mineralogy of evaporitic

minerals (Hardie, 1996; Holland et al., 1996; Horita et al., 2002; Ries, 2010) and of marine carbonates (“aragonite” sea vs “calcite” sea) (Wilkinson, 1979; Sandberg, 1983; Mackenzie et al., 1986; Stanley and Hardie, 1998; Dickson, 2002; Ries et al., 2008). Changes in seawater Mg/Ca are thought to be controlled by various parameters, including runoff (Demicco et al., 2005), the rate of ocean crust production (Spencer and Hardie, 1990; Hardie, 1996) and the rate of dolomite formation (Holland and Zimmermann, 2000).

Calcite precipitating from seawater has the potential to record the Mg/Ca ratio of seawater, provided that equilibrium partitioning governed by the Mg partition coefficient ( $D_{Mg}$ ) is established. Previous studies have examined some of the parameters which could influence  $D_{Mg}$  such as temperature (Katz, 1973; Füchtbauer and Hardie, 1976; Howson et al., 1987; Mucci, 1987; Oomori et al., 1987; Nürnberg et al., 1996; Huang and Fairchild, 2001; Chen et al., 2005), salinity (Zhong and Mucci, 1989), pH (Oomori et al., 1987; Burton and Walter, 1991; Hartley and Mucci, 1996), calcite

\* Corresponding author. Tel.: +33 3 83 59 48 61; fax: +33 3 83 51 17 98.

E-mail address: [saulnier@crpg.cnrs-nancy.fr](mailto:saulnier@crpg.cnrs-nancy.fr) (S. Saulnier).

growth rate (Given and Wilkinson, 1985a,b) or Mg/Ca of the solution (Devery and Ehlmann, 1981; Mucci and Morse, 1983; Busenberg and Niel Plummer, 1989). However, no consensus has been reached on the key controls on the equilibrium  $D_{Mg}$  value.

As for seawater Mg/Ca, the Mg isotopic composition of seawater could have varied through geological time. Recent studies have shown the potential of the isotopic composition of Mg to provide essential information on the Mg cycle (Tipper et al., 2006b; Pogge von Strandmann, 2008; Higgins and Schrag, 2010). In the oceans, the Mg isotopic composition is relatively homogeneous ( $\delta^{26}Mg_{DSM3} = -0.83 \pm 0.06\%$  ( $1\sigma$ )) (Chang et al., 2003, 2004; Young and Galy, 2004; Pearson et al., 2006; Tipper et al., 2006a, 2008; Ra and Kitagawa, 2007; Pogge von Strandmann, 2008; Pogge von Strandmann et al., 2008; Bolou-Bi et al., 2009; Hippler et al., 2009; Wombacher et al., 2009; Bourdon et al., 2010; Chakrabarti and Jacobsen, 2010; Foster et al., 2010; Higgins and Schrag, 2010; Immenhauser et al., 2010; Teng et al., 2010; Bizzarro et al., 2011; Wimpenny et al., 2011), consistent with its long residence time in the ocean (10–14 Ma, Berner and Berner, 1987).

Mg isotopic fractionation ( $\Delta^{26}Mg$ ) during calcite formation has been investigated both experimentally and in nature (Galy et al., 2002; Buhl et al., 2007; Immenhauser et al., 2010).  $\Delta^{26}Mg$  of precipitated inorganic calcite ranges from  $-2.32 \pm 0.10\%$  to  $-1.62 \pm 0.11\%$  at constant pH ( $8.3 \pm 0.02$ ) and temperature ( $10.3 \pm 0.5$  °C; these variations have been attributed to differences in the precipitation rate of calcite (Immenhauser et al., 2010)). Speleothem calcites also show a significant range of Mg isotope fractionations ( $-2.80 \pm 0.08\%$  to  $-1.50 \pm 0.06\%$ ) (Galy et al., 2002; Buhl et al., 2007; Immenhauser et al., 2010). Galy et al. (2002) suggest a small temperature dependency of less than  $0.02 \pm 0.02\%$ /amu/°C between 4 and 18 °C for calcite speleothem. However, Buhl et al. (2007) did not observe any temperature dependency, and attributed  $\Delta^{26}Mg$  variations for speleothem to the effect of the precipitation rate. No agreement on the exact parameters controlling  $\Delta^{26}Mg$  during calcite formation exists at the moment.

A better assessment of Mg partitioning and isotopic fractionation between calcite and fluid requires a better understanding of the processes governing calcite precipitation. The growth of a calcite crystal can be theoretically described in four successive stages: (i) transport of the elements from the bulk solution to the mineral surface, possibly through a boundary layer; (ii) adsorption of the elements at the surface of the crystal; (iii) diffusion at the surface of the crystal to the reactive site, and (iv) different processes at the reactive site leading to bond formation and/or ionic exchange with the solids (Morse et al., 1997). Morse et al. (1997) concluded that calcite precipitation was surface controlled. Watson and Liang (1995) and Watson (1996, 2004) modelled enrichment in trace elements during crystal precipitation in terms of a surface growth entrapment model. In their model, the concentration of an element in a mineral is dependent on its concentration in the near-surface region of the crystal and on the competition between ion diffusion from the near-surface layer to the crystal and crystal growth. The incorporation of a trace

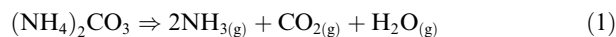
element is then dependent on the growth rate which promotes this capture, and on ion diffusion in the near surface which works against it. Watson (1996, 2004) predicts that such a process will lead to a concentration gradient along the growth axis of the crystal. Similarly, an increase in calcite growth rate leads to enrichment in light isotopes relative to equilibrium (DePaolo, 2010).

Here we report Mg partition coefficient ( $D_{Mg}$ ) and Mg isotopic fractionation for carbonate precipitated experimentally under various conditions (pH, temperature and solution Mg/Ca). Our aim is to investigate the possible effects of different environmental parameters on the  $D_{Mg}$  and the  $\Delta^{26}Mg$  values. This study provides new insights into (1) the use of the Mg isotope composition of marine carbonates as a proxy of past seawater  $\delta^{26}Mg$  values and thus of past seawater chemistry, and (2) the incorporation of Mg and its isotopes into biogenic calcite.

## 2. EXPERIMENTS

### 2.1. Design

The carbonate precipitation experiments were designed following the procedures described by Lemarchand et al. (2004), based on protocols first described by Gruzensky (1967) (Fig. 1). Two large polypropylene beakers were placed in a sealed container with a volume of 0.16 L. One beaker was used to monitor pH and temperature, and the other was used to collect the precipitated crystals. Approximately 14 g of  $(NH_4)_2CO_3$  crystals powder were placed in a separate vessel with a filter and connected above the sealed container (Fig. 1). A heater and associated thermocouple were put around the vessel containing the  $(NH_4)_2CO_3$  crystals to accelerate their decomposition according to the reaction:



At the beginning of each experiment, a solution of  $NH_4Cl$  (around 250 ml of 0.395 M) was placed in the beakers. A

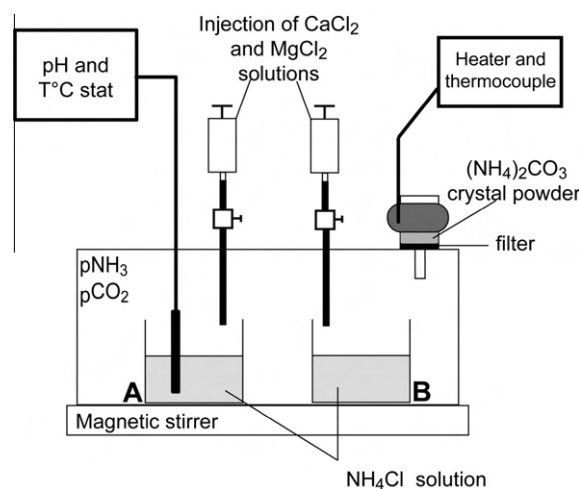
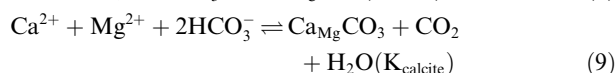
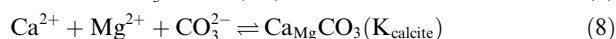
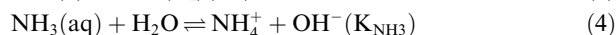


Fig. 1. Experimental system used for carbonate precipitation. Adapted from Gruzensky (1967) and Lemarchand et al. (2004).

solution of CaCl<sub>2</sub> (0.15 M) and a solution of MgCl<sub>2</sub>, adjusted to concentrations of between 0.015 and 0.06 M to obtain different Mg/Ca ratios, were added either after 22 h, or at the beginning of the experiment (see Table 1). The injection at 22 h corresponds to the time necessary to obtain equilibrium between the solution and the atmosphere. In experiments #11 to #13, no filter was present allowing the gas coming from the decomposition of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> crystals to diffuse easily, so the equilibrium between the solution and the atmosphere is reached more rapidly. The solution was oversaturated faster, allowing more efficient precipitation of carbonates. This is confirmed by the positive correlation between the percentage of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> crystals decomposed with the pH of the solution and with the mass of carbonate precipitated. This supports the idea that the pH of the solution is controlled by (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> decomposition during the first 22 h and by a combination of the (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> decomposition and carbonate precipitation when the plateau in pH is reached. The solutions were always stirred with a magnetic stirrer, at ~500 rpm.

The gaseous species (CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>) formed by the decomposition of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> crystals dissolve in the solutions of NH<sub>4</sub>Cl + CaCl<sub>2</sub> + MgCl<sub>2</sub> in the beakers, according to the reactions:



where  $K_0$ ,  $K_{0\text{NH}_3}$ ,  $K_{\text{NH}_3}$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  are the Henry's constant of CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>, the dissociation constants of NH<sub>3</sub> and carbonates species, respectively.  $K_{0\text{NH}_3}$  was determined experimentally to be  $0.080 \pm 0.051 \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  (Supplementary Material – Appendix 1). The other dissociation constants can be calculated from the temperature and the salinity of the solution (Mehrbach et al., 1973; Weiss, 1974; Dickson and Millero, 1987).

At the end of the experiment, the solution was filtered (0.22 mm, Millipore). The precipitated crystals were recovered, rinsed with Milli-Q water and dried. Fifteen experiments were conducted under different experimental conditions (Table 1).

## 2.2. Control of pH and temperature

pH and temperature were monitored throughout the experiment in beaker A. pH and temperature were measured in beaker B at the end of the experiment and compared to the values measured in beaker A. The values recorded were the same, so we assume that the pH and the temperature evolution of beakers A and B was the same. The mean pH and temperature (Table 1) were

calculated from the time of injection of solutions of CaCl<sub>2</sub> and MgCl<sub>2</sub> (i.e. after 22 h). For experiments #11, #12, #13 and #14, they were calculated from the saturation state ( $\Omega$ ) of the solution.

After an increase in the pH of the solution, the pH reached a plateau and was maintained at this value via the NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub> buffer throughout the experiment (Fig. 2). The mean values of the pH during precipitation for all the experiments ranged between  $7.41 \pm 0.07$  (experiment #2) and  $8.51 \pm 0.39$  (experiment #13) (Table 1). The injection of MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> solutions was characterized by a drop in pH (~0.15) due to carbonate precipitation (Fig. 2).

Temperature was kept constant for 14 of the experiments in an air conditioned room at  $25.5 \pm 1.2$  °C. One experiment was performed in a refrigerator at lower temperature ( $16.2 \pm 0.7$  °C) (Table 1). Variations of  $\pm 2$  °C were observed during the precipitation period due to changes in day/night temperature. The increase in temperature at the beginning of the experiment (Fig. 2) corresponds to the time taken to reach equilibrium between the different temperatures of the system (solution, atmosphere and ambient).

The alkalinity, which corresponds to  $[\text{NH}_3] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$ , was measured at the end of experiment by GRAN titration (Gran, 1952). Values ranged between  $4300 \pm 100$  and  $21900 \pm 1990 \mu\text{mol/l}$  (Table 1). Salinity was determined in the final solutions by the SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux, Nancy, France). Values ranged from  $43.9 \pm 2.2$  to  $50.8 \pm 2.5$  p.s.u (Table 1).

The Mg/Ca ratio of the solution was between 0.1 and 0.4 mol/mol. These values were chosen in order to be in the domain of calcite precipitation (Morse et al., 1997).

## 3. ANALYTICAL METHODS

### 3.1. Characterization of the precipitated phases

The precipitated phases were first observed using an optical microscope. Scanning electron microscopy (SEM) (JEOL JSM-6510, CRPG, and JEOL J7600F, SEM, Nancy, France) was then used to confirm the optical observations and to study the precipitated crystals at higher resolution. The crystal size and repartition were assessed using SEM. The distribution of Mg and Ca was mapped on powder and polished surfaces using EDS Bruker SDD QUAN-TAX 400.

The mineralogy and the proportion of the different mineral phases were fully quantified using X Ray diffraction (XRD) on small quantities of powders (100–300 mg). The XRD analyses were conducted using a Bruker D8 Advance diffractometer (LEM, Nancy, France) with a cobalt anticathode ( $\lambda = 1.79 \text{ \AA}$ ) and a LynxEye detector. Analyses were performed between 3 and 64° ( $2\theta$ ) with a step of 0.035° and 3 s by step. The detection limit is 1–2% for calcite, aragonite and magnesite. The small quantities used for XRD analysis can influence the intensity of the peaks of phases at high angles of incidence, so the estimation of the proportion of phases is relatively imprecise (around  $\pm 5\%$ ).

Variability of phases in a sub-sample (~5 mg) of each experiment was explored using Raman spectroscopy at

Table 1

Experimental parameters for inorganic calcite precipitation. For Ca and Mg content, the bold values correspond to measured values, the other ones were calculated. The % of ammonium carbonate decomposed was calculated from the weight of crystals before and after the experiment. The mean pH and temperature were calculated when the plateau is reached or when the saturation state of the solution is >1. Salinity was measured at the end of the experiment. Alkalinity was determined by Gran titration (Gran, 1952). Mg isotopic compositions were measured by MC-ICP-MS.

Experiment #	Duration (h)	Initial Mg/Ca (mol ratio)	Final Mg content (mol/l)	Final Ca content (mol/l)	Mg/Ca final (mol ratio)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> decomposed (%)	Mean pH	± (1σ)	Mean T (°C)	± (1σ)	Final salinity (p.s.u.)	Final alkalinity (mmol/l)	± (1σ)	δ <sup>26</sup> Mg <sub>MgCl<sub>2</sub></sub> (‰)	2σ (‰) (n=)	δ <sup>26</sup> Mg <sub>final solution</sub> (‰)	2σ (‰)
1	93.83	0.2	0.030	0.132	0.226	52	8.12	0.03	25.7	0.3	43.90	21700	20000	-1.67	0.03 (13)	–	–
2	93.42	0.2	0.030	0.144	0.208	11	7.41	0.07	26.2	0.3	43.90	4800	100	-1.68	0.07 (5)	–	–
3	93.58	0.2	0.030	0.129	0.231	23	7.84	0.04	25.5	0.3	43.90	12500	400	-1.68	0.07 (5)	–	–
4	93.70	0.4	0.059	0.127	0.467	30	8.03	0.03	24.5	0.2	49.50	21900	16500	-1.68	0.07 (5)	-1.65	0.10
5	95.83	0.4	<b>0.066</b>	<b>0.127</b>	0.517	30	7.69	0.04	24.4	0.4	50.04	7200	500	-1.68	0.07 (5)	-1.56	0.25
6	93.41	0.4	0.060	0.128	0.466	15	8.12	0.04	25.5	0.3	48.23	20700	4600	-1.66	0.05 (6)	-1.91	0.20
7	92.83	0.4	0.059	0.133	0.448	28	8.20	0.08	24.9	0.4	50.76	19800	500	-1.66	0.05 (6)	-1.70	0.11
8	47.33	0.1	<b>0.018</b>	<b>0.166</b>	0.108	19	7.47	0.06	25.7	0.4	49.50	4300	100	-1.66	0.05 (6)	-1.68	0.24
9	93.92	0.1	<b>0.017</b>	<b>0.119</b>	0.147	79	7.71	0.03	25.7	0.6	47.69	7400	500	-1.66	0.05 (6)	-1.69	0.15
10	96.00	0.1	0.015	0.115	0.129	53	8.19	0.11	26.5	0.3	49.14	6900	100	-1.92	0.09 (3)	-1.74	0.13
11 <sup>a</sup>	95.16	0.1	0.013	0.044	0.306	53	8.22	0.34	24.9	0.9	44.62	12200	500	-1.92	0.09 (3)	–	–
12 <sup>a</sup>	93.33	0.1	<b>0.014</b>	<b>0.041</b>	0.333	56	8.26	0.35	25.4	0.8	43.90	15400	200	-1.92	0.09 (3)	-1.39	0.14
13 <sup>a</sup>	93.92	0.1	0.013	0.040	0.328	55	8.51	0.39	26.1	1.0	47.15	13800	600	-1.90	0.09 (4)	-1.62	0.12
14 <sup>a</sup>	402.25	0.2	<b>0.034</b>	<b>0.166</b>	0.204	13	7.70	0.24	16.2	0.7	–	8400	100	-1.67	0.01 (2)	–	–
15	100.75	0.1	0.015	0.133	0.113	25	7.81	0.07	25.6	0.8	–	6700	100	-1.67	0.01 (2)	–	–

–: Not measured.

<sup>a</sup> Experiments with the solution MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> present at the beginning.

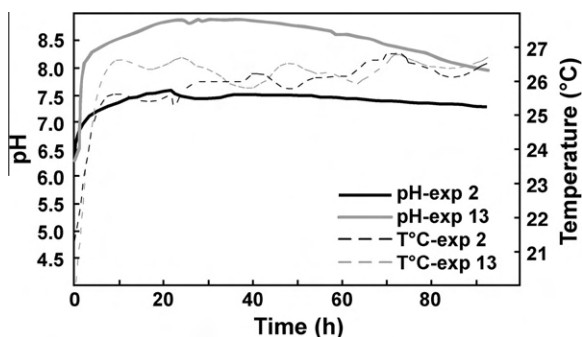


Fig. 2. Evolution of pH and temperature versus time for the two types of experiment. For experiment #2, the solutions of  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{MgCl}_2$  are injected around 22 h after the beginning of the experiment, whereas the solutions are present at the beginning for experiment #13. pH and temperature increase initially before stabilizing, as equilibrium between the atmosphere and the solution is approached.

the G2R laboratory (Nancy, France) using LabRAM HR (Horiba Jobin–Yvon). This instrument is equipped with an edge filter, a holographic grating with 1800 grooves per millimetre, and a charge-coupled device. The excitation radiation at 514.53 nm is provided by an ionized argon laser (Stabilite 2017, Newport Corporation). Output laser power was 200 mW. The confocal hole was 1000 mm and the entrance slit was 100 mm. Measurements were performed using an Olympus lens of x50, mode SWIFT with a step of 5 mm and 0.1 s by step. Small quantities of powder were mounted in indium and pressed. The size of the analysis zone is variable (between  $\sim 130 \times 130$  mm and  $580 \times 580$  mm) and 3 images were made for each experiment. The detection limit is  $\pm 1\%$  for calcite, magnesite and aragonite. To determine the proportion, each image was analysed using the Image J programme (<http://rsb-web.nih.gov/ij/download.html>).

### 3.2. Measurements of Mg/Ca ratios in carbonates

Bulk Mg and Ca concentrations, expressed as oxides, were determined by inductively coupled plasma (ICP) atomic emission spectroscopy (AES) (SARM, Nancy).

The reproducibility of these analyses was less than 10% for the MgO wt.% and 2% for the CaO wt.%.

A study of the variation in Mg/Ca between different grains and within the same grain was performed using an electron microprobe (Cameca SX100, SCSEM, Nancy and Cameca SX50, IPGP, Paris). The beam had an impact energy of 15 kV and an intensity of 6 nA (X100) and 10 nA (X50). It was focused to a spot size of approximately 3  $\mu\text{m}$  (X100) and 6  $\mu\text{m}$  (X50). For the analysis, one in-house calcite reference material (ORAC) was used. ORAC has a Mg/Ca ratio of  $38.1 \pm 2.8$  mmol/mol. Repeated measurements in ORAC give a Mg/Ca ratio of  $37.9 \pm 9.4$  mmol/mol and  $36.8 \pm 9.8$  mmol/mol for the X100, and  $34.4 \pm 8.2$  mmol/mol for the X50.

### 3.3. Mg isotope composition measurements

Mg was separated from the carbonate matrix before the isotope measurements according to the procedure detailed in Bolou-Bi et al. (2009). Samples were dissolved in 50%  $\text{HNO}_3$  and placed in an ultrasonic bath for 10 min then evaporated to dryness on a hotplate at 80 °C. The residue containing 50  $\mu\text{g}$  of Mg was dissolved in 1 ml of 0.5 M HCl and passed through cation exchange resin (Bio-Rad AG 50 W-X12) (Tipper et al., 2008; Bolou-Bi et al., 2009) three times. This procedure was validated by processing of an in-house standard solution (MCS) with a Mg/Ca ratio of 0.01 mol/mol, which is close to the Mg/Ca ratio measured in the samples. The recovery of Mg from the columns was determined from the solution and was better than 80%. Since carbonate sub-samples present heterogeneity in Mg concentration, so the precise determination of the recovery remains difficult for these solids. The total blank was systematically lower than 20 ng.

The pure Mg fractions obtained after chemical separation were dissolved and diluted with 0.05 M  $\text{HNO}_3$  to give a 150–250 ppb solution and measured by multicollector ICP mass spectrometry at the “Ecole Normale Supérieure” (ENS, Lyon, France) and with a Neptune MC-ICP-MS (CRPG, Nancy, France). Mg isotope ratio were measured using the standard-sample bracketing technique with the NIST-SRM980<sub>CRPG</sub> standard solution in order to correct for instrumental mass bias. Then, all results were normalised to the international standard (DSM3) (Galy, 2003)

Table 2

Mg isotope ratios for several in-house standard solutions during different sessions using the Nu instrument MC-ICP-MS (ENS, Lyon) and the Neptune MC-ICP-MS (CRPG, Nancy).

Solutions	Session	$\delta^{26}\text{Mg}$ (‰)	$2\sigma$ (‰)	$\delta^{25}\text{Mg}$ (‰)	$2\sigma$ (‰)
<i>Nu instrument (ENS)</i>					
PMS	April 2010	−1.92	0.03 ( $n = 2$ )	−0.99	0.01 ( $n = 2$ )
MCS	April 2010	−1.93	0.04 ( $n = 28$ )	−0.99	0.02 ( $n = 28$ )
	June 2010	−1.84	0.16 ( $n = 8$ )	−0.93	0.08 ( $n = 8$ )
	July 2010	−1.74	0.10 ( $n = 4$ )	−0.89	0.05 ( $n = 4$ )
MB0	April 2010	−1.60	0.03 ( $n = 3$ )	−0.80	0.01 ( $n = 3$ )
	July 2010	−1.71	0.09 ( $n = 2$ )	−0.89	0.04 ( $n = 2$ )
<i>Neptune (CRPG)</i>					
MCS	July 2011	−1.77	0.07 ( $n = 9$ )	−0.90	0.04 ( $n = 9$ )
MB0	July 2011	−1.69	0.04 ( $n = 8$ )	−0.86	0.02 ( $n = 8$ )

and expressed in  $\delta$  notation as the part per thousand deviation from the international standard composition:  $\delta^x\text{Mg} (\text{‰}) = \{({}^x\text{Mg}/{}^{24}\text{Mg})_{\text{sample}}/({}^x\text{Mg}/{}^{24}\text{Mg})_{\text{DSM3}} - 1\} \times 1000$ , where  $x$  is either mass 25 or 26.

For MC-ICP-MS measurements with the Nu 500 instrument (ENS), the analytical protocol consisted of two blocks of 20 measurements. The accuracy of the technique was assessed using the in-house Ca–Mg standard solution (MCS). The  $\delta^{26}\text{Mg}$  of this solution ( $-1.89 \pm 0.05\text{‰}$ ,  $2\sigma_n$ ,  $n = 36$ ) passed through the columns is in agreement with the value of the pure solution of Mg (PMS) used to make this standard ( $-1.92 \pm 0.03\text{‰}$ ,  $2\sigma_n$ ,  $n = 2$ ) (Table 2). The long-term reproducibility of  $\delta^x\text{Mg}$  was estimated to be  $\pm 0.04\text{‰}$  ( $2\sigma_n$ ,  $n = 48$ ), from repeated measurement of the DSM3 standard. On the  $\delta^{26}\text{Mg}$ , it was  $\pm 0.04\text{‰}$  ( $2\sigma_n$ ,  $n = 48$ ).

For MC-ICP-MS measurements with the Neptune (CRPG), the acquisition consists of one block of 35 measurements. The blank was not negligible and was subtracted from the ratio measurements. Accuracy and reproducibility were assessed by repeated measurement of two solutions: DSM3 and a pure solution of Mg (MB0). The  $\delta^{26}\text{Mg}$  value of MB0 is  $-1.71 \pm 0.04\text{‰}$  ( $2\sigma_n$ ,  $n = 8$ ), in agreement with the value measured with the Nu instrument ( $\delta^{26}\text{Mg} = -1.70 \pm 0.06\text{‰}$ ,  $2\sigma_n$ ,  $n = 5$ ) (Table 2). The long term reproducibility is  $\pm 0.04\text{‰}$  ( $2\sigma_n$ ,  $n = 20$ ).

## 4. RESULTS

### 4.1. Amount, proportion and mineralogy of the precipitated carbonates

The mass of crystals precipitated in each experiment ranges from 81 to 3432 mg (Table 3). For most of the experiments, the total amount of crystals precipitated is around 600 mg. The lowest mass corresponds to the low temperature experiment, whereas the highest mass ( $\sim 3000$  mg) is for experiments performed without injection (experiments #11 to #13) when all solutions were added at the onset of the experiment. The size of crystals ranges from a few  $\mu\text{m}$  to more than 150  $\mu\text{m}$  (Fig. 3). However most of the crystals are  $< 100 \mu\text{m}$ . For all experiments, some fluid inclusions are randomly present in some crystals, and their size is always smaller than 1  $\mu\text{m}$ .

The dominant precipitated phase has a rhombohedral morphology typical of calcite, while crystals with an orthorhombic morphology, i.e. aragonite, are present in several experiments (Fig. 3). XRD analyses show that the proportion of calcite ranges from  $43 \pm 5\%$  to  $100 \pm 5\%$  and that, conversely, the proportion of aragonite ranges from  $0 \pm 5\%$  to  $57 \pm 5\%$  (Table 3). In some experiments, the presence of two other phases, magnesite and vaterite, is also detected. Calcite is the only phase present in experiments #3, #14 and #15; calcite and aragonite are present in experiments #6, #7 and #9; calcite and magnesite in experiments #1, #2 and #10; calcite, aragonite and magnesite (up to  $7.5 \pm 5\%$  from XRD) in experiments #4, #5, #8, #11, #12 and #13. Vaterite was only detected in experiment #13 (proportion of  $9 \pm 5\%$  from XRD). Raman spectroscopy confirms the presence of calcite and aragonite but

not of magnesite or vaterite, perhaps due to the small amount of powder available for Raman analysis.

### 4.2. Mg and Ca contents and apparent $D_{\text{Mg}}$

Since the major mineral phases precipitated are calcite and aragonite, for which the Ca contents can be considered as constant, it is convenient to use Mg/Ca ratio instead of Mg and Ca contents to study the behaviour of Mg in solutions and minerals for the various experiments. In order to obtain representative measurements of the Mg/Ca ratio of the bulk precipitates, about 100–500 mg of powdered precipitates were analysed by ICP-AES (Carignan et al., 2001). These results can then be compared to Mg/Ca ratios calculated from the Mg intensities obtained during Mg isotopic analysis by MC-ICPMS of different sub-samples ( $\approx 10$ – $50$  mg of powdered precipitates for each sub-sample). The ICP-AES Mg/Ca ratios range from  $5.1 \pm 0.6$  to  $29.7 \pm 3.6$  mmol/mol (Table 3). Corresponding Mg measurements by MC-ICP-MS range between  $3.83 \pm 0.03$  mmol/mol (i.e. 930 ppm of Mg) and  $23.92 \pm 0.04$  mmol/mol (i.e. 5809 ppm of Mg) (Table 4). A large range of bulk Mg/Ca (up to a factor of  $\approx 4.5$ ) can be displayed by different sub-samples from the same experiment (see Table 4). This is most likely the result of (i) variable proportions of Mg-rich calcite and aragonite (Mg-poor) grains, (ii) variable Mg contents among calcite grains and (iii) magnesite “nugget” effects. It can be noticed that these various effects have some effect on the bulk Mg/Ca, but have negligible effect on the  $\delta^{26}\text{Mg}$  (Table 4).

The Mg content of the carbonates was also measured by electron microprobe on sub-samples (20 mg) of the precipitated minerals that were included in epoxy and then polished. We essentially performed in situ measurements in calcite grains because (i) the smallest crystals (in the micrometre size range) are most often lost during polishing and (ii) the Mg contents of aragonite are generally below the detection limit of the electron probe (the highest Mg content detected with electron probe is  $\approx 800 \pm 80$  ppm, all the other values are below the detection limit of  $\approx 700$  ppm). The Mg content of calcite is highly variable, either within a single crystalline grain (a difference of a factor of 4 has been found in some grains, Fig. 4), or among crystals collected from a single or different experiments (from below the detection limit of 700 ppm to  $20700 \pm 2070$  ppm, Supplementary material – Fig. A1). Most of the profiles were performed across the entire crystal (Fig. 4). In most cases, an increase in Mg content was observed along the growth axis (Fig. 4). The core was characterized by the lowest concentration of Mg measured in the crystal, whereas the rim shows the highest Mg content. This variation could partly explain the range of Mg contents displayed by the various carbonate powder sub-samples. From SEM measurements, the mean calcite Mg/Ca can be calculated for each experiment and ranges from  $3.3 \pm 0.1$  mol/mol (i.e.  $820 \pm 30$  ( $1\sigma_n$ ) ppm Mg) (exp #15) to  $28.3 \pm 0.8$  mol/mol (i.e.  $6870 \pm 190$  ( $1\sigma_n$ ) ppm Mg) (exp #11). This is generally consistent with Mg/Ca measured on larger sub-samples by ICP-AES.



Table 3  
Results of carbonate precipitation experiments.

Experiment #	Precipitated mass (mg)	Bulk Mg/Ca <sup>(1)</sup> (mmol/mol)	± (mmol/mol)	Bulk Mg <sup>(1)</sup> (ppm)	Calcite Mg <sup>(2)</sup> (ppm)	1σ <sub>n</sub> (n=) (ppm)	Calcite <sup>(3)</sup> (%)	Aragonite <sup>(3)</sup> (%)	Magnesite <sup>(3)</sup> (%)	Vaterite <sup>(3)</sup> (%)	Calculated Calcite <sup>(4)</sup> (%)	Calculated Aragonite <sup>(4)</sup> (%)	Calculated Magnesite <sup>(4)</sup> (%)	D <sub>Mg,calcite</sub>	1σ
1	545	12.39	1.49	2990	2043	44 (388)	98	0	2	–	99.7	0.0	0.3	0.042	0.004
2	178	9.26	1.11	2270	1246	30 (363)	99	0	1	–	99.6	0.0	0.4	0.026	0.001
3	630	9.52	1.14	2330	1636	25 (360)	99	0	0	–	99.8	0.0	0.2	0.033	0.003
4	779	29.58	3.55	6330	4297	148 (335)	83	10	5	–	88.4	10.7	0.9	0.044	0.005
5	840	18.95	2.27	4390	3691	69 (318)	79	19	1	–	80.1	19.4	0.5	0.035	0.006
6	660	8.61	1.03	2070	3247	47 (381)	43	57	0	–	43.0	56.8	0.2	0.033	0.004
7	604	29.39	3.53	6050	3268	55 (300)	72	20	0	–	77.5	21.3	1.2	0.034	0.003
8	301	5.08	0.61	1220	1415	68 (328)	98	1	1	–	99.1	0.9	0.0	0.058	0.004
9	1370	12.38	1.49	3030	4127	99 (489)	94	5	0	–	94.9	5.1	0.0	0.142	0.038
10	1053	6.10	0.73	1480	1117	22 (377)	99	0	1	–	99.9	0.0	0.1	0.041	0.007
11 <sup>a</sup>	3239	15.09	1.81	3610	6866	183 (577)	92	5	3	–	94.9	5.1	0.0	0.152	0.109
12 <sup>a</sup>	3399	20.89	2.51	4730	3397	172 (260)	81	13	6	–	85.6	13.8	0.6	0.069	0.053
				4660	3397	172 (260)	50	42	8	–	53.6	45.4	1.0		
13 <sup>a</sup>	3432	15.55	1.87	3620	2452	167 (132)	76	12	3	9	85.3	13.7	1.0	0.048	0.036
14 <sup>a</sup>	81	–	–		1568	31 (390)	100	–	–	–				0.033	0.001
15	515	–	–		812	30 (435)	100	–	–	–				0.032	0.004

Measured using (1) ICP-AES (error ±10% on bulk Mg measurements); (2) Electron microprobe; (3) Proportions determined from XRD measurements; (4) Proportion of carbonates calculated from the measured Mg content of the bulk precipitated and the one calculated from the XRD proportions of calcite and aragonite and their Mg content. The content of Mg in aragonite is calculated from the D<sub>Mg</sub> determined by Gaetani and Cohen (2006), and the Mg content of calcite was measured by electron probe (Supplementary material – Fig. A2).

<sup>a</sup> Experiments with the solution MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> present at the beginning.

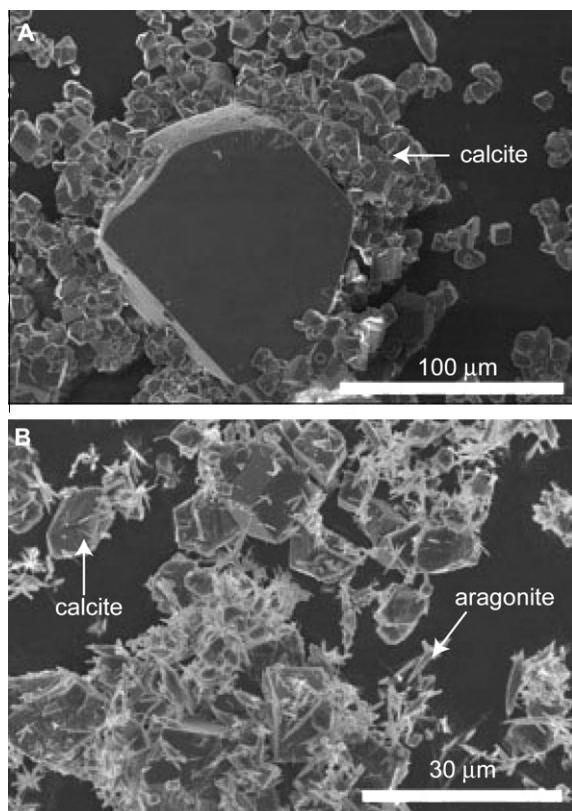


Fig. 3. Scanning electron microscope images of calcite and aragonite crystals precipitated from solutions with different Mg/Ca: (A) Mg/Ca = 0.2 mol/mol (experiment #1); (B) Mg/Ca = 0.4 mol/mol (experiment #4).

Significant changes of the Mg and Ca contents and the Mg/Ca ratio of the solution are observed for some experiments, even though the experimental settings were designed to minimize such effects. Two processes act to modify the Mg and Ca contents of the initial solution: (i) precipitation of calcite and aragonite during the experiments can increase the Mg/Ca ratio of the solution due to the removal of Ca from the solution, (ii) evaporation of the solution water leads to concentration of the dissolved salts (and therefore increases the Mg and Ca contents), although the Mg/Ca is unchanged. The Mg and Ca contents were measured in the final solutions of five experiments (Table 1). For the other experiments, they were calculated from the amount of precipitate and the measured Mg and Ca contents. Most of the experiments show a decrease in Ca of between 4 and 23% relative to the initial solutions, except three experiments (#11, #12 and #13) for which the decrease reaches 73% and two (#8 and #14), which show an increase of 11%. The changes of Mg are, as expected, much lower: between 0 and 2% for eight experiments, from 10 to 20% increase for four others and a decrease of 10% for two others (Table 1). As a result, there are pronounced changes in Mg/Ca<sub>solution</sub>: from ~2% to ~233% increase relative to the initial Mg/Ca. The effect of evaporation is best observed for experiments #8 and #14, where the Mg and Ca contents both increase by 12–15%, while the corresponding decrease of the solution is 12–16%.

Mg partition coefficients ( $D_{Mg}$ ) between precipitated calcite and aragonite and the solution can be calculated according to  $D_{Mg} = (Mg/Ca)_{\text{carbonates}} / (Mg/Ca)_{\text{solution}}$ , using the average of the initial and final solution Mg/Ca ratios and the Mg/Ca of carbonates. This exercise is hampered for aragonite by its very low Mg content (below the detection limit of electron microprobe), in agreement with the low  $D_{Mg}$  values previously reported for aragonite (from  $1.90 \times 10^{-5}$  to  $0.0014 \pm 0.0017$ ) (Zhong and Mucci, 1989; Gaetani and Cohen, 2006; Gabitov et al., 2008). In the case of calcite, more precise  $D_{Mg}$  can be calculated, using in situ measurements in calcite grains, but the limitation to the approach is the large variability of Mg concentrations in calcite (up to a factor of  $\approx 4$ , see Fig. 4). The core has values generally close to the equilibrium value (0.016 for example in Fig. 4), but the  $D_{Mg}$  value rapidly increases along the growth axis (Fig. 4). Using average values for calcite in a given experiment and propagating the error due to Mg heterogeneity (Supplementary material – Fig. A2), the calcite  $D_{Mg}$  values range from  $0.018 \pm 0.014$  to  $0.152 \pm 0.109$ , varying by a factor of 10. Most of the  $D_{Mg}$  values for calcite have a value around 0.036 (except experiments #9, #11 and #12). This value is in agreement with published data obtained from experiments performed at equilibrium under similar conditions (of pH, solution composition and temperature). Indeed, Mucci and Morse (1983), Howson et al. (1987), and Huang and Fairchild (2001) found an equilibrium  $D_{Mg}$  value of  $0.029 \pm 0.008$  at 25 °C. Huang and Fairchild (2001) found a  $D_{Mg}$  value of  $0.020 \pm 0.006$  at 15 °C.

#### 4.3. Mg isotopic compositions and apparent isotopic fractionation

The bulk  $\delta^{26}Mg$  values of the precipitated carbonates in the various experiments range from  $-3.96 \pm 0.17\text{‰}$  ( $2\sigma$ ) to  $-3.15 \pm 0.13\text{‰}$  ( $2\sigma$ ) (Table 4). There is no relationship between the  $\delta^{26}Mg$  values and the calcite/aragonite and the calcite/magnesite ratio, suggesting no direct control of mineralogy on the Mg isotopic fractionation. For each experiment, various sub-samples of carbonates (from 1 to 7, depending on the experiment), were analysed. Sub-samples of experiments #1, #2, #3, #8, #9, #10, #14 and #15 show no significant differences in  $\delta^{26}Mg$  values. Experiments #4, #6 and #7 display a 0.3–0.7‰ range of  $\delta^{26}Mg$  values among the various sub-samples. Four other experiments (#5, #11, #12 and #13) show a 0.4–0.5‰ range of  $\delta^{26}Mg$  values with no relationship with the Mg contents.

Two initial  $MgCl_2$  solutions yielded different  $\delta^{26}Mg$  values,  $-1.92 \pm 0.09\text{‰}$  ( $2\sigma_n$ ,  $n = 3$ ) and  $-1.67 \pm 0.03\text{‰}$  ( $2\sigma_n$ ,  $n = 13$ ) respectively (Table 1). The  $\delta^{26}Mg$  values of the final solutions after precipitation of the carbonates, when measured (i.e. for experiments #4 to #10, #12 and #13), were unchanged except for experiments #12 and #13. In these experiments, the  $\delta^{26}Mg$  values increased by 0.53‰, and 0.30‰, respectively (Table 1). The apparent bulk Mg isotopic fractionation between carbonate and solution ( $\Delta^{26}Mg_{\text{carbonate-solution}}$ ) is defined by:  $\Delta^{26}Mg_{\text{carbonate-solution}} = \delta^{26}Mg_{\text{bulk}} - \delta^{26}Mg_{\text{solution}}$ . Values for  $\Delta^{26}Mg_{\text{carbonate-solution}}$  range from  $-2.66 \pm 0.37\text{‰}$  to

Table 4

Mg isotopic composition of all experiments and their sub-samples and apparent bulk Mg isotopic fractionation.

Experiment #	Sub-sample	Mg (ppm)	$\delta^{26}\text{Mg}$ (‰)	$2\sigma$ (‰)	$\delta^{25}\text{Mg}$ (‰)	$2\sigma$ (‰)	$\delta^{26}\text{Mg}_{\text{bulk}}$ (‰)	$2\sigma$ (‰)	$\delta^{25}\text{Mg}_{\text{bulk}}$ (‰)	$2\sigma$ (‰)	$\Delta^{26}\text{Mg}$ (‰)	$2\sigma$ (‰)
1	A	2108	-4.04	0.09	-2.08	0.12	-3.96	0.17	-2.03	0.14	-2.29	0.21
	B	2193	-3.98	0.18	-2.07	0.15						
	C	2320	-3.98	0.16	-2.02	0.12						
	D	2772	-3.87	0.13	-1.98	0.13						
2	A	4207	-3.79	0.09	-1.92	0.03	-3.79	0.14	-1.94	0.13	-2.11	0.21
	B	1038	-3.78	0.14	-1.98	0.12						
	C	930	-3.79	0.20	-2.00	0.05						
3	A	2478	-3.84	0.20	-1.98	0.09	-3.80	0.20	-1.95	0.15	-2.12	0.27
	B	3068	-3.80	0.20	-1.96	0.02						
	C	2344	-3.75	0.15	-1.92	0.12						
4	A	3673	-3.94	0.25	-2.06	0.19	-3.84	0.12	-1.97	0.10	-2.16	0.19
	B	3297	-4.21	0.18	-2.15	0.15						
	C	4715	-3.90	0.13	-2.00	0.11						
	D	5048	-3.79	0.12	-1.93	0.10						
	E	4881	-3.83	0.14	-1.97	0.12						
	F	4531	-3.79	0.01	-1.92	0.07						
	G	4736	-3.55	0.02	-1.82	0.02						
5	A	4238	-3.55	0.14	-1.80	0.03	-3.68	0.11	-1.89	0.08	-2.00	0.18
	B	4290	-3.71	0.08	-1.90	0.04						
	C	3760	-3.82	0.03	-1.97	0.05						
	D	1927	-3.63	0.02	-1.87	0.02						
	E	4081	-3.68	0.10	-1.89	0.02						
6	A	2601	-4.04	0.23	-2.09	0.10	-3.73	0.13	-1.92	0.11	-2.06	0.19
	B	3605	-3.72	0.08	-1.92	0.01						
	C	3681	-3.45	0.12	-1.78	0.09						
	D	4171	-3.50	0.15	-1.78	0.11						
	E	4877	-3.47	0.12	-1.78	0.13						
	F	2912	-4.04	0.15	-2.07	0.13						
	G	2507	-4.32	0.32	-2.24	0.12						
7	A	4625	-3.29	0.05	-1.68	0.01	-3.44	0.10	-1.76	0.09	-1.78	0.16
	B	4143	-3.41	0.17	-1.73	0.11						
	C	3718	-3.54	0.14	-1.80	0.13						
	D	3822	-3.48	0.13	-1.77	0.13						
	E	4519	-3.46	0.05	-1.78	0.04						
	F	4018	-3.50	0.08	-1.81	0.08						
8	A	1314	-3.19	0.15	-1.65	0.12	-3.15	0.13	-1.62	0.10	-1.49	0.18
	B	1365	-2.99	0.09	-1.56	0.09						
	C	1866	-3.16	0.13	-1.63	0.12						
	D	1424	-3.25	0.11	-1.63	0.08						
9	A	2811	-3.78	0.11	-1.91	0.04	-3.84	0.13	-1.94	0.11	-2.17	0.18
	B	2991	-3.80	0.16	-1.93	0.14						
	C	2882	-3.82	0.13	-1.92	0.10						
	D	3050	-3.95	0.26	-2.00	0.15						
10	A	1502	-3.39	0.08	-1.75	0.06	-3.44	0.16	-1.79	0.13	-1.52	0.24
	B	1511	-3.48	0.13	-1.82	0.07						
	C	1456	-3.44	0.17	-1.82	0.11						
11 <sup>a</sup>	A	4651	-3.62	0.11	-1.86	0.12	-3.73	0.16	-1.92	0.12	-1.81	0.25
	B	5784	-3.80	0.08	-1.93	0.05						
	C	5203	-3.60	0.12	-1.87	0.06						
	D	5809	-3.64	0.17	-1.87	0.09						
	E	4651	-4.00	0.15	-2.07	0.07						
12 <sup>a</sup>	A	4080	-3.49	0.06	-1.78	0.08	-3.59	0.15	-1.84	0.13	-1.68	0.24
	B	3724	-3.85	0.13	-1.98	0.01						
	C	3528	-3.38	0.36	-1.72	0.16						
	D	4291	-3.65	0.07	-1.86	0.02						

(continued on next page)

Table 4 (Continued)

Experiment #	Sub-sample	Mg (ppm)	$\delta^{26}\text{Mg}$ (‰)	$2\sigma$ (‰)	$\delta^{25}\text{Mg}$ (‰)	$2\sigma$ (‰)	$\delta^{26}\text{Mg}_{\text{bulk}}$ (‰)	$2\sigma$ (‰)	$\delta^{25}\text{Mg}_{\text{bulk}}$ (‰)	$2\sigma$ (‰)	$\Delta^{26}\text{Mg}$ (‰)	$2\sigma$ (‰)
13 <sup>a</sup>	A	2237	-3.88	0.15	-2.02	0.06	-3.57	0.17	-1.82	0.12	-1.67	0.26
	B	2778	-3.54	0.06	-1.79	0.08						
	C	2264	-3.44	0.18	-1.75	0.06						
	D	1249	-3.26	0.07	-1.66	0.05						
14 <sup>a</sup>	A	2007	-3.92	0.15	-2.04	0.09	-3.93	0.03	-2.04	0.02	-2.26	0.04
	B	2006	-3.94	0.13	-2.04	0.09						
15	A	1086	-3.60	0.10	-1.85	0.05	-3.60	0.02	-1.85	0.02	-1.93	0.03

<sup>a</sup> Experiments with the solution  $\text{MgCl}_2$  and  $\text{CaCl}_2$  present at the beginning.

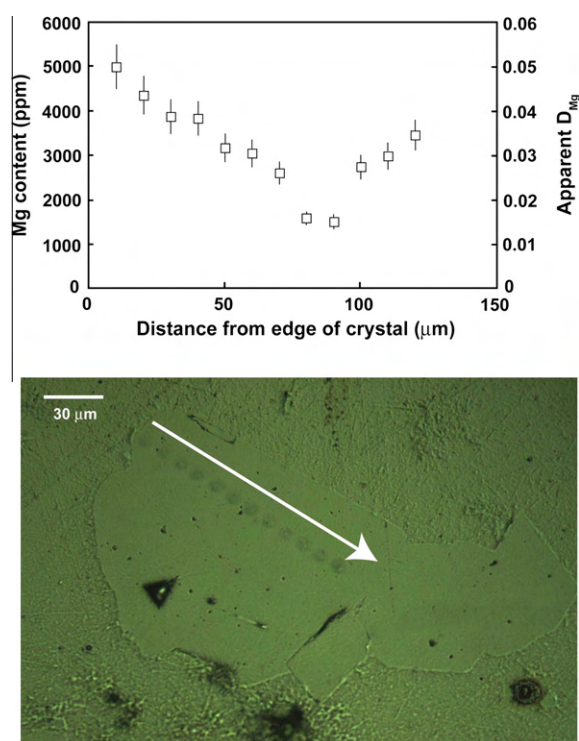


Fig. 4. Profile of Mg in a calcite grain (experiment #6). Lower panel shows microscope image of electron microscope spots. Note that the rim of the crystal is enriched in magnesium compared to the core.

$-1.33 \pm 0.14\text{‰}$  for all the experiments and their sub-samples. Reservoir effects on the  $\delta^{26}\text{Mg}$  values of the solution due to the precipitation of carbonates with negative  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  is minimal except for experiments #12 and #13. Applying the classical Rayleigh equation,  $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{solution}} = \delta^{26}\text{Mg}_{\text{solution initial}} + \Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}} \times \ln(f)$ , where  $f$  is the fraction of Mg remaining in solution at the end of the experiment, allows us to determine  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  for experiments #12 and #13 (see Fig 5). A value of  $-2.00 \pm 0.36\text{‰}$  is determined for these experiments. For experiment #11, the  $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{solution}}$  value is unknown but it can be estimated from experiments

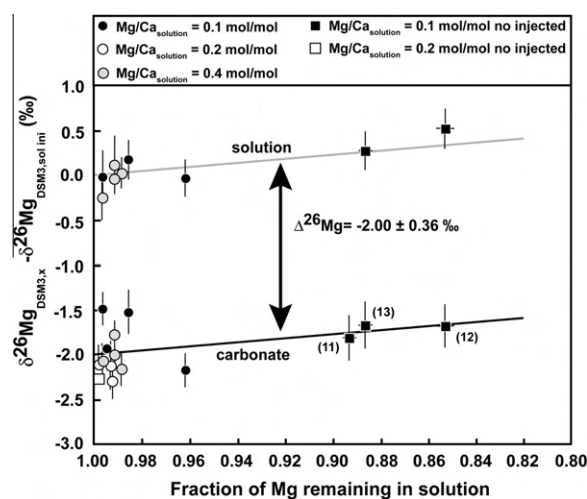


Fig. 5. Difference in  $\delta^{26}\text{Mg}$  value of the solution ( $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3,sol ini}}$ ) relative to the carbonate versus the fraction of Mg remaining in solution. Solid lines represent the results of a Rayleigh fractionation model applied to experiments #11, #12 and #13 (see text for details).

#12 and #13, which have an identical fraction of Mg remaining in solution at the end of the experiment. Averaging the  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  given by the different sub-samples of a given experiment, yields a range of  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  from  $-2.29 \pm 0.21\text{‰}$  to  $-1.49 \pm 0.18\text{‰}$ . Only three experiments (#7, #8 and #10) display higher values between  $-1.78 \pm 0.16\text{‰}$  and  $-1.49 \pm 0.18\text{‰}$ , whereas all the other experiments (12) have  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  close to  $-2.10\text{‰}$ . All these values for  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  fall within the range of previously published values for inorganic calcites ( $-2.80 \pm 0.08\text{‰}$  to  $-1.50 \pm 0.06\text{‰}$ ; Galy et al., 2002; Buhl et al., 2007; Immenhauser et al., 2010).

Experiments were conducted with different parameters (pH ranging from  $7.41 \pm 0.07$  to  $8.51 \pm 0.39$ , temperature ranging from  $16.18 \pm 0.73\text{ °C}$  to  $26.47 \pm 0.34\text{ °C}$  and  $\text{Mg}/\text{Ca}_{\text{solution}}$  ranging from 0.108 to 0.517) to investigate their effects on Mg isotope fractionation. No significant effect of these parameters on  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  is observed,

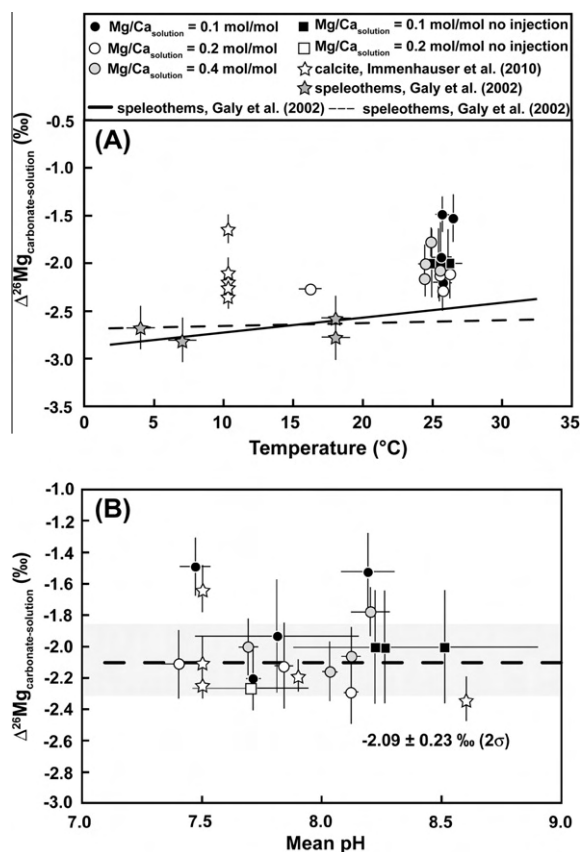


Fig. 6. (A) Mean  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  versus mean temperature. Also shown are values from inorganic calcite precipitation experiments reported by Immenhauser et al. (2010) and for speleothems (Galy et al., 2002). Lines represent the  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$ -temperature relationship defined by Galy et al. (2002). The dashed line is given by  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}} = -1.6 - 0.3 \times (1000/T)$  and the solid line by  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}} = 2 - 1.34 \times (1000/T)$ . No dependence with temperature is observed between 4 and 28  $^{\circ}\text{C}$ . (B) Mean  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  versus mean pH. Except for experiments #7, #8 and #10, all data fall into the range  $-2.09 \pm 0.23 \text{‰}$  as shown by the dashed line.

within the range investigated (see Fig. 6). The present results show that environmental parameters (temperature, pH and  $\text{Mg}/\text{Ca}_{\text{solution}}$ ) have little (if any) influence on the Mg isotope fractionation between carbonates and solution.

The variability in  $\text{Mg}/\text{Ca}$  displayed by various sub-samples, due mainly to the presence of aragonite and, in some cases, magnesite, is not reflected in the  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  since most experiments lead to similar isotope fractionation, despite significant differences in the proportion of these minerals (Tables 3 and 4). For aragonite, the published  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{aragonite-solution}}$  is  $-1 \text{‰}$  (Chang et al., 2004; Hippler et al., 2009), but its low Mg level implies that at least 80% of carbonate would have to be aragonite to significantly change the Mg isotope composition. Some sub-samples (#1, #2, #7, #10, #14, #15) display much higher Mg content than the calcite Mg content, suggesting the presence of magnesite. However, their corresponding  $\Delta^{26}\text{Mg}$  is not different from other experiments. This

strongly suggests that the  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{magnesite-solution}}$  is close to the  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{calcite-solution}}$ , although this would need to be specifically verified.

## 5. DISCUSSION

### 5.1. Constraints on the magnesite fraction from the budget of Mg

Because Mg is a trace element in calcite and aragonite, a small fraction of magnesite (typically 1%) in the precipitated carbonates can significantly affect the budget of Mg (i.e. concentrations and possibly isotopic composition). The magnesite fraction cannot be determined accurately from XRD because the detection limit is 1–2% (and can go up to 5% for small amounts of powder). Nevertheless, the magnesite fraction can be calculated by comparison of the measured Mg contents of the bulk precipitates with that calculated from the XRD proportions of calcite and aragonite and their respective Mg content (Supplementary material – Fig. A2). For calcite, the average Mg contents are those determined from electron microprobe data (Table 3), while for aragonite “theoretical” Mg contents were calculated from published estimates of  $D_{\text{Mg}}$  ( $0.0013 \pm 0.0008$ , Gaetani and Cohen, 2006) and the average  $\text{Mg}/\text{Ca}$  of the solutions (note that because Mg is very incompatible in aragonite, variations in the value of  $D_{\text{Mg}}$  have little influence on the budget of Mg). This budget of Mg shows that magnesite is present in nearly all experiments but only as a minor component, from 0 to 1% (Supplementary material – Fig. A2). Two experiments (#9 and #11) have too low Mg bulk contents, even considering 0% magnesite in the carbonates. This might be due to the Mg heterogeneity of calcite as observed along the profile in some calcite grains (Fig. 4; Supplementary material – Fig. A1). In Table 3, the fractions of calcite and aragonite measured by XRD have been corrected for the fraction of magnesite determined by this method. This correction is generally not significant.

### 5.2. Mineralogy

Precipitation of both calcite and aragonite in our experiments is consistent with the fields of stability experimentally determined for calcite and aragonite as a function of temperature and  $\text{Mg}/\text{Ca}$  ratio of the solution (Morse et al., 1997). Calcite preferentially precipitates when the  $\text{Mg}/\text{Ca}$  ratio of the solution is below 0.5 mol/mol for the entire studied range of temperature. Aragonite precipitation is promoted when temperature or  $\text{Mg}/\text{Ca}$  are high. For example, at 15  $^{\circ}\text{C}$ , a  $\text{Mg}/\text{Ca}$  ratio of  $\approx 2.4$  mol/mol is needed to precipitate aragonite, whereas a ratio of only 0.8 mol/mol is sufficient at 25  $^{\circ}\text{C}$  (Morse et al., 1997). Between these two areas, calcite initially precipitates, and then aragonite can grow at the surface of calcite (Morse et al., 1997), resulting in a mixture of aragonite and calcite. At the beginning of our experiments,  $\text{Mg}/\text{Ca}$  ratios of the solutions are below 0.5 mol/mol. Thus, solution  $\text{Mg}/\text{Ca}$  cannot account for the presence of aragonite in nine of the experiments. During the course of the experiment, the

solution Mg/Ca increases due to carbonate precipitation. However, the average Mg/Ca ratios (taking into account the final and the initial solution) are still below 0.5 mol/mol. Thus, another cause than the Mg/Ca ratios of the bulk solution seems required to explain the presence of aragonite in 9 experiments. Formation of aragonite could be due to the presence of a magnesium-rich solid solution at the surface of the calcite crystal, which could promote the precipitation of aragonite. This process has been shown to be favoured by the calcite lattice distortion due to the incorporation of magnesium during calcite precipitation (Falini et al., 1994; Morse et al., 1997). The presence of aragonite could also be due to the partial dissolution of calcite, followed by the precipitation of aragonite from the fluid.

The presence of magnesite is not expected for the present experimental conditions. In the laboratory, magnesite precipitates at high temperature (55–100 °C) and high  $p\text{CO}_2$  (5–20 bar) (Gloss, 1938; Baron and Favre, 1958; Usdowski, 1989; Hänchen et al., 2008). However, Deelman (1999, 2001) showed that magnesite could be formed at lower temperature (40 to 100 °C) and under atmospheric pressure in a Na–Cl-rich environment. Deelman (2003) also showed that  $\text{MgCO}_3$  could precipitate in the system  $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  at temperatures higher than 40 °C according to the following reaction:



The formation of magnesite in the present experiments might thus be explained by the high concentration of Cl and  $\text{NH}_3$  in the solution, suggesting that magnesite can form at temperatures lower than previously estimated.

### 5.3. Effect of calcite formation on $D_{\text{Mg}}$ and $\Delta^{26}\text{Mg}$

Most of the experimental calcite grains analysed by electron microprobe have compositions showing enrichments in Mg relative to the compositions expected for equilibrium with the solution. The equilibrium  $D_{\text{Mg,eq}}$  during calcite formation is estimated to be  $0.029 \pm 0.008$  at 25 °C and  $0.020 \pm 0.006$  at 15 °C from previous experimental studies (Mucci and Morse, 1983; Howson et al., 1987; Huang and Fairchild, 2001) for the solution Mg/Ca and chemical composition used in these experiments. The Mg enrichments, defined as  $D_{\text{Mg,apparent}}/D_{\text{Mg,eq}}$ , range from  $\sim 1.5$  to  $\sim 8$  (Fig. 7). These Mg content enrichments are not always associated with  $\delta^{26}\text{Mg}$  enrichments in  $^{26}\text{Mg}$ . Precipitated carbonates from four experiments show large Mg enrichments and still have a value of  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  not significantly different from the mean value of  $-2.09 \pm 0.23\text{‰}$  calculated from thirteen experiments while four other experiments show significant higher values of  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  with moderate Mg enrichments (Fig. 7). This strongly suggests that at least two different processes act to control the Mg and  $^{26}\text{Mg}$  enrichments.

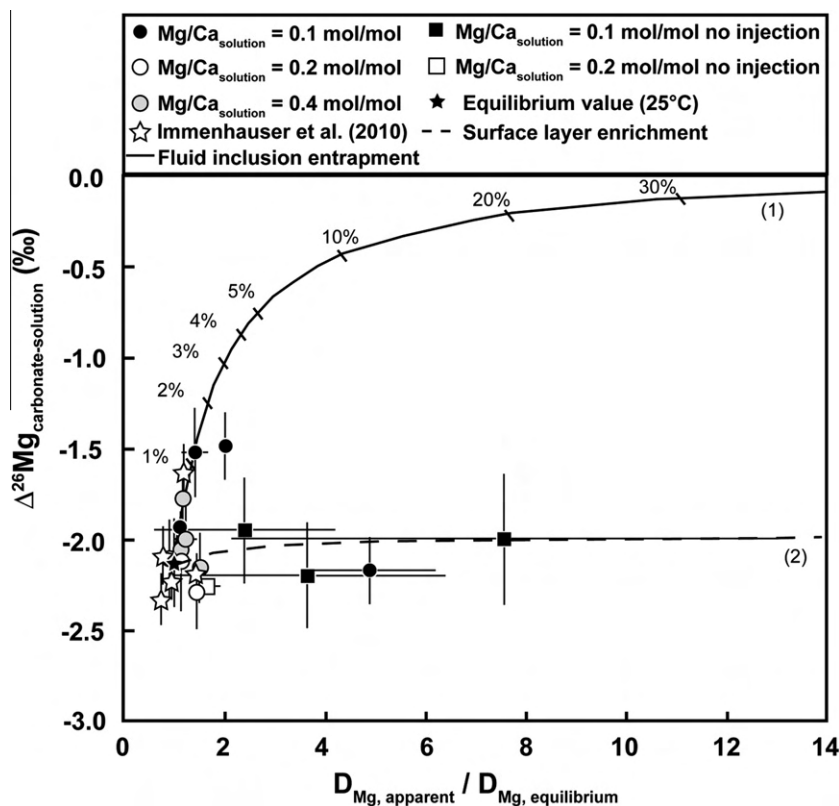


Fig. 7. Mean  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  compared to the ratio of apparent  $D_{\text{Mg}}$  and  $D_{\text{Mg}}$  at equilibrium ( $D_{\text{Mg,apparent}}/D_{\text{Mg,eq}}$ ). Curve (1) represents incorporation of fluid inclusions. Curve (2) corresponds to surface layer enrichment with an enrichment factor ( $F$ ) of 14. Most experiments have constant  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  despite variable  $D_{\text{Mg,apparent}}/D_{\text{Mg,eq}}$ .

The first process, which is indicated by the microscopic observations of the experimental calcites (see Section 4.1), is entrapment by the growing calcite crystals of small amounts of the solution as fluid inclusions. Assuming that the fluid inclusions have the same chemical and isotopic compositions as the bulk solution, a simple mixing calculation (curve 1 in Fig. 7) shows that the 4 experimental calcite precipitates with significant  $^{26}\text{Mg}$  enrichments and moderate Mg enrichments can be explained by a very small contribution of Mg located in fluid inclusions (typically less than 0.2 volume% of fluid inclusions corresponding to less than 0.005 mol% of Mg in the calcite coming from the fluid inclusions). Note that the isotope composition of one experimental calcite in Immenhauser et al. (2010), which was proposed to be due to higher precipitation rate, could also be explained by incorporation of fluid inclusions (Fig. 7).

The second process could be the entrapment by the growing calcite crystals of a surface layer enriched in Mg, named “surface entrapment” by Watson and Liang (1995) and Watson (1996, 2004). In this scenario, a layer enriched in Mg by a factor  $F$  relative to equilibrium partitioning between calcite and solution, is present at the surface of the growing calcite crystals and is incorporated within the crystal. Depending on the growth rate, incorporation of a new surface layer can occur before or after the excess Mg brought to the crystal by the incorporation of the previous surface layer is redistributed by diffusion towards the interior of the crystal. This leads either to Mg equilibrium in case of slow growth rate or to Mg disequilibrium in case of rapid growth. The highest  $D_{\text{Mg,apparent}}/D_{\text{Mg,eq}}$  values in the present experimental calcites can be explained by a surface enrichment factor  $F > 8$ . The fact the  $\Delta^{26}\text{Mg}$

$\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  is constant for various  $D_{\text{Mg,apparent}}/D_{\text{Mg,eq}}$  ratios, i.e. for various growth rates, indicates that Mg isotopic fractionation does not occur during the incorporation of Mg from the surface layer into the crystal, but during the formation of the surface layer, in other words during the attachment of Mg to the surface of the calcite crystal. This model is confirmed by the fact that the experiments with the highest  $D_{\text{Mg,apparent}}/D_{\text{Mg,eq}}$  values also have the highest mass precipitated (experiments #11, #12, #13; Table 3). If this interpretation is correct, then the process which governs Mg isotopic equilibrium (i.e. Mg attachment to the surface) is different from the process which governs Mg elemental partitioning (effect of growth rate on the incorporation of the surface layer) so that equilibrium  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  values can be obtained for various  $D_{\text{Mg}}$  values.

Considering all experiments with no sign of fluid inclusion incorporation, a mean  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{calcite-solution}}$  of  $-2.09 \pm 0.23\text{‰}$  can be calculated, which is close to that reported by Immenhauser et al. (2010) for inorganically precipitated calcite. Combining the Immenhauser et al. (2010) values and our mean value, a value for equilibrium Mg isotopic fractionation during calcite formation at 25 °C of  $-2.13 \pm 0.24\text{‰}$  can be proposed.

#### 5.4. Vital effects on Mg

These experiments suggest that the  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{calcite-solution}}$  at equilibrium is  $-2.13 \pm 0.24\text{‰}$ , and that this value does not vary with the Mg/Ca of the solution, temperature or solution pH. This result opens the possibility to use  $\delta^{26}\text{Mg}$  values of marine carbonates to reconstruct past seawater  $\delta^{26}\text{Mg}$  values, and to provide clues about the causes of ocean Mg/Ca variations. However, most Mg/Ca and  $\delta^{26}\text{Mg}$  measurements are based on biogenic carbonates (i.e. foraminifera, coral, mollusk shell...), and could be subject to vital effects. Several studies have reported the Mg/Ca and the  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{calcite-solution}}$  of various biogenic calcites (Pogge von Strandmann, 2008; Hippler et al., 2009; Ra et al., 2010; Müller et al., 2011; Yoshimura et al., 2011).

If the  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  is reported according to the  $D_{\text{Mg}}/D_{\text{Mg,eq}}$  (with  $D_{\text{Mg,eq}} = 0.017$ , Mucci, 1987), significantly different behavior is observed for (1) high magnesium calcite (HMC) and (2) low magnesium calcite (LMC) organisms (Fig. 8). (1) HMC, including echinoids, red algae (Hippler et al., 2009) and deep-sea corals (Yoshimura et al., 2011), has  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{calcite-solution}}$  close to the equilibrium value. However, echinoids and red algae exhibit  $D_{\text{Mg}}$  values lower than the equilibrium value determined in this study for calcite. This could reflect the precipitation of the calcite from a transient amorphous phase (Beniash et al., 1997; Wombacher et al., 2011) or some biomineralisation processes. Deep-sea octocorals have a small enrichment in Mg, compared to inorganic calcite. This enrichment could be due to the mode of calcification of these corals, i.e. accumulation of sclerite in an organic gel (Goldberg and Benayahu, 1987; Grillo et al., 1993). Nevertheless, these HMC organisms show  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  and  $D_{\text{Mg}}$  near equilibrium. Consequently, it is likely that Mg incorporation in these

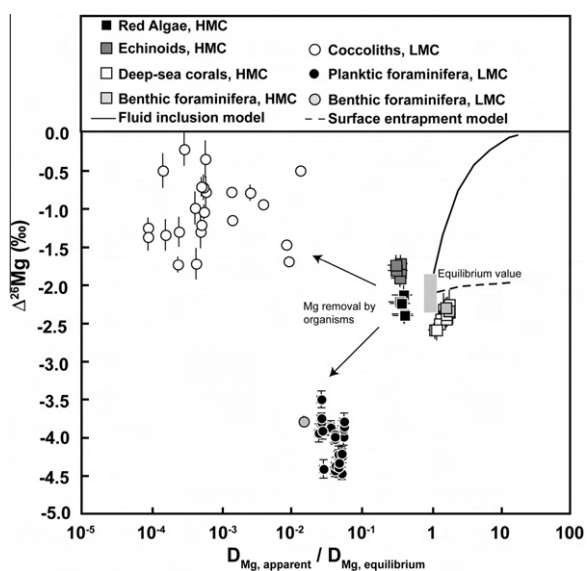


Fig. 8. Mean  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{calcite-solution}}$  compared to the ratio between the mean apparent  $D_{\text{Mg}}$  and the  $D_{\text{Mg}}$  at equilibrium for red algae and echinoids (Hippler et al., 2009), deep-sea corals (Yoshimura et al., 2011), foraminifera (Pogge von Strandmann, 2008; Yoshimura et al., 2011) and coccoliths (Ra et al., 2010; Müller et al., 2011). HMC organisms seem to precipitate their calcite close to equilibrium whereas LMC organisms precipitate with a strong biological control on their Mg content, affecting their Mg isotopic compositions.

organisms is not strongly controlled by biological processes.

(2) In contrast to HMC organisms, LMC organisms (coccoliths and planktonic foraminifera) display large differences in Mg/Ca and  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  compared to equilibrium. These two organisms show a large range of Mg/Ca ratios (from 0.11 to 7.26 mmol/mol for coccoliths and from 2.3 to 5.4 mmol/mol for foraminifera) and  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{calcite-solution}}$  ( $-0.23\text{‰}$  to  $-1.74\text{‰}$  for coccoliths and  $-4.48\text{‰}$  to  $-3.51\text{‰}$  for foraminifera). This suggests a strong biological control on the incorporation of Mg. For foraminifera, it is thought that calcitic tests form from seawater vacuoles, which are chemically modified in the cytoplasm with, in particular, a decrease in their Mg content (Erez, 2003; Bentov and Erez, 2006). Mg removal from these vacuoles could occur by simple diffusion through the membrane or by active pumping (Zeebe and Sanyal, 2002; Bentov and Erez, 2006; Pogge von Strandmann, 2008). The methods of Mg removal from seawater vacuoles appears to lead to higher Mg isotopic fractionation (Pogge von Strandmann, 2008) than measured in inorganic calcite, with a preferential removal of  $^{26}\text{Mg}$ .

Unlike foraminifera, coccoliths show a lower isotopic fractionation than inorganic calcite (Ra et al., 2010; Müller et al., 2011). The coccolith plates are formed intracellularly in specialist vesicles (Van der Wal et al., 1983; Young et al., 1992). The control of the Mg content is unknown, but seems to be related to transport via unique membrane channels observed in bacteria and higher plants (Müller et al., 2011). This transport seems to favour  $^{26}\text{Mg}$  compared to inorganic precipitation. At the moment, it is still difficult to identify the major control on the Mg content and Mg isotope fractionation in coccoliths, but it seems that the different modes of Mg transport of foraminifera and coccoliths are associated with different isotope fractionations.

The HMC organisms (red algae, echinoids, deep-sea calcite corals and some benthic foraminifera) seem to be a promising potential proxy of the Mg isotopic composition of seawater as their  $D_{\text{Mg}}$  and  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{calcite-solution}}$  are close to inorganic calcite equilibrium. In contrast, there is a strong biological control on Mg/Ca and  $\delta^{26}\text{Mg}$  of planktonic foraminifera and coccoliths.

## 6. CONCLUSIONS

Evaluation of Mg/Ca partitioning and Mg isotope fractionation during calcite formation has been evaluated under various conditions (pH, temperature, Mg/Ca ratio of the solution). Fifteen experiments were performed at pH ranging from  $7.41 \pm 0.07$  to  $8.51 \pm 0.39$ , temperature ranging from  $16.2 \pm 0.7$  °C to  $26.5 \pm 0.3$  °C and Mg/Ca<sub>solution</sub> ranging from 0.108 to 0.517 mol/mol. The main results of this work are:

- (1) The Mg content and the calculated apparent  $D_{\text{Mg}}$  were determined from 5800 electronic probe analyses. The  $D_{\text{Mg}}$  values range from  $0.018 \pm 0.014$  to  $0.152 \pm 0.109$ . An increase in  $D_{\text{Mg}}$  is observed from the core to the rim of calcite crystal grains suggesting an effect of calcite growth processes.

- (2) The  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  values range from  $-2.53 \pm 0.25\text{‰}$  to  $-1.33 \pm 0.14\text{‰}$  and do not vary with pH, temperature or solution Mg/Ca. The majority of our experiments have  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  of  $-2.09 \pm 0.23\text{‰}$ . Considering our value and the one determined by Immenhauser et al. (2010), we suggest a Mg isotopic fractionation of  $-2.13 \pm 0.24\text{‰}$  for inorganic calcite.
- (3) The measured ranges in  $D_{\text{Mg}}$  and  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  can be explained in terms either of incorporation of fluid inclusions or surface entrapment. High values of  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  correspond to the incorporation of fluid inclusions, whereas surface entrapment explains high  $D_{\text{Mg}}$ , whereby the surface layer is enriched in Mg with no additional isotopic fractionation.
- (4) HMC organisms appear to precipitate their calcite close to the equilibrium value (both in  $D_{\text{Mg}}$  and in  $\Delta^{26}\text{Mg}$ ) and thus represent a potential proxy of the Mg isotopic composition of seawater. In contrast, the  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{carbonate-solution}}$  of LMC organisms is strongly controlled by vital effects due to Mg removal from the calcification medium.

## ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank A. Schumacher (CRPG) for his technical help during Mg separation and Mg isotope measurements by MC-ICP-MS. The authors are grateful to B. Marie, D. Yeghicheyan and C. Cloquet from the SARM (National facilities at CRPG). M-C Caumon (G2R, Nancy) is thanked for RAMAN analyses. P. Telouk (ENS Lyon) is thanked for his technical help during the Nu ICP-MS measurements. We acknowledge S. De Sousa, O. Rouer (SCEM, Nancy) and M. Fialin (Centre de microanalyse Camparis, Paris) for their technical help for electron probe measurements. We thank G. Ollivier for XRD analyses. Mathieu Roskosz (UMET, Université Lille 1) is thanked for his calculation of carbonate proportions from XRD spectra. We thank Adrian Immenhauser, Rachael James, Ed Tipper, and the Associate Editor Derek Vance for insightful comments which contributed to improve the manuscript. This project was funded by the ANR ISOSIL (NV), and the Lorraine Region (CRB). This is CRPG contribution n°2162.

## APPENDIX A. SUPPLEMENTARY DATA

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.05.024>.

## REFERENCES

- Baron G. and Favre J. (1958) Etat actuel des recherches en direction de la synthèse de la dolomie. *Rev. I. Fr. Petrol.* **13**, 1067–1085.
- Beniash E., Aizenberg J., Addadi L. and Weiner S. (1997) Amorphous calcium carbonate transforms into calcite during sea urchin larval spicule growth. *P. Roy. Soc. B Biol. Sci.* **264**, 461–465.
- Bentov S. and Erez J. (2006) Impact of biomineralization processes on the Mg content of foraminiferal shells: a biological



- perspective. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **7**, Q01P08. <http://dx.doi.org/10.1029/2005GC001015>.
- Berner E. K. and Berner R. A. (1987) The global water cycle. *Geochemistry and Environment*, 397.
- Bizzarro M., Paton C., Larsen K., Schiller M., Trinquier A. and Ulfbeck D. (2011) High-precision Mg-isotope measurements of terrestrial and extraterrestrial material by HR-MC-ICPMS-implications for the relative and absolute Mg-isotope composition of the bulk silicate Earth. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **26**, 565–577.
- Bolou-Bi E. B., Vigier N., Brenot A. and Poszwa A. (2009) Magnesium isotope compositions of natural reference materials. *Geostand. Geoanal. Res.* **33**, 95–109.
- Bourdon B., Tipper E. T., Fitoussi C. and Stracke A. (2010) Chondritic Mg isotope composition of the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 5069–5083.
- Broecker W. and Yu E. (2011) What do we know about the evolution of Mg to Ca ratios in seawater? *Paleoceanography* **26**, PA3203. <http://dx.doi.org/10.1029/2011PA002120>.
- Buhl D., Immenhauser A., Smeulders G., Kabiri L. and Richter D. K. (2007) Time series  $\delta^{26}\text{Mg}$  analysis in speleothem calcite: kinetic versus equilibrium fractionation, comparison with other proxies and implications for palaeoclimate research. *Chem. Geol.* **244**, 715–729.
- Burton E. A. and Walter L. M. (1991) The effects of  $\text{PCO}_2$  and temperature on magnesium incorporation in calcite in seawater and  $\text{MgCl}_2$ – $\text{CaCl}_2$  solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 777–785.
- Busenberg E. and Niel Plummer L. (1989) Thermodynamics of magnesian calcite solid-solutions at 25 °C and 1 atm total pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1189–1208.
- Carignan J., Hild P., Mevelle G., Morel J. and Yeghicheyan D. (2001) Routine analyses of trace element in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: a study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostand. Newslett.* **25**, 187–198.
- Chakrabarti R. and Jacobsen S. B. (2010) The isotopic composition of magnesium in the inner solar system. *Earth Planet. Sci. Lett.* **293**, 349–358.
- Chang V. T. C., Makishima A., Belshaw N. S. and O’Nions R. K. (2003) Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **18**, 296–301.
- Chang V. T. C., Williams R. J. P., Makishima A., Belshaw N. S. and O’Nions R. K. (2004) Mg and Ca isotope fractionation during  $\text{CaCO}_3$  biomineralisation. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **323**, 79–85.
- Chen T., Neville A. and Yuan M. (2005) Assessing the effect of  $\text{Mg}^{2+}$  on  $\text{CaCO}_3$  scale formation-bulk precipitation and surface deposition. *J. Cryst. Growth* **275**, e1341–e1347.
- Coggon R. M., Teagle A. H., Smith-Duque C. E., Alt J. C. and Cooper M. J. (2010) Reconstructing past seawater Mg/Ca and Sr/Ca from mid-ocean ridge flank calcium carbonate veins. *Science* **327**, 1114–1117.
- Deelman J. C. (1999) Low-temperature nucleation of magnesite and dolomite. *Neues JB. Miner. Monat.*, 289–302.
- Deelman J. C. (2001) Breaking Ostwald’s rule. *Chem. Erde Geochem.* **61**, 224–235.
- Deelman J. C. (2003) Low-temperature formation of dolomite and magnesite. *Compact Disc Publ. Geol. Ser.*, 186–210.
- Demicco R. V., Lowenstein T. K., Hardie L. A. and Spencer R. J. (2005) Model of seawater composition for the Phanerozoic. *Geology* **33**, 877–880.
- DePaolo D. J. (2010) Surface kinetic model for isotopic and trace element fractionation during precipitation of calcite from aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 1039–1056.
- Devery D. M. and Ehlmann A. J. (1981) Morphological changes in a series of synthetic Mg-calcites. *Am. Mineral.* **66**, 592–595.
- Dickson J. A. D. (2002) Fossil echinoderms As monitor of the Mg/Ca ratio of Phanerozoic oceans. *Science* **298**, 1222–1224.
- Dickson A. G. and Millero F. J. (1987) A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep Sea Res. A Oceanogr. Res. Pap.* **34**, 1733–1743.
- Erez J. (2003) The Source of Ions for Biomineralization in Foraminifera and Their Implications for Paleoceanographic Proxies. *Rev. Mineral. Geochem.* **54**, 115–149.
- Falini G., Gazzano M. and Ripamonti A. (1994) Crystallization of calcium carbonate in presence of magnesium and polyelectrolytes. *J. Cryst. Growth* **137**, 577–584.
- Foster G. L., Pogge von Strandmann P. A. E. and Rae J. W. B. (2010) Boron and magnesium isotopic composition of seawater. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **11**, Q08015. <http://dx.doi.org/10.1029/2010GC003201>.
- Füchtbauer H. and Hardie L. A. (1976) Experimentally determined homogeneous distribution coefficients for precipitated magnesian calcites: applications to marine carbonate cements. *Geol. Soc. Am. Abstr. Prog.* **8**, 877.
- Gabitov R. I., Gaetani G. A., Watson E. B., Cohen A. L. and Ehrlich H. L. (2008) Experimental determination of growth rate effect on  $\text{U}^{6+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  partitioning between aragonite and fluid at elevated  $\text{U}^{6+}$  concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 4058–4068.
- Gaetani G. A. and Cohen A. L. (2006) Element partitioning during precipitation of aragonite from seawater: a framework for understanding paleoproxies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4617–4634.
- Galy A. (2003) Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements. *J. Anal. At. Spectrom.* **18**, 1352–1356.
- Galy A., Bar-Matthews M., Halicz L. and O’Nions R. K. (2002) Mg isotopic composition of carbonate: insight from speleothem formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **201**, 105–115.
- Given R. K. and Wilkinson B. H. (1985a) Kinetic control of morphology, composition, and mineralogy of abiotic sedimentary carbonates. *J. Sediment. Petrol.* **55**, 109–119.
- Given R. K. and Wilkinson B. H. (1985b) Kinetic control of morphology, composition, and mineralogy of abiotic sedimentary carbonates-reply. *J. Sediment. Petrol.* **55**, 109–119.
- Gloss G. (1938) Über Magnesiumkarbonate und wässrige Salzsyste-me mit Magnesium-karbonaten. Ph. D. Thesis, Friedrich-Wilhelm-Universität Berlin, 87 pp.
- Goldberg W. M. and Benayahu Y. (1987) Spicule formation in the gorgonian coral *Pseudoplexaura flagellosa*. 1: demonstration of intracellular and extracellular growth and the effect of ruthenium red during decalcification. *Bull. Mar. Sci.* **40**, 287–303.
- Gran G. (1952) Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst* **77**, 661–671.
- Grillo M. C., Goldberg W. M. and Allemand D. (1993) Skeleton and sclerite formation in the precious red coral *Corallium rubrum*. *Mar. Biol.* **117**, 119–128.
- Gruzensky P. M. (1967) Growth of calcite crystals. In: *Crystal Growth, Conference Proceedings of the international Conference on Crystal Growth*. Supplement to J. Phys. Chem. solid, S: 365.
- Hänchen M., Prigobbe V., Baciocchi R. and Mazzotti M. (2008) Precipitation in the Mg-carbonate system – effects of temperature and  $\text{CO}_2$  pressure. *Chem. Eng. Sci.* **63**, 1012–1028.
- Hardie L. A. (1996) Secular variation in seawater chemistry: an explanation for the coupled secular variation in the mineralo-

- gies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y. *Geology* **24**, 279–283.
- Hartley G. and Mucci A. (1996) The influence of  $\text{PCO}_2$  on the partitioning of magnesium in calcite overgrowths precipitated from artificial seawater at 25 °C and 1 atm total pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 315–324.
- Hasiuk F. J. and Lohmann K. C. (2010) Application of calcite Mg partitioning functions to the reconstruction of paleocean Mg/Ca. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 6751–6763.
- Higgins J. A. and Schrag D. P. (2010) Constraining magnesium cycling in marine sediments using magnesium isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 5039–5053.
- Hippler D., Buhl D., Witbaard R., Richter D. K. and Immenhauser A. (2009) Towards a better understanding of magnesium-isotope ratios from marine skeletal carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 6134–6146.
- Holland H. D. and Zimmermann H. (2000) The dolomite problem revisited I. *Int. Geol. Rev.* **42**, 481–490.
- Holland H. D., Horita J. and Seyfried W. E. (1996) On the secular variations in the composition of Phanerozoic marine potash evaporites. *Geology* **24**, 993–996.
- Horita J., Weinberg A., Das N. and Holland H. D. (1996) Brine inclusions in halite and the origin of the Middle Devonian Prairie evaporites of Western Canada. *J. Sediment. Res.* **66**, 956–964.
- Horita J., Zimmermann H. and Holland H. D. (2002) Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: implications from the record of marine evaporites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3733–3756.
- Howson M. R., Pethybridge A. D. and House W. A. (1987) Synthesis and distribution coefficient of low-magnesium calcites. *Chem. Geol.* **64**, 79–87.
- Huang Y. and Fairchild I. J. (2001) Partitioning of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 47–62.
- Immenhauser A., Buhl D., Richter D., Niedermayr A., Riechelmann D., Dietzel M. and Schulte U. (2010) Magnesium-isotope fractionation during low-Mg calcite precipitation in a limestone cave – field study and experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4346–4364.
- Katz A. (1973) The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25 °C and one atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 1563–1586.
- Kovalevich V. M., Peryt T. M. and Petrichenko O. I. (1998) Secular variation in seawater chemistry during the Phanerozoic as indicated by brine inclusions in halite. *J. Geol.* **106**, 695–712.
- Lemarchand D., Wasserburg G. J. and Papanastassiou D. A. (2004) Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4665–4678.
- Lowenstein T. K., Timofeeff M. N., Brennan S. T., Hardie L. A. and Demicco R. V. (2001) Oscillations in phanerozoic seawater chemistry: evidence from fluid inclusions. *Science* **294**, 1086–1088.
- Lowenstein T. K., Hardie L. A., Timofeeff M. N. and Demicco R. V. (2003) Secular variation in seawater chemistry and the origin of calcium chloride basinal brines. *Geology* **31**, 857–860.
- Mackenzie F. T., Agegian C. R. and Crick R. E. (1986) Biomineralization and tentative links to plate tectonics: origin, evolution, and modern aspects of biomineralization in plants and animals. In *Fifth International Symposium on Biomineralization*, Arlington, TX.
- Mehrbach C., Culberso Ch., Hawley J. E. and Pytkowicz Rm. (1973) Measurement of apparent dissociation-constants of carbonic-acid in seawater at atmospheric-pressure. *Limnol. Oceanogr.* **18**, 897–907.
- Morse J. W., Wang Q. and Tsio M. Y. (1997) Influences of temperature and Mg:Ca ratio on  $\text{CaCO}_3$  precipitates from seawater. *Geology* **25**, 85–87.
- Mucci A. (1987) Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1977–1984.
- Mucci A. and Morse J. W. (1983) The incorporation of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 217–233.
- Müller M. N., Kisakürek B., Buhl D., Gutperlet R., Kolevica A., Riebesell U., Stoll H. and Eisenhauer A. (2011) Response of the coccolithophores *Emiliania huxleyi* and *Coccolithus braarudii* to changing seawater  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations: Mg/Ca, Sr/Ca ratios and  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $\delta^{26/24}\text{Mg}$  of coccolith calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 2088–2102.
- Nürnberg D., Bijma J. and Hemleben C. (1996) Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 803–814.
- Oomori T., Kaneshima H., Maezato Y. and Kitano Y. (1987) Distribution coefficient of  $\text{Mg}^{2+}$  ions between calcite and solution at 10–50 °C. *Mar. Chem.* **20**, 327–336.
- Pearson N. J., Griffin W. L., Alard O. and O'Reilly S. Y. (2006) The isotopic composition of magnesium in mantle olivine: records of depletion and metasomatism. *Chem. Geol.* **226**, 115–133.
- Pogge von Strandmann P. A. E. (2008) Precise magnesium isotope measurements in core top planktic and benthic foraminifera. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **9**. <http://dx.doi.org/10.1029/2008GC002209>.
- Pogge von Strandmann P. A. E., James R. H., van Calsteren P., Gislason S. R. and Burton K. W. (2008) Lithium, magnesium and uranium isotope behaviour in the estuarine environment of basaltic islands. *Earth Planet. Sci. Lett.* **274**, 462–471.
- Ra K. and Kitagawa H. (2007) Magnesium isotope analysis of different chlorophyll forms in marine phytoplankton using multi-collector ICP-MS. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **22**, 817–821.
- Ra K., Kitagawa H. and Shiraiwa Y. (2010) Mg isotopes in chlorophyll-a and coccoliths of cultured coccolithophores (*Emiliania huxleyi*) by MC-ICP-MS. *Mar. Chem.* **122**, 130–137.
- Ries J. B. (2010) Review: geological and experimental evidence for secular variation in seawater Mg/Ca (calcite–aragonite seas) and its effects on marine biological calcification. *Biogeosciences* **7**, 2795–2849.
- Ries J. B., Anderson M. A. and Hill R. T. (2008) Seawater Mg/Ca controls polymorph mineralogy of microbial  $\text{CaCO}_3$ : a potential proxy for calcite–aragonite seas in Precambrian time. *Geobiology* **6**, 106–119.
- Sandberg P. A. (1983) An oscillating trend in Phanerozoic non-skeletal carbonate mineralogy. *Nature* **305**, 19–22.
- Spencer R. J. and Hardie L. A. (1990) Control of seawater composition by mixing of river waters and mid-ocean ridge hydrothermal brines. In *Fluid–Mineral Interactions: A Tribute to H. P. Eugster* (eds. R. J. Spencer and I. –M. Chou). *Geochem. Soc. Spec. Publ.*, **19**, 409–419.
- Stanley S. M. and Hardie L. A. (1998) Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol.* **144**, 3–19.
- Teng F.-Z., Li W.-Y., Ke S., Marty B., Dauphas N., Huang S., Wu F.-Y. and Pourmand A. (2010) Magnesium isotopic composition of the Earth and chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4150–4166.
- Tipper E. T., Galy A. and Bickle M. J. (2006a) Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents:

- implications for the oceanic Ca cycle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **247**, 267–279.
- Tipper E. T., Galy A., Gaillardet J., Bickle M. J., Elderfield H. and Carder E. A. (2006b) The magnesium isotope budget of the modern ocean: constraints from riverine magnesium isotope ratios. *Earth Planet. Sci. Lett.* **250**, 241–253.
- Tipper E. T., Louvat P., Capmas F., Galy A. and Gaillardet J. (2008) Accuracy of stable Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition method. *Chem. Geol.* **257**, 65–75.
- Usdowski E. (1989) Synthesis of Dolomite and Magnesite at 60°C in the System  $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{CO}_3^{(2-)} - \text{Cl}_2^{(2-)} - \text{H}_2\text{O}$ . *Naturwissenschaften* **76**, 374–375.
- van der Wal P., de Jong E. W., Westbroek P., de Bruijn W. C. and Mulder-Stapel A. A. (1983) Ultrastructural polysaccharide localization in calcifying and naked cells of the coccolithophorid *Emiliania huxleyi*. *Protoplasts* **118**, 157–168.
- Watson E. B. (1996) Surface enrichment and trace-element uptake during crystal growth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 5013–5020.
- Watson E. B. (2004) A conceptual model for near-surface kinetic controls on the trace-element and stable isotope composition of abiogenic calcite crystals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 1473–1488.
- Watson E. B. and Yan L. (1995) A simple model for sector zoning in slowly grown crystals: implications for growth rate and lattice diffusion, with emphasis on accessory minerals in crustal rocks. *Am. Mineral.* **80**, 1179–1187.
- Weiss R. F. (1974) Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.* **2**, 203–215.
- Wilkinson B. H. (1979) Biomineralization, paleoceanography and the evolution of calcareous marine organisms. *Geology* **7**, 524–527.
- Wilkinson B. H. and Algeo T. J. (1989) Sedimentary carbonate record of calcium-magnesium cycling. *Am. J. Sci.* **289**, 1158–1194.
- Wimpenny J., Burton K. W., James R. H., Gannoun A., Mokadem F. and Gislason S. R. (2011) The behaviour of magnesium and its isotopes during glacial weathering in an ancient shield terrain in West Greenland. *Earth Planet. Sci. Lett.* **304**, 260–269.
- Wombacher F., Eisenhauer A., Heuser A. and Weyer S. (2009) Separation of Mg, Ca and Fe from geological reference materials for stable isotope ratio analyses by MC-ICP-MS and double-spike TIMS. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **24**, 627–636.
- Wombacher F., Eisenhauer A., Böhm F., Gussone N., Regenber M., Dullo W. C. and Rüggeberg A. (2011) Magnesium stable isotope fractionation in marine biogenic calcite and aragonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 5797–5818.
- Yoshimura T., Tanimizu M., Inoue M., Suzuki A., Iwasaki N. and Kawahata H. (2011) Mg isotope fractionation in biogenic carbonates of deep-sea coral, benthic foraminifera, and hermatypic coral. *Anal. Bioanal. Chem.* **401**, 2755–2769.
- Young E. D. and Galy A. (2004) The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium. In *Geochemistry of non-traditional isotopes* (eds. C. M. Johnson, B. L. Beard and F. Albarède). *Rev. Mineral. Geochem.* **55**, 197–230.
- Young J. R., Didymus J. M., Bown P. R., Prins B. and Mann S. (1992) Crystal assembly and phylogenetic evolution in heterococcoliths. *Nature* **356**, 516.
- Zeebe R. E. and Sanyal A. (2002) Comparison of two potential strategies of planktonic foraminifera for house building:  $\text{Mg}^{2+}$  or  $\text{H}^+$  removal? *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1159–1169.
- Zhong S. and Mucci A. (1989) Calcite and aragonite precipitation from seawater solutions of various salinities: precipitation rates and overgrowth compositions. *Chem. Geol.* **78**, 283–299.
- Zimmermann H. (2000) Tertiary seawater chemistry – implications from primary fluid inclusions in marine halite. *Am. J. Sci.* **300**, 725–767.
- Zimmermann H., Holland H. D. and Horita J. (2000) The evolution of seawater during the Phanerozoic; record from marine evaporites and fluid inclusions in halite. In *Geological Society of America Annual Meeting*.

Associate editor: Derek Vance



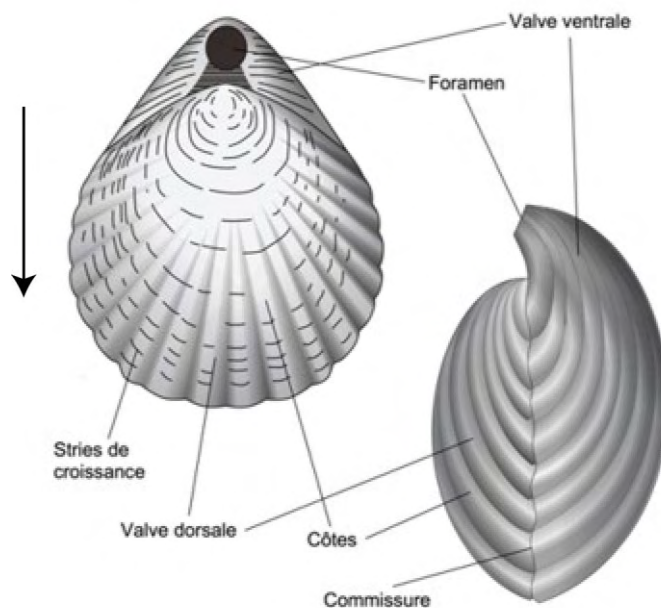
# **Chapitre 4 :**

## **Etude des brachiopodes comme traceurs paléoenvironnementaux de la composition isotopique de magnésium de l'eau de mer**

Les brachiopodes présentent un potentiel en tant que traceurs de la composition isotopique des océans passés de part leur résistance à la diagenèse (Brand et Veizer, 1980) et les faibles variations des compositions isotopiques de magnésium enregistrées (Hippler et al., 2009 ; Wombacher et al., 2011). Cependant, il est nécessaire de mieux comprendre les mécanismes de biominéralisation et d'incorporation du Mg dans ces organismes avant de pouvoir les utiliser en tant que traceurs paléoenvironnementaux. Dans un premier temps, les caractéristiques de ces organismes sont rapportées. Puis, les différents résultats de cette étude sont présentés. Enfin, une discussion des résultats et de l'utilisation des coquilles de brachiopodes pour des reconstructions paléoenvironnementales est proposée.

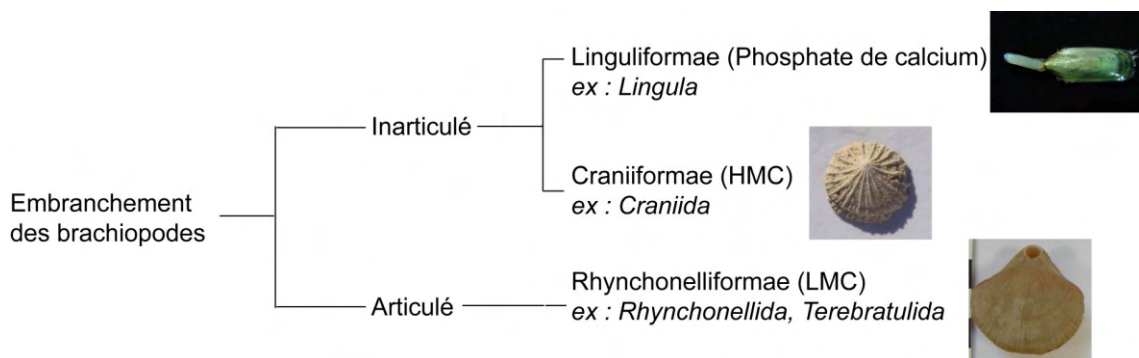
### **1. Caractéristiques morphologiques, chimiques et isotopiques des brachiopodes.**

Les brachiopodes sont des organismes marins, constitués de deux valves, à symétrie bilatérale (figure 4.1). Ces organismes sont apparus au Cambrien et sont encore présents aujourd'hui.



**Figure 4.1** : Représentation schématique d'une coquille de brachiopode (<http://www.fossiliraptor.be/brachiopodes.htm>). La flèche indique le sens de croissance.

L'embranchement des brachiopodes est séparé en deux groupes, les Inarticulés et les Articulés (figure 4.2). Les Inarticulés sont caractérisés par le fait que leurs valves sont reliées uniquement par des muscles à l'inverse des articulés dont les valves sont reliées par des charnières calcaires. Ces deux valves, l'une dorsale (brachiale) et l'autre ventrale (pédonculaire), sont de tailles différentes (figure 4.1). Ce dernier embranchement peut être divisé en trois sous-phylums : les Linguliformea, les Craniiformea et les Rhynchonelliformea.



**Figure 4.2** : Schéma de la classification des brachiopodes. HMC (High Mg Calcite, Mg > 3,37 pds %, Lipmann, 1973) correspond à la calcite hautement magnésienne, LMC (Low Mg Calcite) à la calcite faiblement magnésienne. Photo Lingula (<http://microseashell.com>), Craniida (<http://eol.org/pages/3062650/overview>).

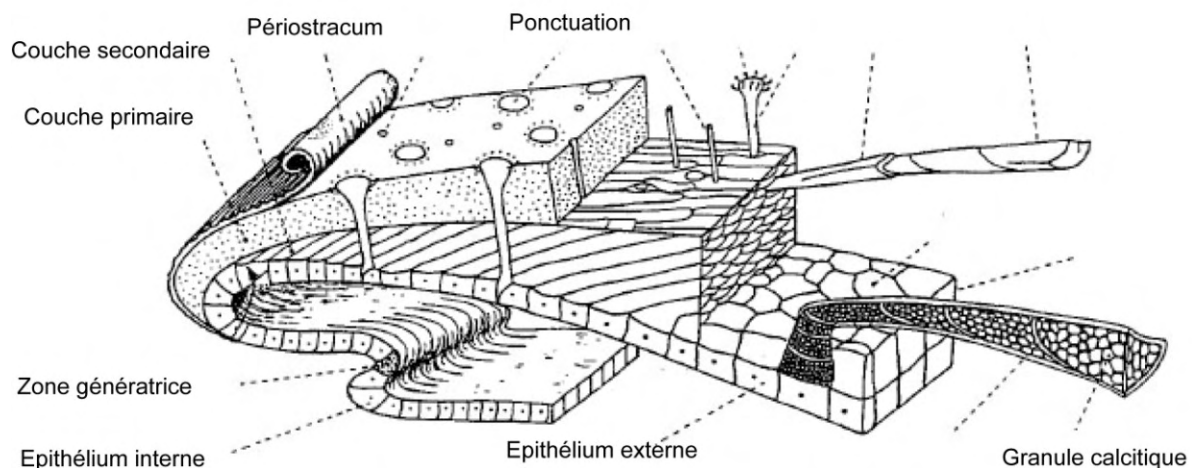
Les brachiopodes articulés modernes sont présents dans tous les océans (Logan et al., 1997 ; Richardson, 1997). Ils peuvent vivre à des profondeurs allant de la surface à plus de 5000 m de profondeur mais la majorité des brachiopodes (70 %) se trouve à des profondeurs

de moins de 200 mètres. Les brachiopodes peuvent croître à différentes températures (de 2 à 32 °C ; Brand et al., 2003) selon les espèces. Ainsi, les températures optimales de croissance définies par les moyennes de températures de croissance de différentes espèces de brachiopodes sont comprises entre 21 et 27°C pour les Thecideida et entre 10 et 16°C pour les Terebratulida (Brand et al., 2003) pour des profondeurs de vie comprises entre la surface et 4000 m.

La coquille de brachiopode est constituée de phosphate de calcium (Linguliformae) ou de carbonate de calcium (Craniiformae et Rhynchonelliformae). La coquille des brachiopodes articulés est constituée au maximum de 3 couches (Williams, 1968) (figure 4.4):

- une couche organique externe ou périostracum
- une couche primaire qui est la première couche formée et qui est constituée de calcite aciculaire
- une couche secondaire, la plus interne, constituée de fibres individuelles de calcite

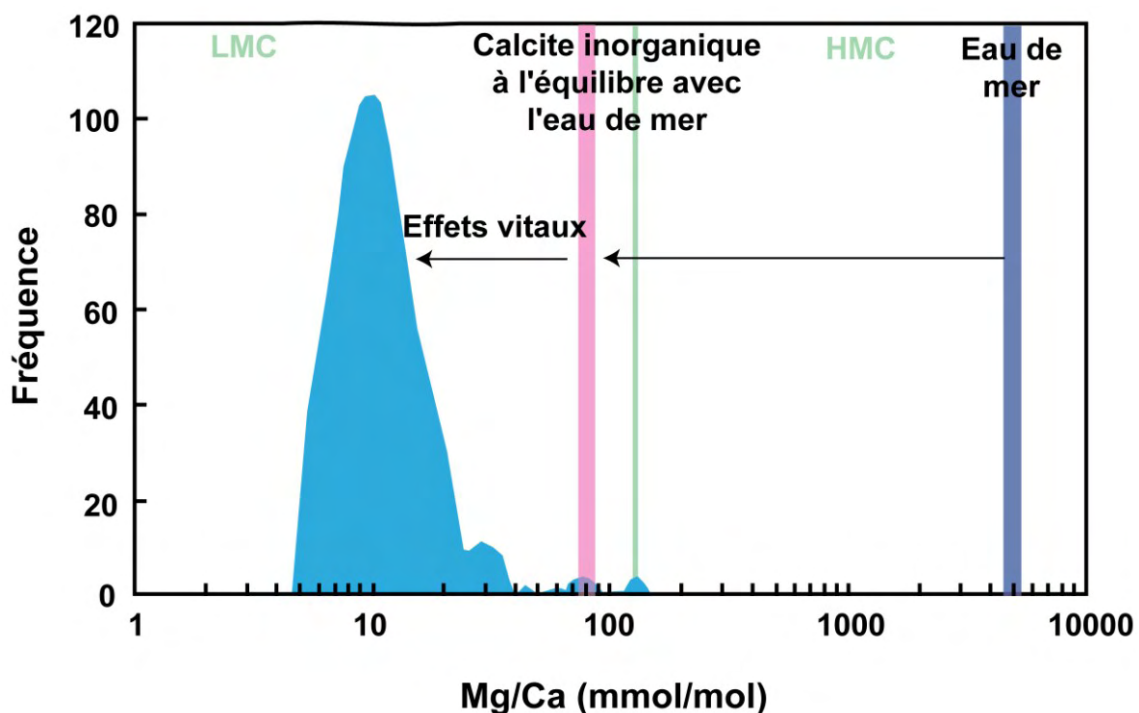
La croissance de la coquille est contrôlée par le manteau au moyen d'un système de cellules sécrétrices au niveau de la zone génératrice, située au niveau de l'épithélium de l'extrémité de la valve (figure 4.4). Chaque cellule de l'épithélium extérieur sécrète successivement alors les différentes couches. C'est leur position sur le manteau externe qui détermine la nature de la sécrétion (périostracum, couche primaire ou couche secondaire - Barbin et Gaspard, 1995).



**Figure 4.4 :** Représentation schématique d'une coquille de brachiopode. La taille des différentes couches varie selon les espèces allant de quelques microns à plusieurs centaines de micromètres (Barbin et Gaspard, 1985)

Les brachiopodes actuels présentent des rapports Mg/Ca entre 3 et 130 mmol/mol (Brand et al., 2003). Ces valeurs sont inférieures à celle de l'eau de mer (Mg/Ca=5 mol/mol) et la

majorité sont inférieures à celle attendue à l'équilibre pour la calcite inorganique ( $Mg/Ca = 85$  mmol/mol calculé à partir de la relation  $D_{Mg} = (Mg/Ca_{calcite})/(Mg/Ca_{eau\ de\ mer})$  avec  $D_{Mg} = 0,017$  et  $Mg/Ca_{eau\ de\ mer} = 5$  mol/mol ; Mucci, 1987) (Figure 4.3). D'autres valeurs sont proches, voire identiques à l'équilibre. Cette composition est dépendante des espèces et confirme les premières observations de Lowenstam (1961). En effet, il a observé que la concentration en magnésium est en déséquilibre par rapport à l'eau de mer pour les brachiopodes formés de calcite faiblement magnésienne (Low Mg calcite, LMC). A l'inverse, les brachiopodes formés de calcite fortement magnésienne (High Mg calcite, HMC,  $Mg > 3,37$  pds % , Lipmann, 1973) (Craniiformea) présentent des concentrations en magnésium à l'équilibre avec l'eau de mer. Cependant, les coquilles composées de calcite faiblement magnésienne sont la forme la plus stable pour les coquilles et la plus résistante à la diagenèse, permettant la préservation des compositions élémentaires et isotopiques enregistrées lors de la formation de la coquille (Brand et Veizer, 1980 ; Auclair et al., 2003).

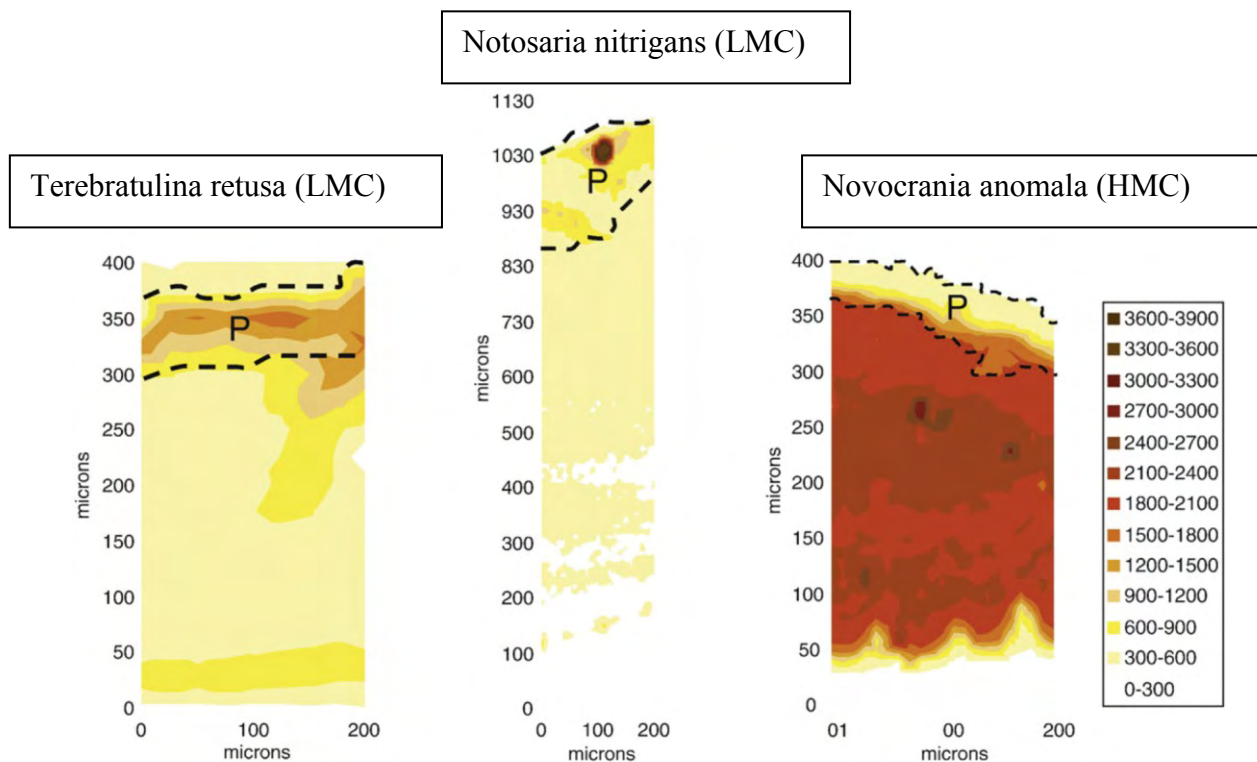


**Figure 4.5 :** Fréquence des compositions en  $Mg/Ca$  (mmol/mol) au sein de brachiopodes actuels (d'après Brand et al., 2003) situés sur l'ensemble du globe à des profondeurs allant de la surface à 4000 m et pour des températures de l'eau de mer comprises entre 0 et 30°C. Les valeurs sont comparées à celles de l'eau de mer (5 mol/mol) et à celles d'une calcite inorganique précipitée en équilibre avec l'eau de mer pour une température de 25°C (85 mmol/mol ; Mucci, 1987). Le trait vert représente la limite entre les LMC et les HMC.

La quantité de magnésium n'est pas toujours homogène au sein d'une coquille de brachiopode. La présence de ces hétérogénéités est plus ou moins importante suivant les espèces (figure 4.6). Les brachiopodes faiblement magnésiens (Rhynchonelliformae) présentent des



hétérogénéités de la concentration en Mg au sein de leur coquille avec des concentrations plus importantes dans la couche primaire que dans la couche secondaire (England et al., 2007 ; Perez-Huerta et al., 2008 ; Cusack et al., 2008b). Les brachiopodes hautement magnésiens (Craniiformea) présentent une concentration en magnésium plus uniforme (England et al., 2007). Cusack et al. (2008b) ont ainsi observé la variation du Mg/Ca au sein de 3 espèces de brachiopodes, 2 brachiopodes rhynchonelliformes et un brachiopode craniiforme. La calcite primaire des Rhynchonelliformea peut être jusqu'à trois fois plus riche en Mg que la calcite secondaire. A l'inverse, l'espèce craniiforme présente une calcite primaire trois fois plus appauvrie en Mg que la secondaire. Le passage entre la calcite primaire et la calcite secondaire en termes de concentration n'est pas aussi marqué que celui observé au niveau structural. Enfin, des variations de la concentration en magnésium sont observées au sein même de la calcite primaire et de la calcite secondaire jusqu'à un facteur 4 (Figure 4.6).

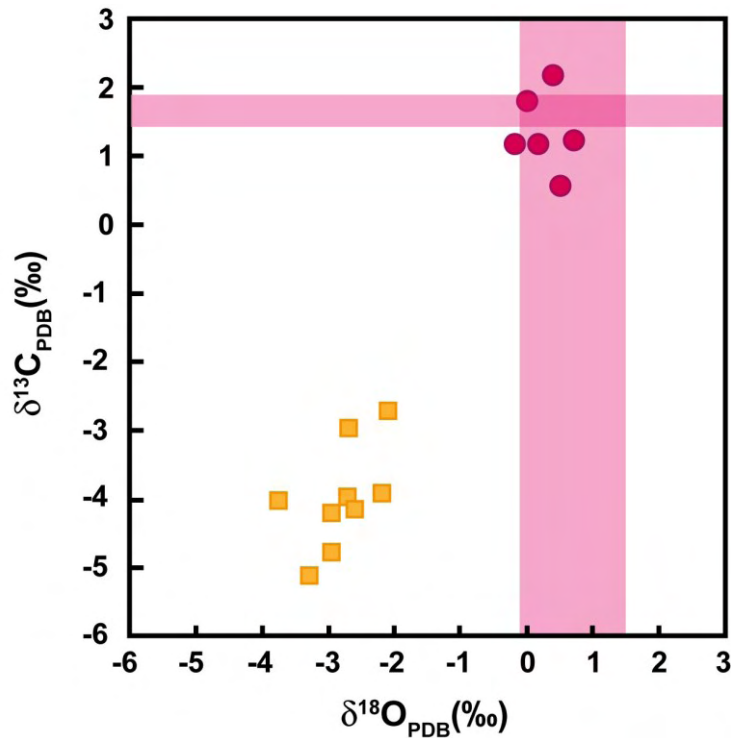


**Figure 4.6 :** Distribution du Mg sur l'épaisseur de la coquille chez (a) *Terebratulina retusa* (LMC), (b) *Notosaria nitrigans* (LMC) et (c) *Novocrania anomala* (HMC) obtenue par absorption des rayons X. La lettre P localise la calcite primaire. Les couleurs représentent les taux de comptage de la fluorescence en magnésium (coups.  $s^{-1}$ ). Les couleurs rouges représentent les concentrations les plus importantes (Cusack et al., 2008b). Les concentrations associées sont de 0,5 pds % de Mg (13 mmol/mol) pour la calcite secondaire et de 1 pds % de Mg (25 mmol/mol) pour la calcite primaire de *T. retusa*, et de 3,1 pds % de Mg (77 mmol/mol) pour l'ensemble de la coquille *N. anomala* (England et al., 2007).

L'importance d'étudier la concentration en magnésium dans les carbonates est liée à l'utilisation du rapport Mg/Ca comme traceur des paléo-températures océaniques (e.g. Chave,

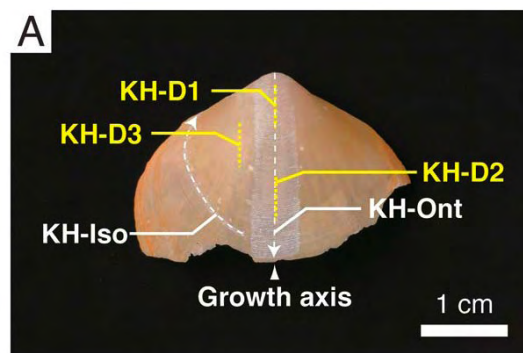
1954a, b ; Puechmaille 1981, 1985 ; Nürnberg et al., 1996 ; Klein et al., 1996 ; Vander Putten et al., 2000 ; Anand et al., 2003). Ainsi, une étude récente a démontré que la partie la plus interne de la couche secondaire semble être un bon traceur de la température de l'océan (Perez-Huerta et al., 2008). En effet, Perez-Huerta et al. (2008) ont déterminé les concentrations en Mg au sein de la coquille de brachiopodes le long de son épaisseur. Ils observent un contrôle biologique sur la concentration en Mg pour ces brachiopodes avec une coquille constituée de LMC. A partir de ces mesures de Mg, ils ont déterminé les rapports Mg/Ca puis les températures à partir de la relation de Vander Putten et al. (2000) et les ont comparés aux données de températures moyennes annuelles de l'eau de mer (Parkinson et al., 2005). Les températures obtenues pour la couche de calcite la plus interne sont similaires à celles de l'eau de mer, suggérant l'absence d'effet vital dans cette partie de la coquille et confirmant l'utilisation des concentrations en Mg comme traceurs potentiels de la température.

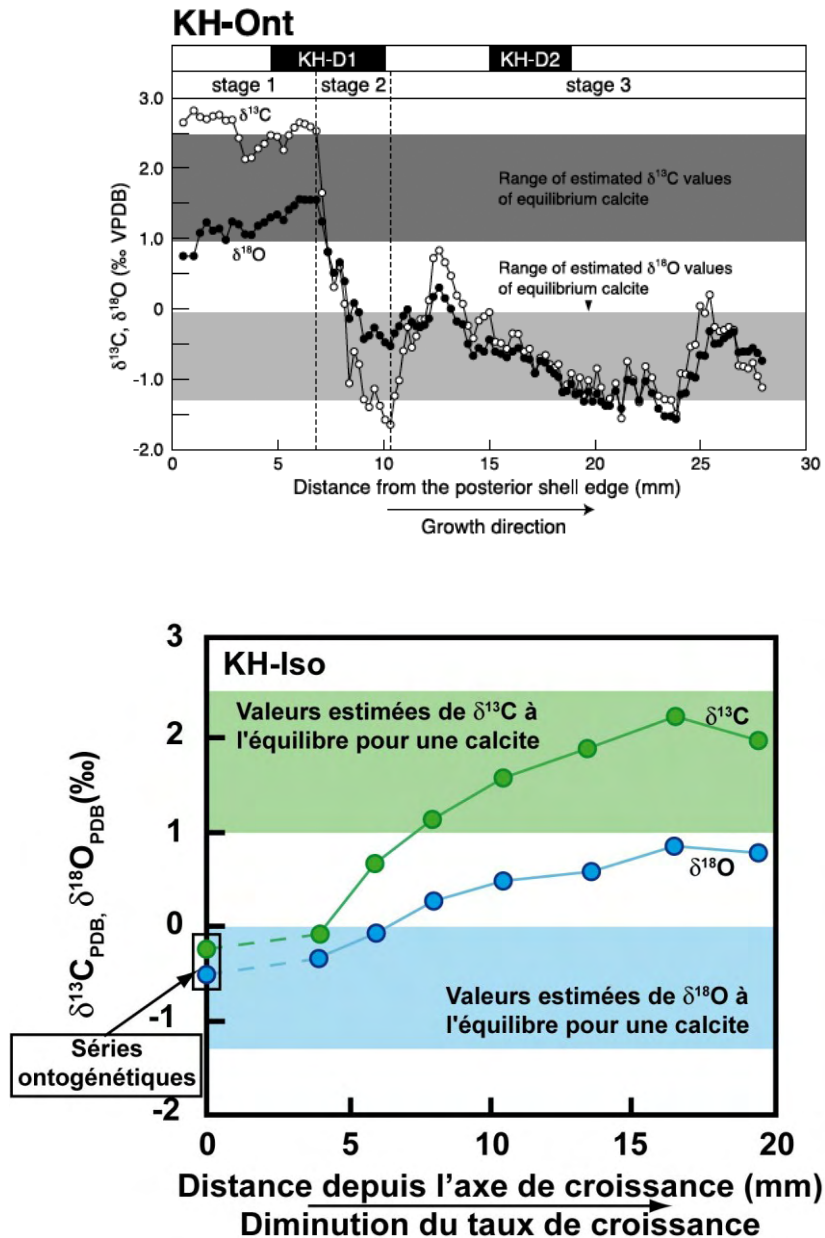
Lowenstam (1961) a suggéré que les brachiopodes modernes forment leur coquille calcitique en équilibre isotopique pour l'oxygène par rapport à l'eau de mer. En effet, il a observé une corrélation entre les rapports isotopiques en oxygène et la température. Les compositions isotopiques en oxygène dans les carbonates peuvent donc être utilisées comme traceurs de la température de l'océan (Anderson et Athur, 1983). Depuis, plusieurs études ont mesuré les compositions isotopiques en oxygène et en carbone de nombreuses espèces de brachiopodes afin de les utiliser comme traceurs paléoenvironnementaux (Carpenter et Lohmann, 1995 ; Curry and Fallick, 2002 ; Auclair et al., 2003 ; Brand et al., 2003 ; Parkinson et al., 2005 ; Yamamoto et al., 2010). Au cours de ces études, une comparaison des compositions isotopiques entre les différentes couches de la coquille est souvent réalisée en raison de la différence de structures entre ces deux zones (Figure 4.7).



**Figure 4.7 :**  $\delta^{13}\text{C}$  en fonction du  $\delta^{18}\text{O}$  mesurés pour l'espèce *Kraussina rubra* dans la calcite primaire (carrés) et dans la calcite secondaire (cercles). Ces valeurs sont comparées par rapport à l'équilibre isotopique d'oxygène calculé à partir de Friedman et O'Neil (1977) et du carbone (zones roses) (Carpenter et Lohmann, 1995). La zone de prélèvement est caractérisée par une température d'eau de mer de  $14,5 \pm 3,5^\circ\text{C}$  et un  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer de 0,4 ‰.

La calcite secondaire semble en équilibre isotopique alors que la calcite primaire est en déséquilibre (Figure 4.7). Les corrélations positives observées entre le  $\delta^{18}\text{O}$  et le  $\delta^{13}\text{C}$  indiquent que les compositions isotopiques sont contrôlées par des effets cinétiques (McConnaughey, 1989a, b ; Carpenter et Lohmann, 1995 ; Auclair et al., 2003). Des profils ontogénétiques (le long de l'axe de croissance) et isochrones (le long d'une strie de croissance) des compositions isotopiques d'oxygène et carbone ont également été effectués (Auclair et al., 2003; Yamamoto et al., 2010) (figure 4.8).



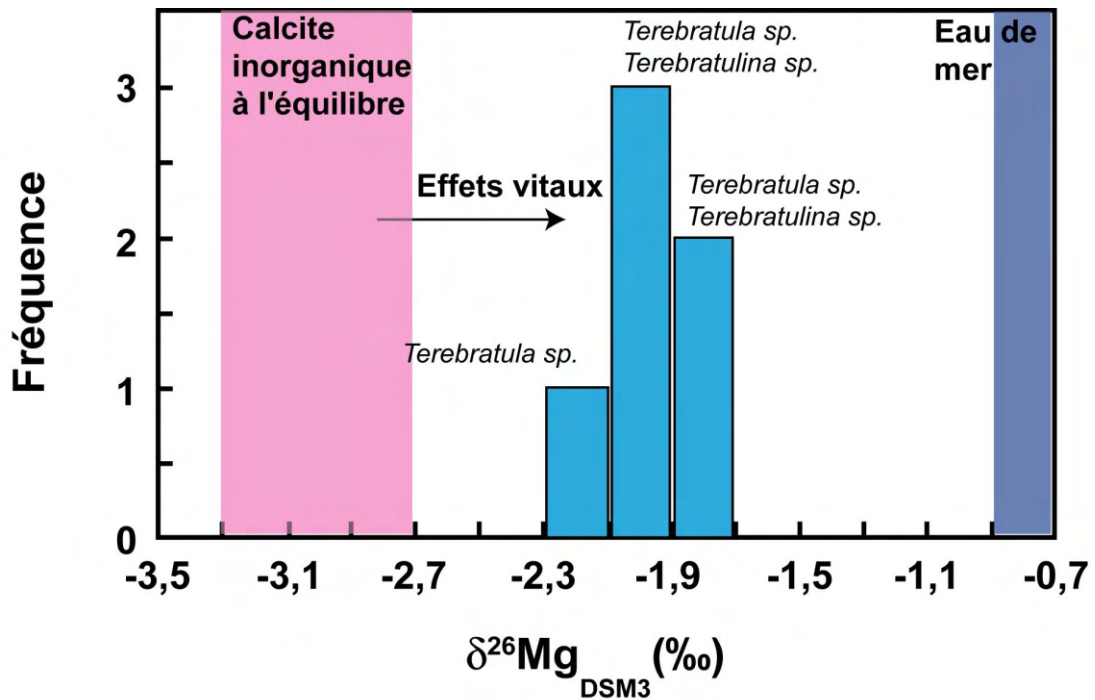


**Figure 4.8** : Profils ontogénétiques (KH-Ont) et isochrones (KH-Iso) des  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  au niveau de la valve ventrale de *Kikaithyris hanzawai* (Yamamoto et al., 2010). Les zones grisées représentent les gammes de valeurs pour l'équilibre isotopique du carbone et de l'oxygène. Pour le carbone, l'équilibre est calculé à partir d'un  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  de l'eau de mer de 0 ‰ à 1,1 ‰ et un fractionnement entre la calcite et  $\text{HCO}_3^-$  de  $1,0 \pm 0,2$  ‰ (Romanek et al, 1992). Pour l'oxygène, l'équilibre isotopique est calculé à partir de l'équation de Friedman et O'Neil (1977) pour des températures de 18,2°C à 22,4°C et des valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer de 0,21 ‰ à 0,53 ‰. Les zones 1, 2 et 3 définissent des zones en fonction des variations des  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ , avec la zone 1 pour des compositions isotopiques supérieures à l'équilibre, la zone 2 pour des diminutions des  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  et la zone 3 des fluctuations  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ .

Les  $\delta^{18}\text{O}$  tendent vers l'équilibre le long de l'axe de croissance du brachiopode (figure 4.8). Ainsi, la position au sein de la coquille semble influencer les compositions isotopiques en oxygène et carbone indiquant donc un rôle de la croissance sur les fractionnements isotopiques. Enfin, la partie la plus interne de la couche secondaire serait en équilibre

isotopique pour l'oxygène par rapport à l'eau de mer (Carpenter et Lohmann, 1995 ; Auclair et al., 2003 ; Parkinson et al., 2005). Cela serait dû à la variation de vitesse de formation de fibres de calcite au cours de l'épaississement de la coquille du brachiopode, les valeurs à l'équilibre correspondant aux vitesses de croissance les plus faibles. Cependant, Yamamoto et al. (2010) n'expliquent pas le comportement inverse observé entre les compositions isotopiques d'oxygène et carbone (figure 4.8)

Différents systèmes isotopiques (oxygène, carbone) ont montré que les brachiopodes enregistraient les caractéristiques chimiques et isotopiques (e.g. Mg/Ca, isotopes du bore) de leurs environnements de vie. De ce fait, il est donc possible d'envisager de les utiliser pour retracer la composition isotopique de magnésium de l'eau de mer. Reconstruire les compositions isotopiques du magnésium au cours du temps pourrait permettre d'évaluer les variations des flux de magnésium à l'océan. Or, seulement deux études ont mesuré le  $\delta^{26}\text{Mg}$  dans deux espèces de brachiopodes constitués de LMC : *Terebratulina sp.* (Wombacher et al., 2011) et *Terebratula sp.* (Hippler et al., 2009). Les valeurs de  $\delta^{26}\text{Mg}$  obtenues pour ces deux études sont comprises entre  $-2,29 \pm 0,06 \text{ ‰}$  et  $-1,88 \pm 0,10 \text{ ‰}$  (figure 4.9). Les résultats publiés pour les isotopes du Mg ont pu être influencés par la présence de la couche primaire limitant leur utilisation pour des reconstructions paléoenvironnementales comme cela a été observé pour les isotopes de l'oxygène (Carpenter et Lohmann, 1995 ; Curry and Fallick, 2002 ; Auclair et al., 2003 ; Brand et al., 2003 ; Parkinson et al., 2005 ; Yamamoto et al., 2010).



**Figure 4.9 :** Répartition des compositions isotopiques de magnésium mesurées dans *Terebratulina sp.* (-2,18 ; -2,13 ; -2,02 et -1,97 ± 0,22 ‰ ; Wombacher et al., 2011) et *Terebratula sp.* (-2,29 ± 0,06 ‰ ; -1,88 ± 0,10 ‰ ; Hippler et al., 2009). Ces valeurs sont comparées à celle de l'eau de mer (Foster et al., 2010) et à celle de la calcite inorganique à l'équilibre (Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012 ; Saulnier et al., 2012). La flèche indique l'enrichissement en isotopes lourds lors de la formation de la coquille chez les brachiopodes.

Les brachiopodes sont enrichis en isotopes lourds par rapport à une calcite précipitée en équilibre avec l'eau de mer suggérant la présence d'effets vitaux (figure 4.9). Cependant, aucune explication réelle n'est donnée sur les mécanismes responsables de ces effets. Hippler et al. (2009) suggèrent la présence de processus métaboliques durant la formation de la calcite influençant la composition isotopique. Ces processus pourraient correspondre au passage du magnésium à travers la couche épithéliale ou à de l'adsorption de magnésium par la matrice organique. Cependant, ces mesures ont été réalisées à partir d'échantillons composés à la fois de calcite primaire et de calcite secondaire. En effet, comme vu précédemment, la calcite primaire est en déséquilibre isotopique pour l'oxygène et le carbone, et peut présenter des concentrations de magnésium différentes de celles de la calcite secondaire, notamment chez les Rhynchonelliformea, dont font partie nos échantillons. Des variations de la composition isotopique en magnésium entre les deux couches de la coquille sont envisageables, avec une couche secondaire plus proche de l'équilibre que la couche primaire. Une étude focalisée sur la calcite secondaire offrirait la possibilité d'une meilleure utilisation des brachiopodes comme traceurs. Enfin, aucune étude n'a cherché la présence ou non d'une hétérogénéité au sein de la couche secondaire d'une coquille et entre différentes espèces.

Les brachiopodes semblent être des traceurs potentiels pour remonter à la composition isotopique de magnésium de l'eau de mer, de par leur résistance aux effets diagénétiques et du fait qu'ils semblent précipiter leur coquille à l'équilibre pour l'oxygène et le carbone. Cependant il est nécessaire de réaliser une étude approfondie sur les mécanismes contrôlant les effets vitaux observés sur les  $\delta^{26}\text{Mg}$  des brachiopodes.

Au cours de cette étude, une première partie a consisté à étudier la répartition des compositions isotopiques d'oxygène, carbone et magnésium au sein d'une coquille de brachiopode. Puis, à partir de brachiopodes d'âges différents, des reconstructions des variations ces compositions isotopiques ont été réalisées.

## **2. Description et préparation des échantillons.**

### *2.1. Description et datation des brachiopodes.*

Les brachiopodes sont susceptibles d'enregistrer la composition isotopique en magnésium de l'océan, mais il est nécessaire de comprendre quels facteurs gouvernent les compositions chimiques et isotopiques de magnésium des brachiopodes. Ainsi, trois axes d'études ont été développés :

- Impact des effets d'espèces
- Hétérogénéité au sein d'une coquille
- Application sur les reconstructions paléoenvironnementales

Pour cela, vingt-trois brachiopodes issus des collections de l'ENS de Lyon ont été analysés, appartenant au sous-embranchement des Rhyncholleniformae (Tableau 4.1). Ils sont donc constitués de calcite faiblement magnésienne.

**Tableau 4.1 :** Tableau récapitulatif des échantillons analysés au cours de cette étude et de leur période associée. Composition isotopique du strontium des échantillons. L'âge moyen est déterminé à partir de la période géologique et par comparaison avec la courbe de référence en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  pour l'eau de mer (Prokoph et al., 2008). ND : Non déterminé.

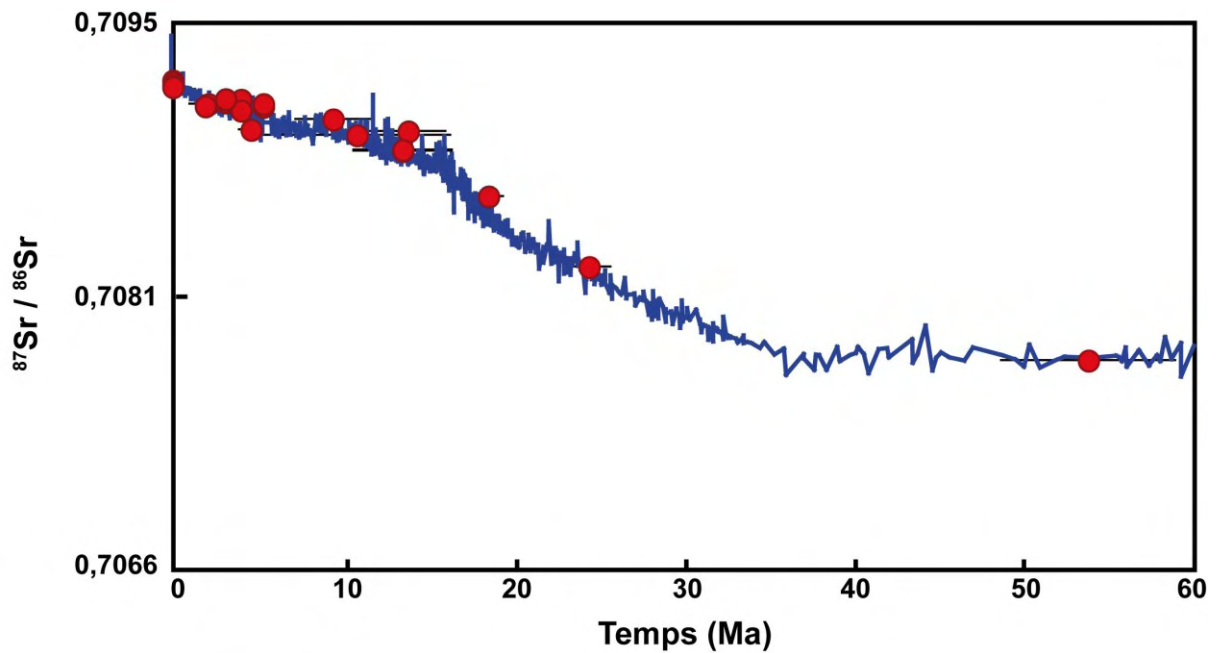
Espèce	Période	Localisation	Age (Ma)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$2\sigma$	Age Sr (Ma)	$\pm$
<i>Terebratula pireti</i>	Landenien	Belgique	58,7-48,6	0,707746	0,000030	53,7	5,1
<i>Terebratula grandis</i>	Oligocène-chattien	Allemagne	28,4-23,03	0,708230	0,000019	24,4	1,3
<i>Terebratula grandis</i>	Miocène	Gard, France	23,03-5,33	0,708597	0,000012	18,5	0,9
<i>Terebratula sp.</i>	Helvetien	France	15,97-11,608	0,708933	0,000013	13,8	2,2
<i>Terebratula grandis</i>	Miocène	Rhône, France	23,03-5,33	0,708838	0,000017	13,5	2,9
<i>Terebratula perforata</i>	Miocène	France	23,03-5,33	0,708832	0,000018	13,5	2,9
<i>Terebratula ampulla</i>	Miocène	France	23,03-5,33	0,708915	0,000022	10,8	5,5
<i>Terebratula grandis</i>	Tortonien	France	11,608-7,246	0,708996	0,000022	9,4	2,2
<i>Terebratula guinandiana</i>	Miocène	Sicile	23,03-5,33	0,709060	0,000016	5,3	0,0
<i>Terebratula sp.</i>	Miocène	Algérie	23,03-5,33	0,709076	0,000028	5,3	0,0
<i>Rynchonella bipartita</i>	Sahéklien	Algérie	5,332-2,588	0,708942	0,000016	4,6	0,7
<i>Terebratula ampulla</i>	Pliocène inférieur	Algérie	5,332-2,588	0,709098	0,000012	4,0	1,4
<i>Terebratula sinuosa</i>	Pliocène	France	5,332-2,588	0,709041	0,000020	4,0	1,4
<i>Terebratula ampulla</i>	Plaisancien	Algérie	3,6-2,588	0,709085	0,000008	3,1	0,5
<i>Terebratula scillae</i>	Astien	Italie	3,6-2,588	0,709086	0,000025	3,1	0,5
<i>Terebratula sinuosa</i>	Plaisancien	France	3,6-2,588	0,709101	0,000014	3,1	0,5
<i>Terebratula scillae</i>	Plio-Quaternaire	Italie	5,3-0	0,709076	0,000009	2,1	1,1
<i>Terebratula sphenoida</i>	Plio-Quaternaire	Italie (Milazzo)	5,3-0	0,709065	0,000012	1,9	0,4
<i>Gryphus vitreus</i>	Actuel	Mer Méditerranée	0	0,709197	0,000016	0,0	-
<i>Terebratula cruenta</i>	Actuel	Nouvelle-Zélande	0	0,709174	0,000011	0,0	-
<i>Terebratula sphenoida</i>	Plio-Quaternaire	Italie	5,3-0	0,709185	0,000020	0,0	-
<i>Waldheimia californica</i>	Actuel	Chili	0	0,709171	0,000019	0,0	-
<i>Waldheimia flavescens</i>	Actuel	Australie	0	0,709162	0,000022	0,0	-
<i>Terebratula caput-serpentis</i>	Actuel	Mer Méditerranée	0	ND	ND	ND	ND
<i>Rhynchonella psittacea</i>	Actuel	Labrador	0	ND	ND	ND	ND



L'âge de ces brachiopodes est compris entre l'actuel et le Landenien (58,7-48,6 Ma). Sept échantillons sont susceptibles d'être contemporains. Cette gamme d'âge est similaire à celle où d'importantes variations du Mg/Ca de l'océan sont attendues (entre 1 et 5 mol/mol) (voir chapitre 1 pour plus de détails sur les variations de Mg/Ca de l'océan au cours du temps).

Cependant, les âges donnés pour chaque échantillon correspondent à une période géologique dont la durée peut atteindre jusqu'à 18 Ma. Afin de pouvoir réaliser une étude paléoenvironnementale, il est nécessaire d'estimer des âges plus précis pour chaque échantillon. Pour ce faire, nous avons analysé les compositions isotopiques du strontium ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ), suivant la méthode développée par Pin et al. (1994) (cf chapitre 2). Les rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mesurés pour chacun des échantillons sont indiqués dans le tableau 4.2. Les valeurs sont comprises entre  $0,707746 \pm 0,000030$  et  $0,709197 \pm 0,000016$ .

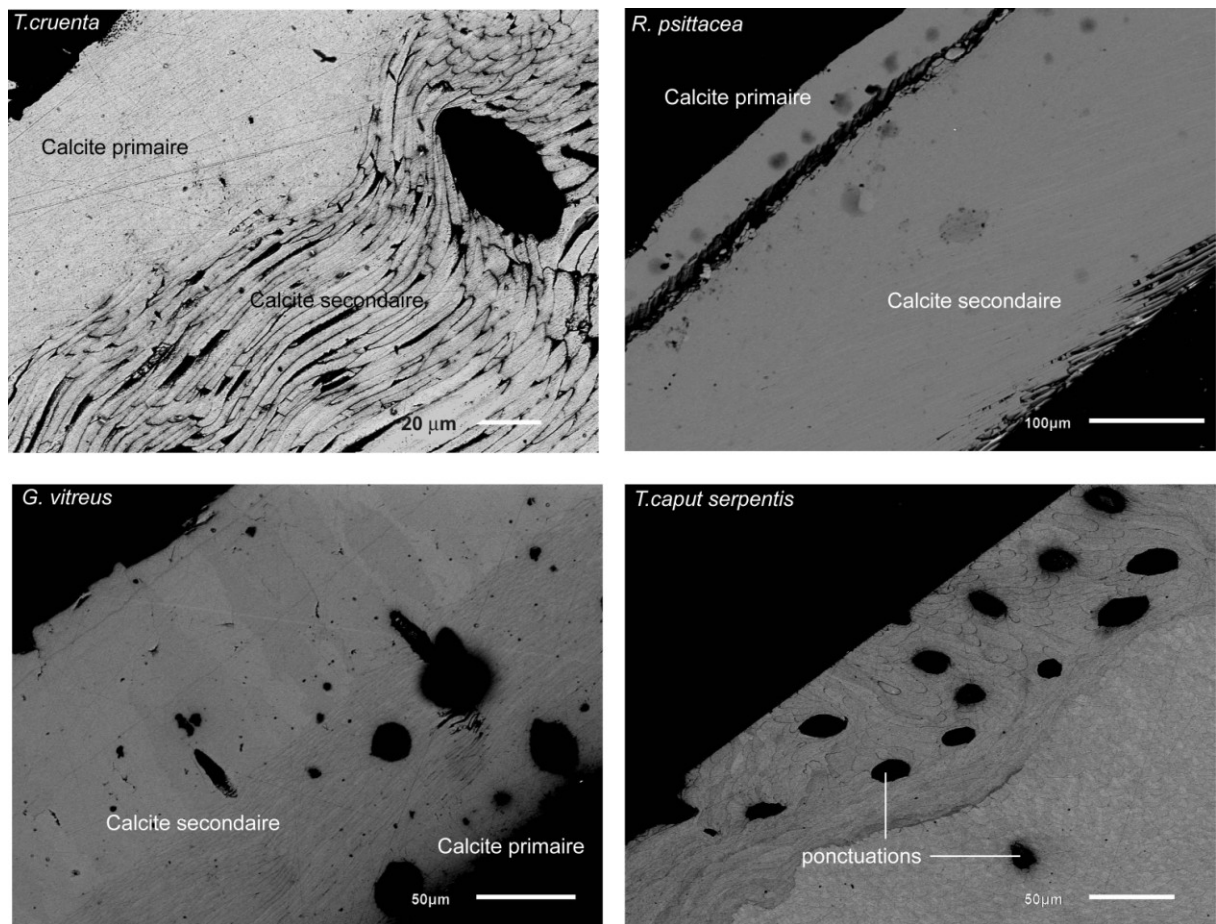
L'ensemble de ces compositions isotopiques est comparé à la courbe des rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  établie pour l'eau de mer (Figure 4.10). Cette courbe de référence a été déterminée à partir des compositions isotopiques de Sr de différents organismes (brachiopodes, bélemnites, conodontes, foraminifères) (Prokoph et al., 2008). Grâce à cette comparaison, l'âge de chaque brachiopode a pu être précisé (Tableau 4.2). Les erreurs associées au nouvel âge obtenu sont inférieures à 5,51 Ma (Tableau 4.2). Ces erreurs sont déterminées à partir de la période géologique et de la courbe de strontium de l'eau de mer (figure 4.10).



**Figure 4.10 :** Courbe d'évolution du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de l'eau de mer (Prokoph et al., 2008) et comparaison avec les valeurs obtenues pour les brachiopodes. Les échantillons ont été placés à leurs âges stratigraphiques.

Ainsi, sur l'ensemble des échantillons, cinq sont modernes (<50 ans) (*T. sphenoida*, *W. flavescens*, *T. cruenta*, *G. vitreus*, *W. californica*). L'âge du brachiopode le plus ancien est de  $53,7 \pm 5,1$  Ma (*T. pireti*).

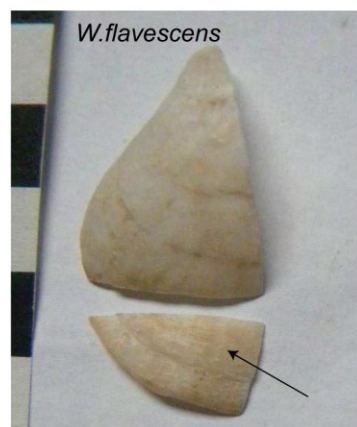
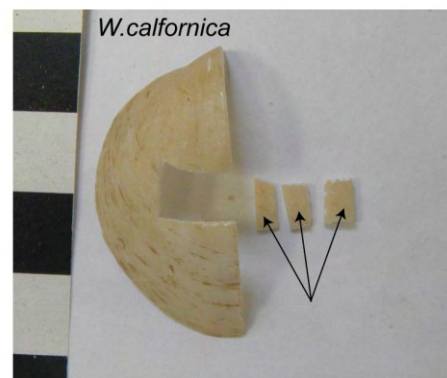
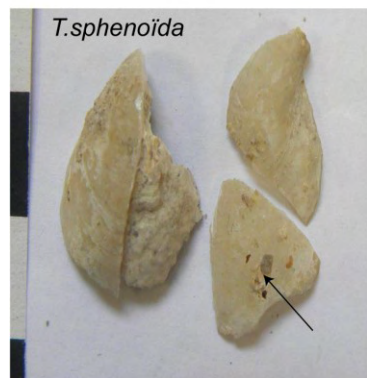
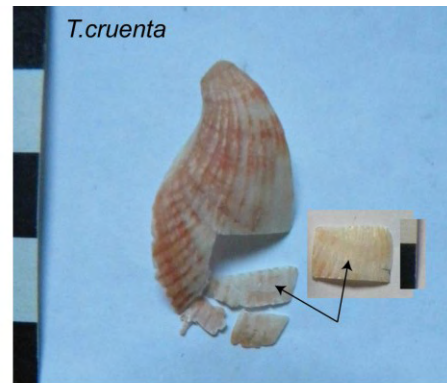
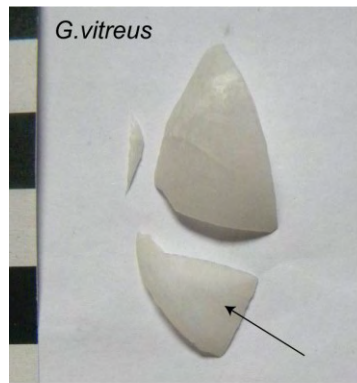
Six fragments de coquilles de brachiopodes ont été observés au microscope électronique à balayage. Les six espèces sont *T. scillae* ( $2,1 \pm 1,1$  Ma), *Terebralia sp* ( $13,8 \pm 2,2$  Ma), *T. caput serpentis* (actuel), *T. cruenta* (actuel), *Rynchonella psittacea* (actuel), *G. vitreus* (actuel). Les couches primaires et secondaires sont présentes et bien distinctes (Figure 4.11). Cette distinction entre les couches est permise par la différence d'orientation de la calcite (aciculaire pour la couche primaire et fibreuse pour la couche secondaire). La taille de la couche primaire varie suivant les espèces de brachiopodes (figure 4.11). Certaines coquilles présentent des pores. On parle alors de structure endoponctuée (présence de pores) ou pseudoponctuée (la coquille n'est que pseudo perforée de pores) suivant l'importance des pores. Ces pores sont remplis de tissu du manteau et rejoignent le périostacum. Cependant leur rôle exact est encore peu connu. Ces différents paramètres varient d'une espèce à l'autre, comme observé au sein des fragments analysés (figure 4.11), suggérant un contrôle des espèces sur le mode de calcification pouvant influencer les compositions chimiques et isotopiques au sein de la coquille.



**Figure 4.11** : Photographies MEB en électrons rétrodiffusés de coupes de coquilles de 4 espèces de brachiopodes. Cette observation permet de réaliser la distinction entre la calcite primaire et la calcite secondaire du fait de la différence de l'orientation des cristaux de calcite bien visible (aciculaire ou fibreux - photo *T.cruenta*). On remarque également que la taille de ces différentes couches varie suivant les espèces. Enfin au sein même de la calcite secondaire différentes couches peuvent être distinguées avec une orientation différente des cristaux de calcites (photo *G. vitreus*). Les différents niveaux de gris représentent des variations en concentration, notamment celle du Mg.

## 2.2. Préparation et échantillonnage.

Chaque échantillon nécessite une préparation pour réaliser les mesures des compositions chimiques et isotopiques. Un fragment est découpé dans chacune des coquilles soit sur la valve dorsale, soit sur la valve ventrale (Annexe 2). La figure 4.12 représente l'échantillonnage pour les brachiopodes modernes.

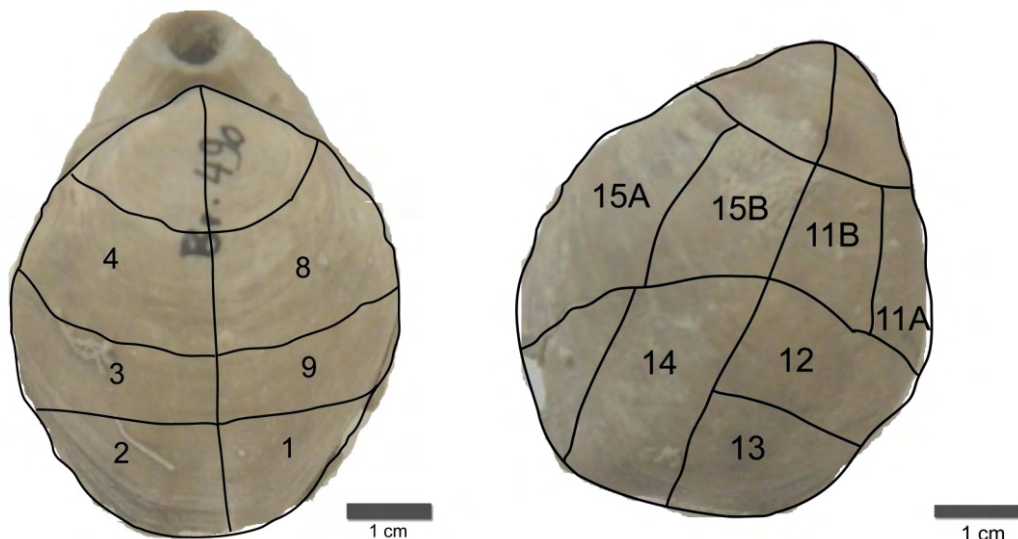


**Figure 4.12** : Photographie de découpe des fragments pour analyses au sein des coquilles de brachiopodes actuels. Chaque rectangle noir ou blanc représente 1cm. Les flèches indiquent les morceaux analysés.

Après avoir découpé les fragments au sein de chaque coquille de brachiopode, un nettoyage mécanique par ponçage des parties externes et internes est effectué. Ce ponçage a pour but de retirer les contaminations extérieures (sédiments, autres organismes tels que des foraminifères) ainsi que la couche de calcite primaire. Chaque échantillon est ensuite placé dans un bain à ultrasons pendant 30 min (eau milliQ. 18 MOhms, Mg <0,01 ppb).

Après avoir vérifié l'absence de couche primaire au sein des échantillons par microscopie optique, chaque fragment est broyé finement. En effet, la distinction entre la calcite primaire et la calcite secondaire est possible par microscopie optique du fait de la différence de la forme des cristaux de calcite entre ces deux zones (aciculaire ou fibreux). Cependant, on ne peut totalement exclure la possibilité de reste de calcite primaire dans nos échantillons. A partir de cette poudre, les différentes analyses ont été réalisées.

Pour réaliser l'étude de l'hétérogénéité chimiques et isotopiques au sein d'une coquille, différents fragments ont été découpés au sein des deux valves de l'espèce *Terebratula scillae* ( $2,1 \pm 1,1$  Ma) (Figure 4.13).



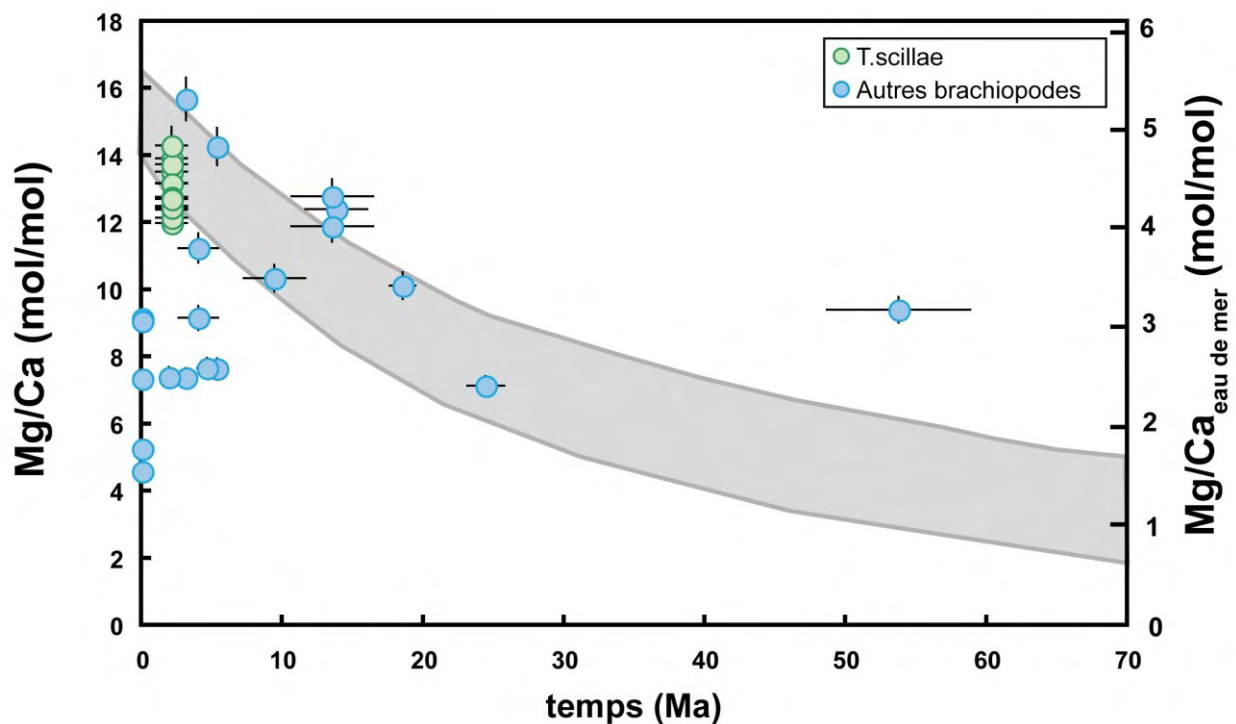
**Figure 4.13 :** Echantillonnage au sein des valves de *T. scillae* ( $2,1 \pm 1,1$  Ma). Chaque numéro correspond à un échantillon. A gauche est représentée la valve dorsale, à droite la valve ventrale.

Cet échantillonnage a pour but d'étudier la présence d'hétérogénéités le long de l'axe de croissance de la coquille, de part et d'autre de l'axe de symétrie, ainsi qu'entre le centre et l'extérieur de la coquille. Du fait de la présence de la charnière et donc de la difficulté de retirer l'ensemble de la calcite primaire, les parties proche du foramen des deux valves n'ont pas été analysées.

### 3. Etudes des compositions chimiques.

#### 3.1. Concentrations en magnésium.

Différentes méthodes ont été utilisées pour étudier les variations de la concentration de magnésium dans les coquilles de brachiopodes. D'une part, les rapports Mg/Ca de chaque échantillon ont été déterminés par ICP-AES par le SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux, Nancy). D'autre part, des mesures in situ de ces rapports, réalisées par microsonde ionique 3f, ont été effectuées pour deux espèces, *T. scillae* ( $2,1 \pm 1,1$  Ma) et *Terebralia sp* ( $13,8 \pm 2,2$  Ma).



**Figure 4.14 :** Variations du rapport Mg/Ca en mmol/mol des brachiopodes au cours du temps. En vert sont représentées les valeurs pour *T. scillae*, en bleu les valeurs obtenues pour les autres brachiopodes. Ces valeurs sont comparées à celles publiées pour l'eau de mer (courbe grise ; Evans et Müller, 2012).

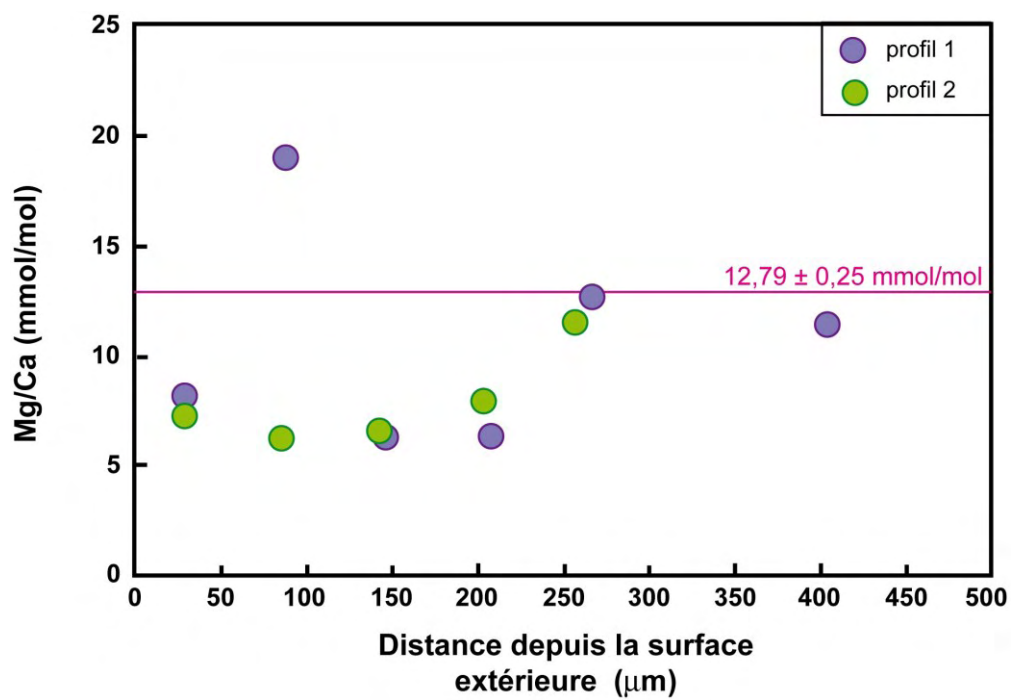
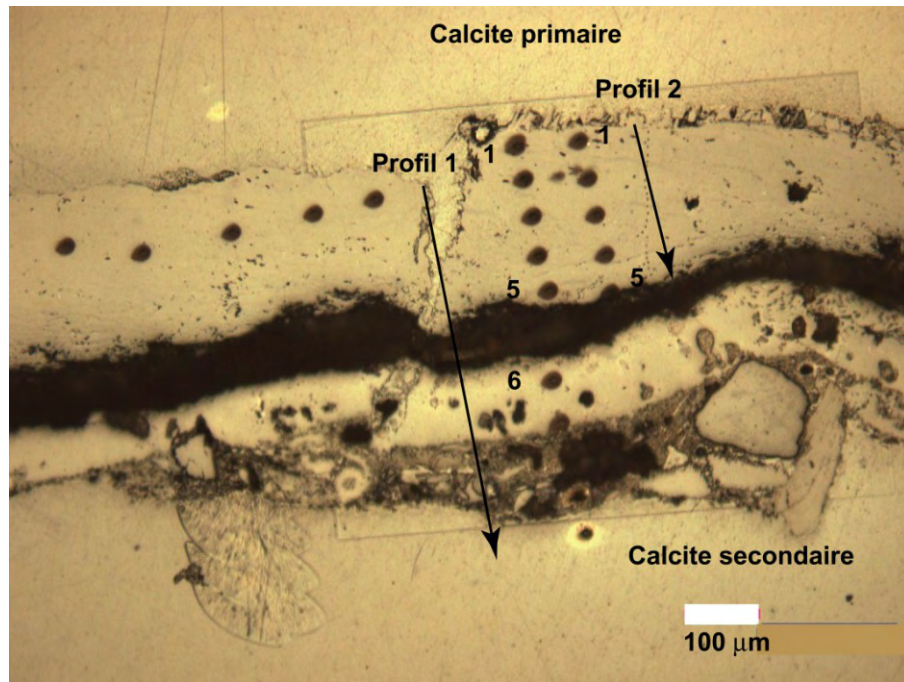
Les rapports Mg/Ca de nos échantillons, mesurés par ICP-AES, varient entre 4,60 et 15,70 mmol/mol (Tableau 4.3). Ces valeurs sont similaires à celles déjà publiées (Brand et al., 2003). Les concentrations en Mg diffèrent suivant les espèces analysées mais également pour des échantillons d'une même espèce. Ainsi, chez l'espèce *T. ampulla*, deux échantillons présentent un âge différent, 3,1 Ma et 4,0 Ma. Les Mg/Ca mesurés sont différents entre ces deux échantillons avec des valeurs de  $15,70 \pm 0,32$  mmol/mol et  $11,26 \pm 0,22$  mmol/mol respectivement. Les causes de ces variations peuvent être des hétérogénéités de la concentration en Mg au sein de la calcite secondaire comme observé par Cusack et al. en 2008b. Ces hétérogénéités peuvent être dues à des périodes de plus forte croissance (Buening et Carlson, 1992). La différence d'âge peut également être une cause de ce changement du fait des variations significatives du rapport Mg/Ca de l'eau de mer au cours du temps. La figure 4.14 représente les variations du Mg/Ca de nos échantillons en fonction du temps et elles sont comparées à celles de l'eau de mer. L'absence d'évolution similaire entre les deux permet de supposer l'absence d'un contrôle au premier ordre du Mg/Ca de la solution sur le Mg/Ca mesuré nos échantillons.

**Tableau 4.2 :** Rapports Mg/Ca (mmol/mol) des brachiopodes mesurés par ICP-AES.

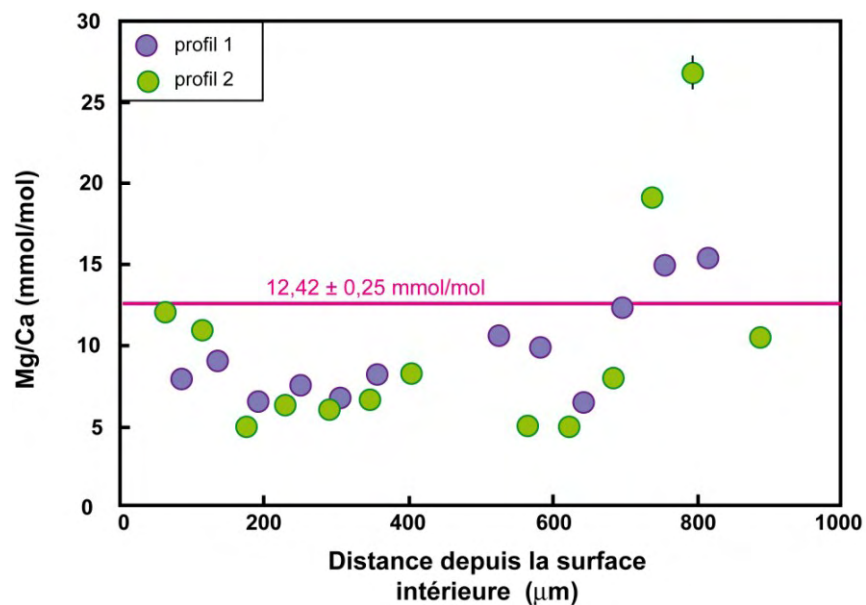
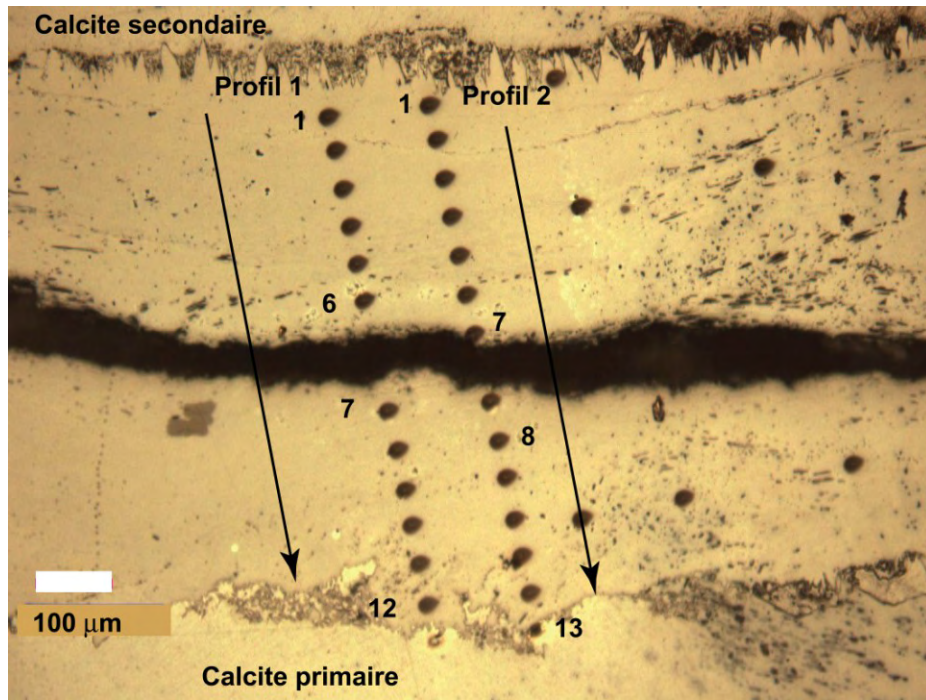
<b>Espèce</b>	<b>Age</b>	<b>Mg/Ca mmol/mol</b>	<b>2σ mmol/mol</b>
<i>Terebratula scillae 1</i>		13,20	0,52
<i>Terebratula scillae 2</i>		13,53	0,54
<i>Terebratula scillae 3</i>		13,94	0,54
<i>Terebratula scillae 4</i>		13,76	0,54
<i>Terebratula scillae 8</i>		14,31	0,56
<i>Terebratula scillae 9</i>		13,18	0,52
<i>Terebratula scillae 11A</i>		12,00	0,24
<i>Terebratula scillae 11B</i>		12,51	0,50
<i>Terebratula scillae 12</i>		12,41	0,50
<i>Terebratula scillae 13</i>		12,79	0,50
<i>Terebratula scillae 14</i>		12,16	0,48
<i>Terebratula scillae 15A</i>		12,46	0,50
<i>Terebratula scillae 15B</i>		12,73	0,50
<i>Terebratula scillae moyenne</i>	2,1	13,00	0,40
<i>Terebratula pireti</i>	53,7	9,42	0,38
<i>Terebratula grandis</i>	24,4	7,16	0,28
<i>Terebratula grandis</i>	18,5	10,14	0,40
<i>Terebratula sp.</i>	13,8	12,42	0,50
<i>Terebratula grandis</i>	13,5	11,91	0,46
<i>Terebratula perforata</i>	13,5	12,81	0,50
<i>Terebratula ampulla</i>	10,8	-	-
<i>Terebratula grandis</i>	9,4	10,36	0,40
<i>Terebratula guinandiana</i>	5,3	7,67	0,30
<i>Terebratula sp.</i>	5,3	14,29	0,56
<i>Rynchonella bipartita</i>	4,6	7,69	0,30
<i>Terebratula ampulla</i>	4,0	11,26	0,44
<i>Terebratula sinuosa</i>	4,0	9,18	0,36
<i>Terebratula ampulla</i>	3,1	15,70	0,64
<i>Terebratula scillae</i>	3,1	-	-
<i>Terebratula sinuosa</i>	3,1	7,39	0,30
<i>Terebratula sphenoida</i>	1,9	7,41	0,30
<i>Gryphus vitreus</i>	0,0	9,16	0,36
<i>Terebratula cruenta</i>	0,0	7,36	0,28
<i>Terebratula sphenoida</i>	0,0	4,60	0,18
<i>Waldheimia californica</i>	0,0	5,27	0,20
<i>Waldheimia flavescens</i>	0,0	9,09	0,36



Des mesures in-situ par microsonde ionique des rapports Mg/Ca ont été réalisées sur les fragments de deux espèces de brachiopodes (*Terebralia. sp* ( $13,8 \pm 2,2$  Ma), *T. scillae* ( $2,1 \pm 1,1$  Ma)). Tout d'abord, des profils dans l'épaisseur de la coquille ont été réalisés, permettant ainsi de comparer le Mg/Ca entre la couche primaire et secondaire (figure 4.15 et 4.16). Ainsi, une variation de ce rapport est observée de l'extérieur vers l'intérieur. Pour *T. scillae* ( $2,1 \pm 1,1$  Ma), la calcite primaire présente une moyenne de  $6,96 \pm 0,80$  mmol/mol alors que la calcite secondaire a une moyenne de  $11,86 \pm 0,69$  mmol/mol. Le fragment prélevé pour réaliser cette étude se situe sur la partie extérieure du fragment 13 (figure 4.14). Le Mg/Ca du fragment 13, mesuré par ICP-AES, est de  $12,79 \pm 0,25$  mmol/mol et est donc similaire à la moyenne de la calcite secondaire mesurée in situ. Ces mesures confirment l'absence de contamination de calcite primaire au sein de nos échantillons de poudre utilisés pour les mesures isotopiques. La différence entre les deux couches pour *Terebralia. sp* ( $13,8 \pm 2,2$  Ma) est moins importante par rapport au cas précédent. De plus la valeur mesurée par ICP-AES ( $12,42 \pm 0,25$  mmol/mol) semble supérieure à celle mesurée dans la majeure partie de la coquille ( $7,22 \pm 1,66$  mmol/mol) (figure 4.15). Une hétérogénéité importante de la couche secondaire est donc attendue au sein de la coquille pour cette espèce.



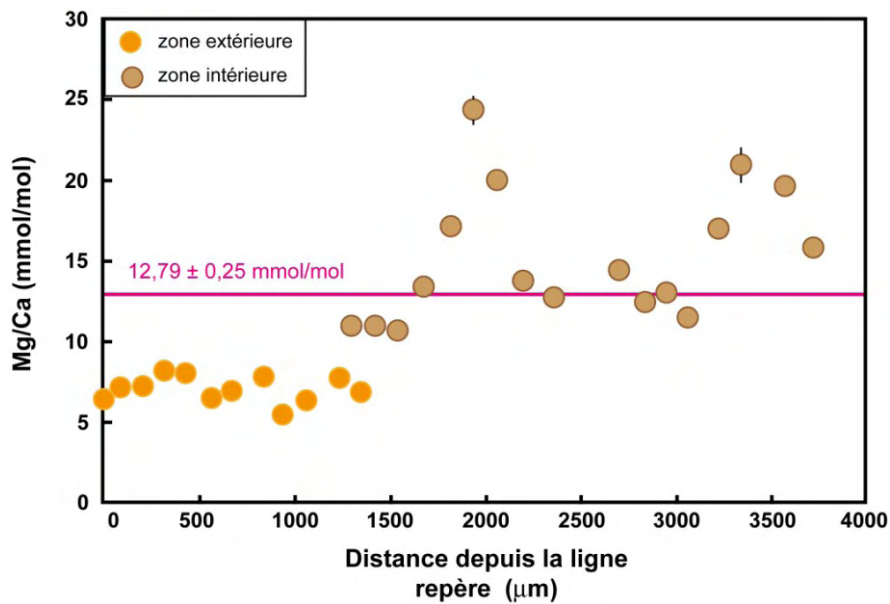
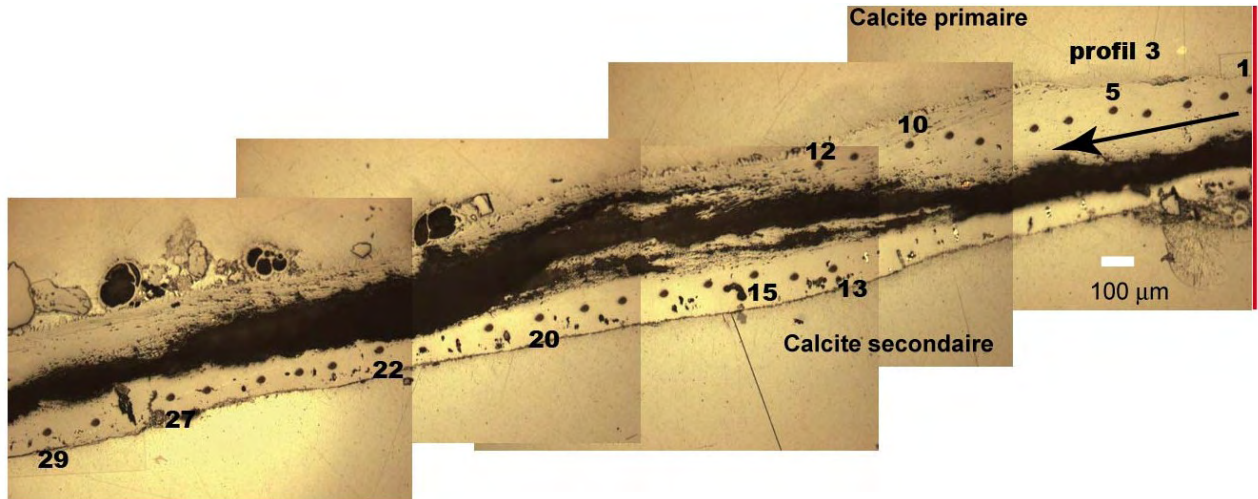
**Figure 4.15** : Profils des rapports Mg/Ca (mmol/mol) le long de l'épaisseur de la coquille de *T.scillae*. Les mesures sont comparées à la valeur moyenne de la coquille obtenue par ICP-AES (ligne rose). Les profils sont indiqués sur la photo.



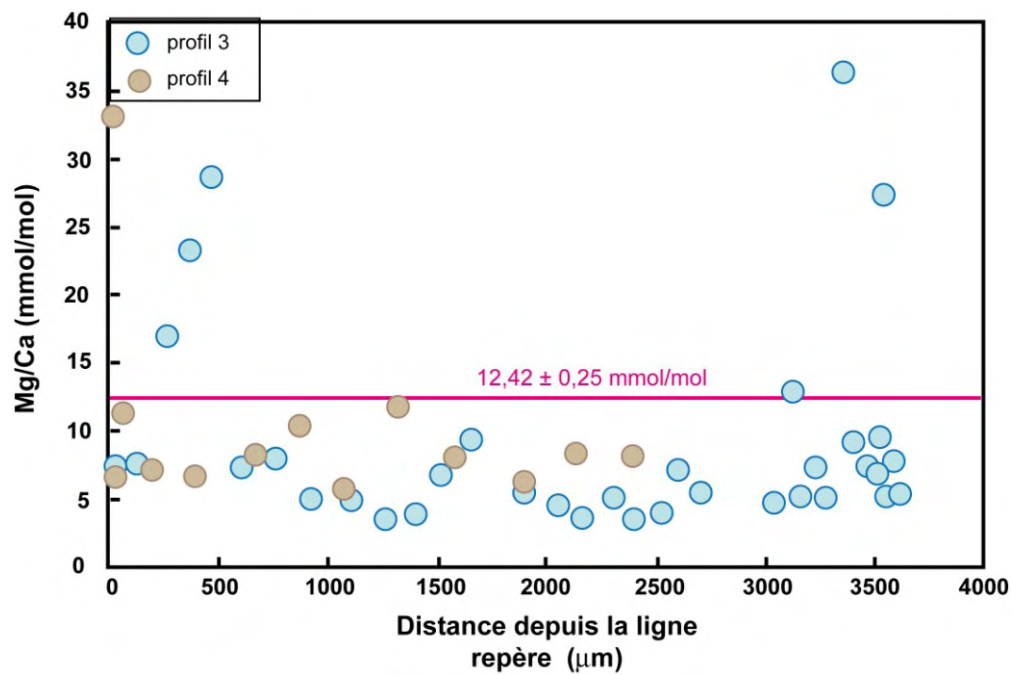
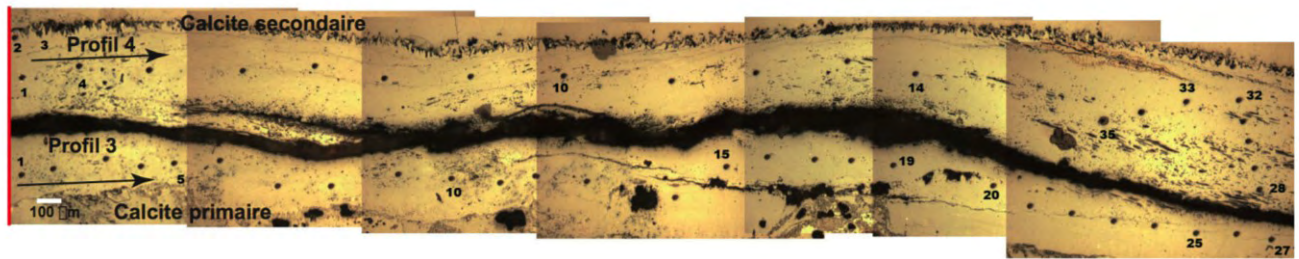
**Figure 4.16 :** Profils des rapports Mg/Ca (mmol/mol) le long de l'épaisseur de la coquille de *Terebratula sp.*. Les mesures sont comparées à la valeur moyenne obtenue pour la coquille par ICP-AES (ligne rose). Les profils sont indiqués sur la photo.

Des profils de type isochrone ont également été réalisés (figure 4.17 et 4.18). Pour *T. scillae*, les profils le long de la coquille présentent les mêmes valeurs moyennes pour les zones internes et externes de la coquille que celles obtenues lors des profils dans l'épaisseur de la coquille (figure 4.16). Alors que la zone externe semble homogène le long de la coquille, la zone interne montre des zones enrichies en magnésium avec des rapports Mg/Ca pouvant

atteindre 25 mmol/mol. Ces zones peuvent ainsi expliquer la valeur totale du fragment légèrement supérieure ( $12,79 \pm 0,25$  mmol/mol) à la valeur moyenne mesurée in-situ ( $11,86 \pm 0,69$  mmol/mol). En effet, 1 % de calcite enrichie à 25 mmol/mol permet de passer de 11,86 à 12,79 mmol/mol. Pour *Terebralia. sp* ( $13,8 \pm 2,2$  Ma), des zones enrichies sont également présentes avec des valeurs pouvant atteindre 35 mmol/mol (figure 4.18).



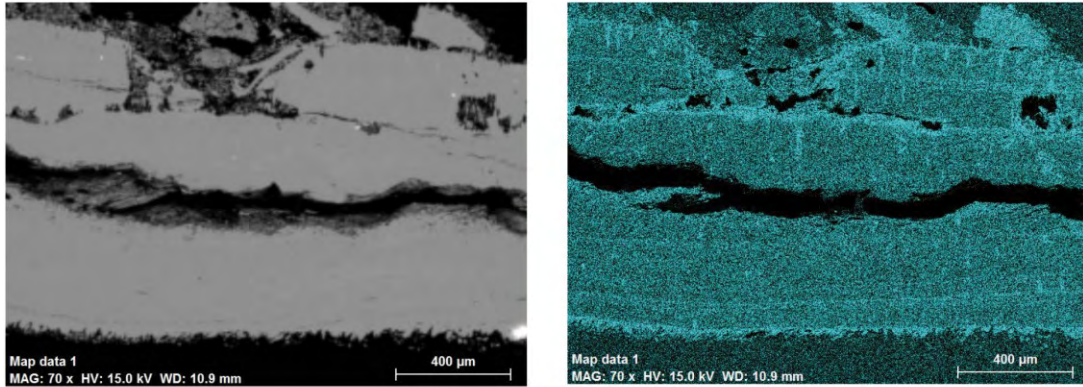
**Figure 4.17** : Profil des rapports Mg/Ca (mmol/mol) le long de la coquille de *T.scillae*. Les mesures sont comparées à la valeur moyenne obtenue pour la coquille par ICP-AES (ligne rose). Le profil est indiqué sur la photo. La distance indiquée est calculée à partir d'une ligne de référence (ligne rouge).



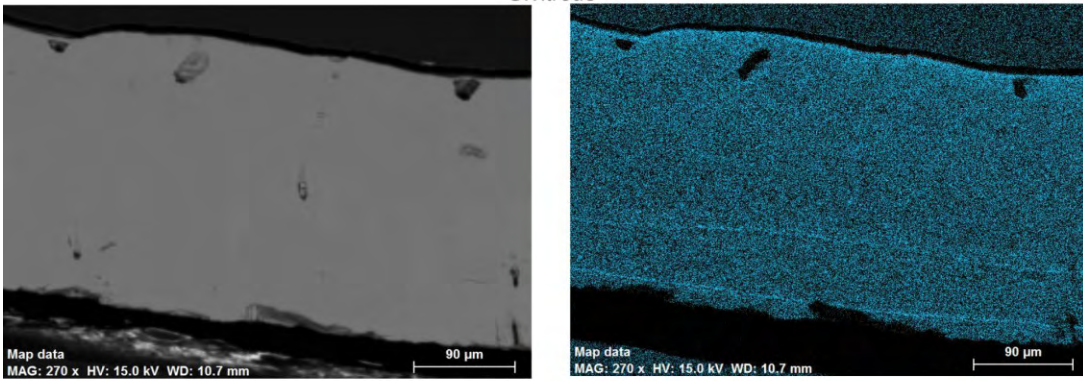
**Figure 4.18** : Profils des rapports Mg/Ca (mmol/mol) le long de la coquille de *Terebratula* sp.. Les mesures sont comparées à la valeur moyenne obtenue pour la coquille par ICP-AES (ligne rose). Les profils sont indiqués sur la photo. La distance indiquée est calculée à partir d'une ligne de référence (ligne rouge).

Les variations des concentrations en magnésium au sein d'une coquille ont pu être observées dans un deuxième temps par cartographie élémentaire par MEB. Ces cartographies du magnésium ont été effectuées sur quatre espèces différentes : *Terebralia* sp (13,8 ± 2,2 Ma), *T. scillae* (2,1 ± 1,1 Ma), *G. vitreus* (actuel) et *Terebratulina caput-serpentis* (actuel) (Figure 4.19).

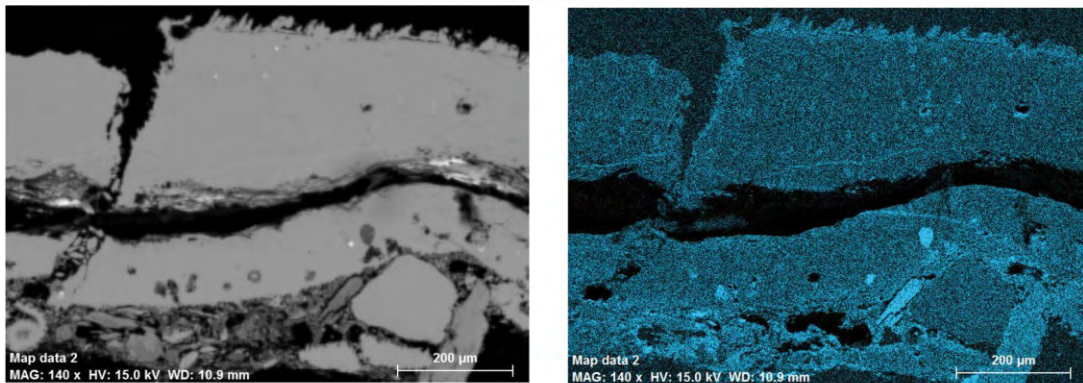
*Terebratula* sp.



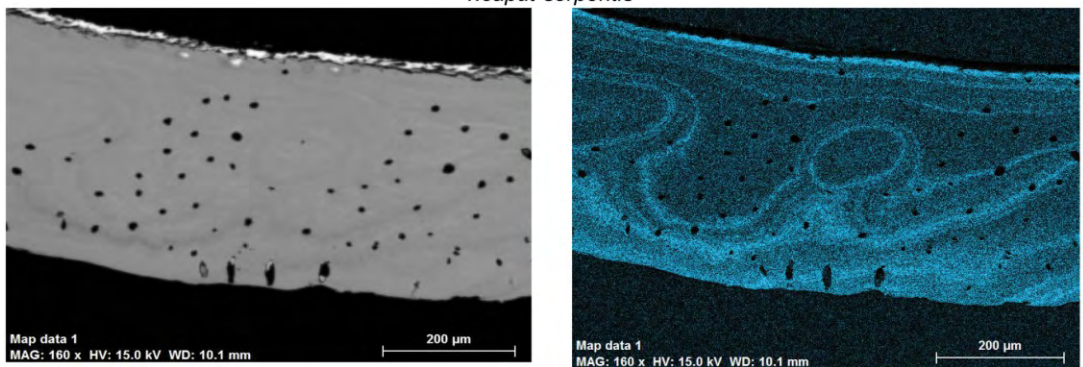
*G. vitreus*



*T. scillae*



*T. caput-serpentis*



**Figure 4.19** : Exemple d'images de coquilles de brachiopode (*Terebratula* sp., *G. vitreus*, *T. scillae*, *T. caput-serpentis*) en électrons rétrodiffusés et cartographies élémentaires par MEB du magnésium associées. Plus l'intensité de couleur est importante, plus la concentration en magnésium est grande.

Trois espèces (*Terebralia. sp*, *T. scillae*, *G. vitreus*) montrent une répartition plutôt homogène du magnésium sur une coupe de la coquille. Cependant, certaines zones montrent des enrichissements en magnésium et sont liées pour les zones externes à la contamination extérieure (sédiments) ou à la couche primaire. De fines bandes riches en magnésium sont également visibles dans la coquille mais ces bandes semblent minimales par rapport au reste de la coquille et on peut donc supposer qu'elles auront un faible impact pour le reste de l'étude. A l'inverse, des variations fortes de la concentration en magnésium, jusqu'à un facteur 4, déterminées par des analyses des concentrations au MEB, sont observées pour l'espèce *T. caput-serpentis*. La répartition du magnésium semblant être différente suivant des zones au sein de la calcite secondaire au vu des enrichissements en Mg observés, on peut s'attendre à un effet sur le fractionnement isotopique du magnésium. De ce fait, l'espèce n'a pas été retenue pour la suite de l'étude.

### 3.2. Concentrations en éléments traces.

Les éléments majeurs, traces et les terres rares ont été analysés par Quad ICP-MS au SARM (Nancy). La comparaison entre le Mg et d'autres éléments tels que le silicium ou le strontium permet de contrôler l'absence de contamination au sein de nos échantillons. En effet, la présence de contaminations tels que des sédiments augmenterait les concentrations en fer et en strontium mesurées du fait des concentrations riches dans ces deux éléments dans des sédiments silicatés. Aucune relation ne semble être présente entre le Mg et Sr mesurés pour les échantillons actuels (Figure 4.20). On peut donc supposer l'absence de contamination de sédiments. Cependant, une tendance est possible pour les brachiopodes anciens. Cette tendance peut être liée à la présence de contamination de sédiments qui n'ont pu être retirés par le nettoyage mécanique externe. L'autre hypothèse est la présence d'altération de la coquille.

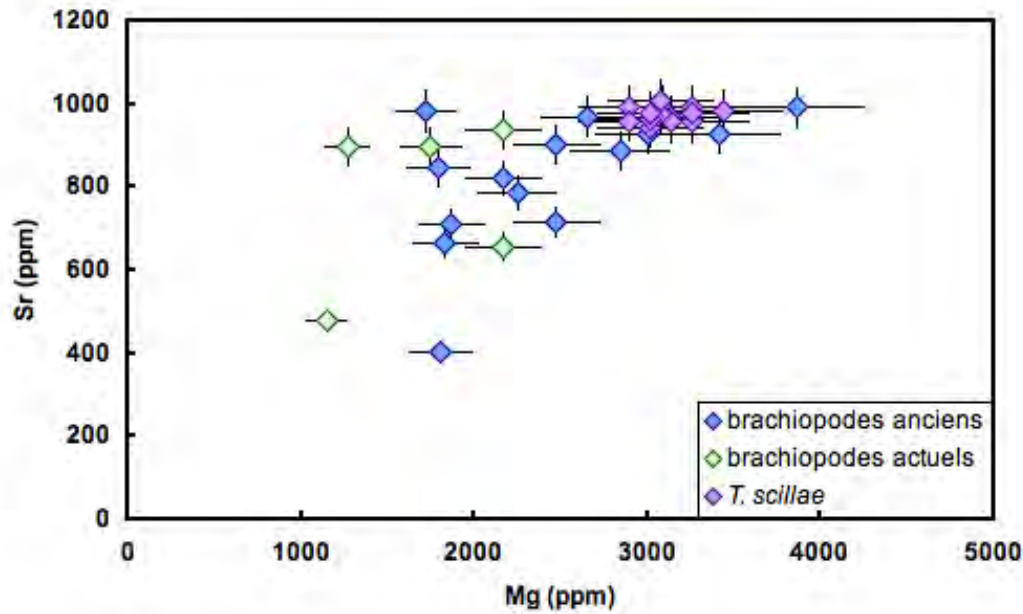


Figure 4.20 : Concentration en Sr en fonction de la concentration en Mg pour l'ensemble des échantillons.

Les concentrations en Sr, Mg, Mn et Fe ont souvent été utilisées pour évaluer la préservation des calcites faiblement magnésiennes de la couche secondaire constituant les coquilles de brachiopodes (Brand et Brenckle, 2001). La présence d'altération sur la coquille peut être caractérisée par de fortes concentrations en fer et en manganèse liées à de faibles concentrations en magnésium et en strontium. La figure 4.21 représente les concentrations en Fe en fonction des concentrations en Sr mesurées dans nos échantillons. Aucune tendance n'est observée entre ces deux paramètres suggérant l'absence d'altération secondaire au sein de nos échantillons.



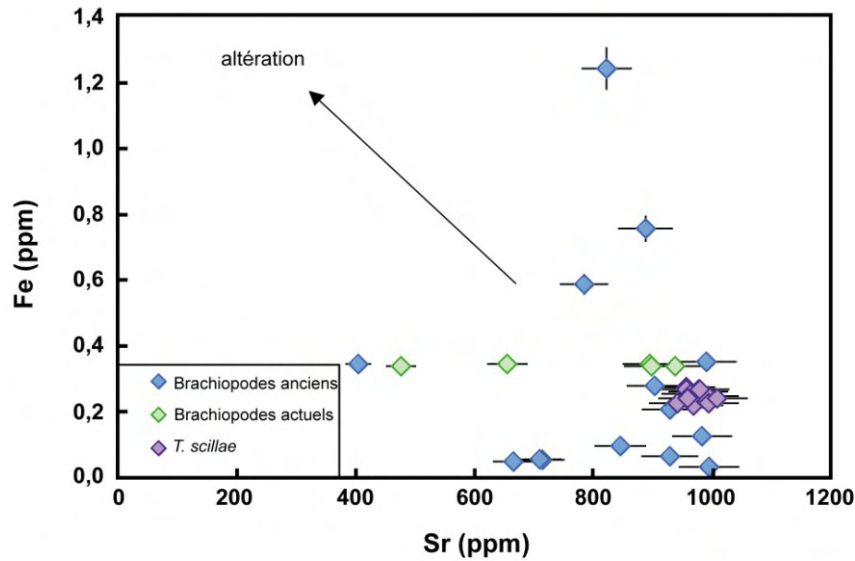


Figure 4.21 : Concentration en Fe en fonction de la concentration en Sr pour l'ensemble des échantillons. La flèche indique l'impact de l'altération sur les concentrations en strontium et en fer.

Les terres rares ont également été analysées au sein des échantillons. La plupart des échantillons présentent des valeurs inférieures aux limites de détections (0,003 ppm à 0,1 ppm suivant les éléments analysés). Cependant, pour l'ensemble des fragments de *T.scillae*, les spectres des terres rares ont pu être réalisés (figure 4.22).

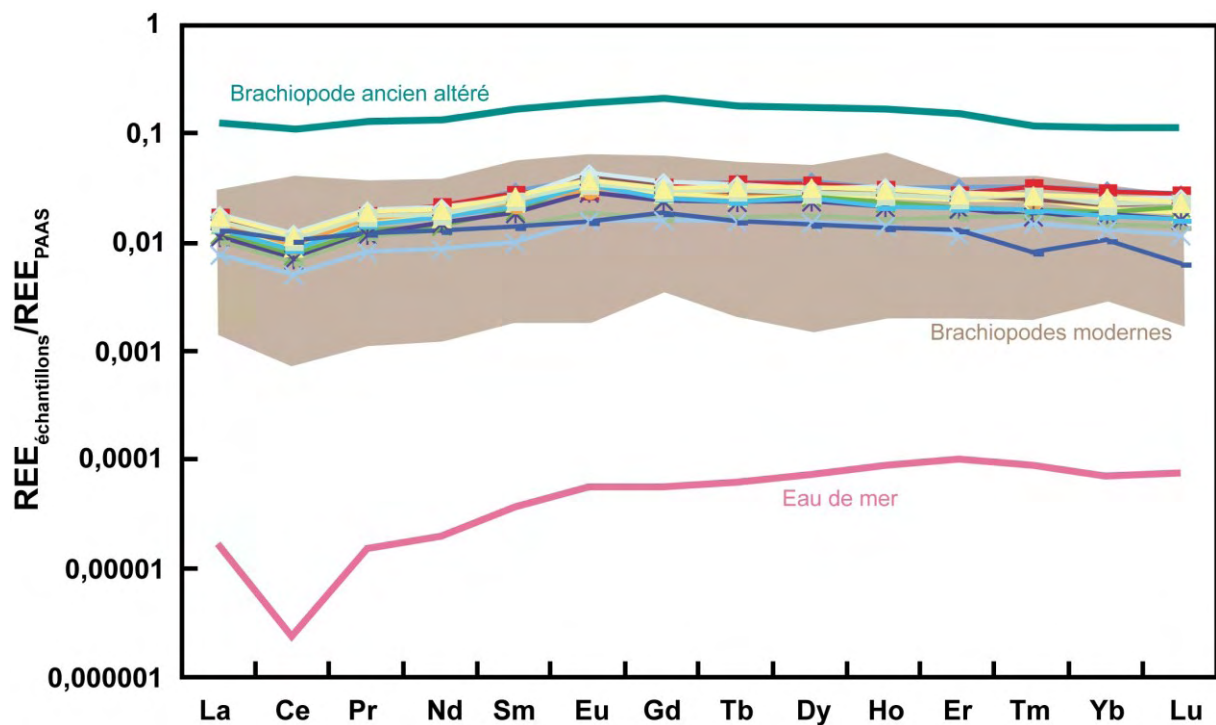


Figure 4.22 : Spectres des Terres Rares normalisés par rapport au PAAS (Zhang et Nosaki, 1996) au sein de *T.scillae*. Les données sont comparées au spectre de l'eau de mer (courbe rose), aux brachiopodes modernes (zone marron) et à un brachiopode altéré datant du Silurien (courbe verte) (Azmy et al., 2011).

Les différents fragments présentent des spectres identiques entre eux et similaires à ceux des deux brachiopodes modernes (Azmy et al., 2011) suggérant l'absence de diagenèse. De plus, un effet de la diagenèse aurait été marqué par un fort enrichissement en terres rares, similaire à l'enrichissement en éléments traces tels que le Mn ou le Fe (Brand et Veizer, 1980 ; Veizer, 1983). Deux de nos échantillons semblent avoir été influencés par de la diagenèse (*T. pireti* et *T. grandis* (13,5 Ma) ; figure 4.23). Cependant, les spectres des terres rares de ces deux échantillons sont identiques à ceux des brachiopodes modernes (Azmy et al., 2011).

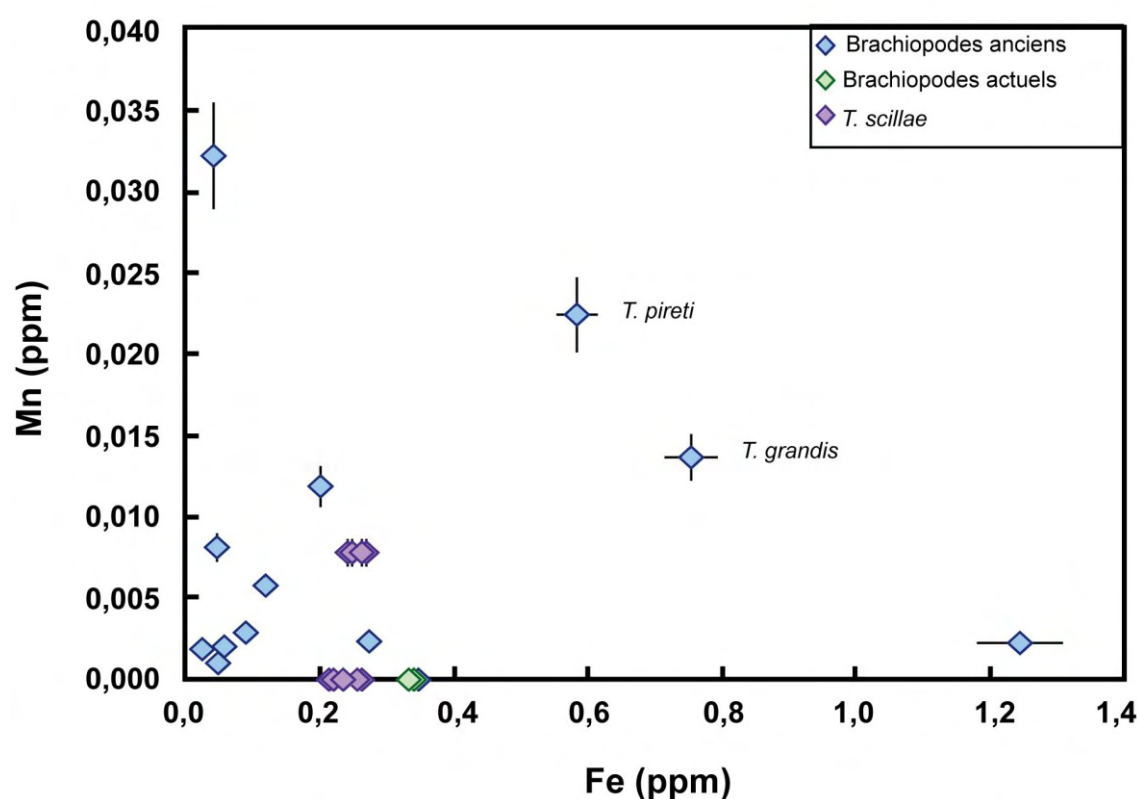


Figure 4.23 : Concentration en Mn en fonction de la concentration en Fe de l'ensemble des échantillons.

#### 4. Compositions isotopiques en oxygène et carbone

Les compositions isotopiques en oxygène et en carbone ont été déterminées (voir chapitre 2) sur l'ensemble des échantillons à l'exception de *T. sphenoida* (1,9Ma) du fait que l'ensemble de l'échantillon a été consommé pour les autres analyses chimiques et isotopiques (Tableau 4.4).

**Tableau 4.3 :** Tableau récapitulatif des compositions isotopiques de carbone et oxygène mesurées dans les brachiopodes.

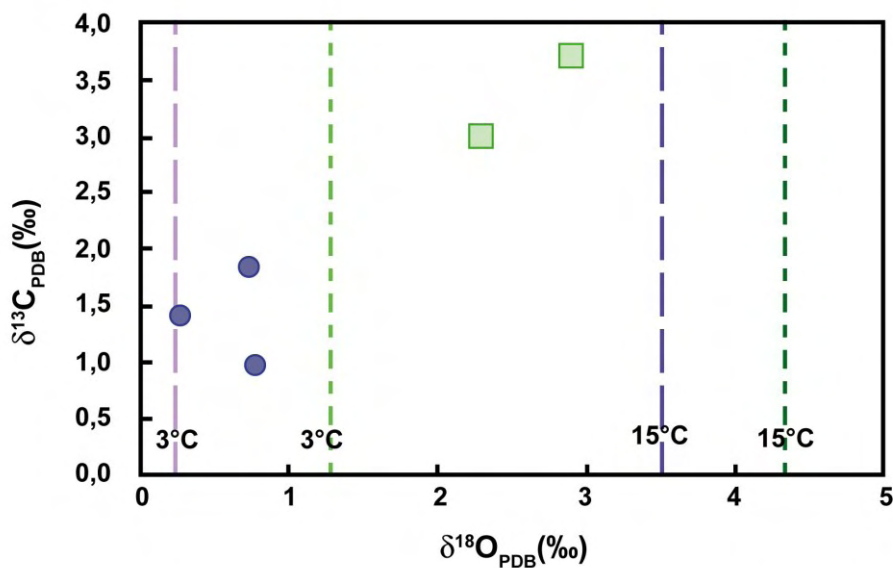
Espèce	Age Ma	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	$2\sigma$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$2\sigma$ ‰
<i>Terebratula scillae 1</i>		1,77	0,04	2,76	0,06
<i>Terebratula scillae 2</i>		1,89	0,04	3,03	0,04
<i>Terebratula scillae 3</i>		1,83	0,02	2,80	0,08
<i>Terebratula scillae 4</i>		1,70	0,02	2,80	0,08
<i>Terebratula scillae 8</i>		1,74	0,02	2,57	0,10
<i>Terebratula scillae 9</i>		2,00	0,06	2,86	0,08
<i>Terebratula scillae 11A</i>		1,88	0,02	3,01	0,12
<i>Terebratula scillae 11B</i>		1,12	0,04	2,77	0,04
<i>Terebratula scillae 12</i>		1,41	0,06	2,66	0,06
<i>Terebratula scillae 13</i>		1,69	0,02	2,87	0,04
<i>Terebratula scillae 14</i>		1,72	0,02	2,85	0,06
<i>Terebratula scillae 15A</i>		1,95	0,04	3,15	0,06
<i>Terebratula scillae 15B</i>		1,20	0,02	2,64	0,02
<i>Terebratula scillae moyenne</i>	2,1	1,68	0,15	2,83	0,09
<i>Terebratula pireti</i>	53,7	3,27	0,06	-0,51	0,06
<i>Terebratula grandis</i>	24,4	1,01	0,06	-0,11	0,04
<i>Terebratula grandis</i>	18,5	0,69	0,06	-0,91	0,10
<i>Terebratula sp</i>	13,8	1,52	0,04	0,98	0,06
<i>Terebratula grandis</i>	13,5	1,25	0,04	0,16	0,06
<i>Terebratula perforata</i>	13,5	1,77	0,04	-0,16	0,02
<i>Terebratula ampulla</i>	10,8	1,79	0,02	0,98	0,10
<i>Terebratula grandis</i>	9,4	-0,39	0,08	-0,76	0,06
<i>Terebratula guinandiana</i>	5,3	0,01	0,04	1,60	0,12
<i>Terebratula sp.</i>	5,3	0,68	0,04	0,93	0,12
<i>Rynchonella bipartita</i>	4,6	1,68	0,02	0,92	0,12
<i>Terebratula ampulla</i>	4,0	1,63	0,04	1,53	0,06
<i>Terebratula sinousa</i>	4,0	0,62	0,06	0,86	0,12
<i>Terebratula ampulla</i>	3,1	1,18	0,04	1,98	0,06
<i>Terebratula scillae</i>	3,1	0,56	0,02	1,45	0,06
<i>Terebratula sinuosa</i>	3,1	1,79	0,04	1,32	0,08
<i>Terebratula sphenoida</i>	1,9	-	-	-	-
<i>Gryphus vitreus</i>	0,0	3,00	0,02	2,30	0,10
<i>Terebratula cruenta</i>	0,0	1,85	0,04	0,73	0,04
<i>Terebratula sphenoida</i>	0,0	3,72	0,10	2,90	0,10
<i>Waldheimia californica</i>	0,0	0,98	0,04	0,77	0,04
<i>Waldheimia flavescens</i>	0,0	1,42	0,04	0,27	0,08

Pour les brachiopodes actuels, les compositions isotopiques de l'oxygène varient entre  $\delta^{18}\text{O} = 0,27 \pm 0,04$  ‰ et  $\delta^{18}\text{O} = 2,90 \pm 0,05$  ‰. Les  $\delta^{13}\text{C}$  sont compris entre  $0,98 \pm 0,02$  ‰ et  $3,72 \pm 0,05$  ‰ (Tableau 4.4). La figure 4.24 représente la relation entre les  $\delta^{18}\text{O}$  et le  $\delta^{13}\text{C}$

pour ces échantillons. Ces brachiopodes ont été prélevés en mer Méditerranée (*G. vitreus* et *T. sphenoida*), au Chili (*W. californica*), en Nouvelle-Zélande (*T. cruenta*) et en Australie (*W. flavescens*). Les valeurs sont comparées avec celles calculées pour une calcite inorganique précipitée en équilibre avec l'eau de mer. L'équilibre est calculé pour l'oxygène à partir de la relation de Anderson et Arthur (1983), déterminée à partir d'une calcite inorganique :

$$T^{\circ}\text{C} = 16,9 - 4,4 (\delta^{18}\text{O}_{\text{cal}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}) + 0,13 (\delta^{18}\text{O}_{\text{cal}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}})^2$$

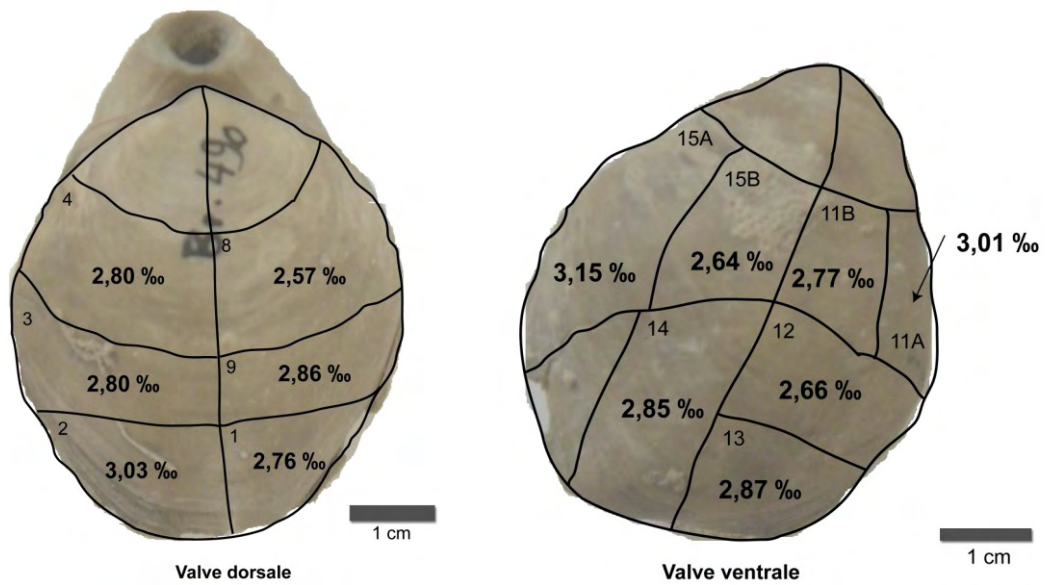
La composition isotopique de l'oxygène de l'eau de mer n'est pas uniforme suivant les différents bassins océaniques. En effet, celle-ci est dépendante de nombreux facteurs dont l'évaporation, les apports continentaux via les fleuves. A partir de la carte des  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer de surface (<http://data.giss.nasa.gov/o18data/>), le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  utilisé pour les espèces méditerranéennes est de 1 ‰. Pour les autres, la valeur de 0 ‰ est utilisée. Le calcul a été fait pour des températures de 3 et 15°C représentant la valeur minimum de croissance et la valeur haute de croissance optimale pour les brachiopodes (figure 4.24). De ce fait, l'ensemble des calcites secondaires semblent à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer.



**Figure 4.24 :**  $\delta^{13}\text{C}$  en fonction du  $\delta^{18}\text{O}$  des brachiopodes modernes. Les valeurs sont comparées aux valeurs d'une calcite inorganique précipitée en équilibre avec l'eau de mer (Anderson et Arthur, 1983) pour des températures de 3 et 15°C. La valeur de l'eau de mer est choisie en fonction du lieu de prélèvement. Elle est de 1 ‰ pour les échantillons prélevés en mer Méditerranée (carrés et lignes verts, *G. vitreus* et *T. sphenoida*) et de 0 ‰ pour les autres échantillons (ronds et lignes violets, *W. californica*, *T. cruenta*, *W. flavescens*).

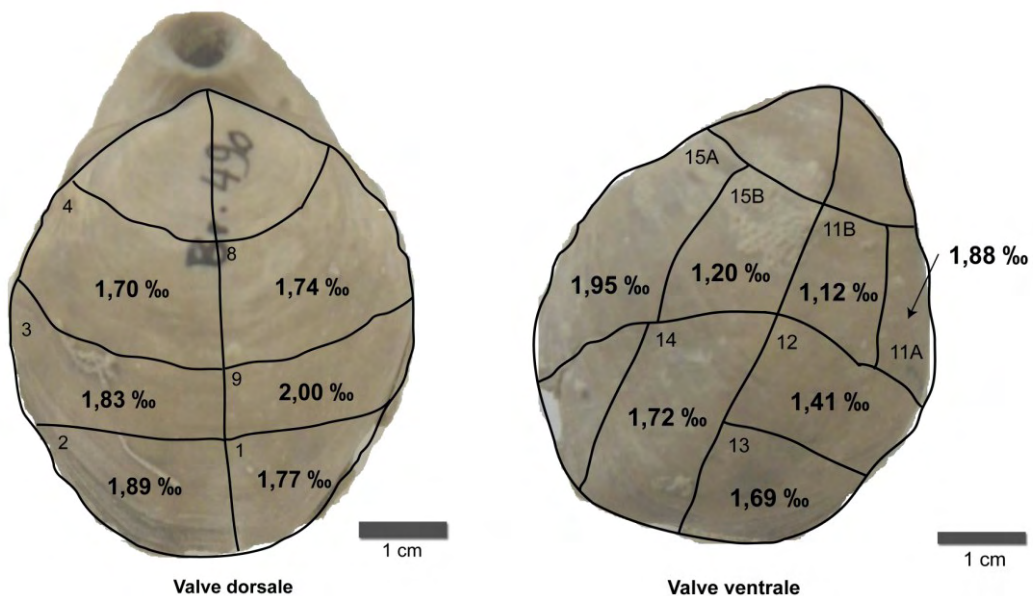
Du fait de la présence de zones plus ou moins spécialisées (e.g. zone d'attache des muscles) dans la coquille, des variations de la composition isotopique de l'oxygène et du carbone sont attendues suivant l'emplacement dans la coquille (Carpenter et Lohmann, 1995).

Au sein de la coquille de *T.scillae*, les  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  varient entre  $2,57 \pm 0,05 \text{ ‰}$  et  $3,15 \pm 0,03 \text{ ‰}$ . Une hétérogénéité est donc présente au sein de la coquille (figure 4.25)



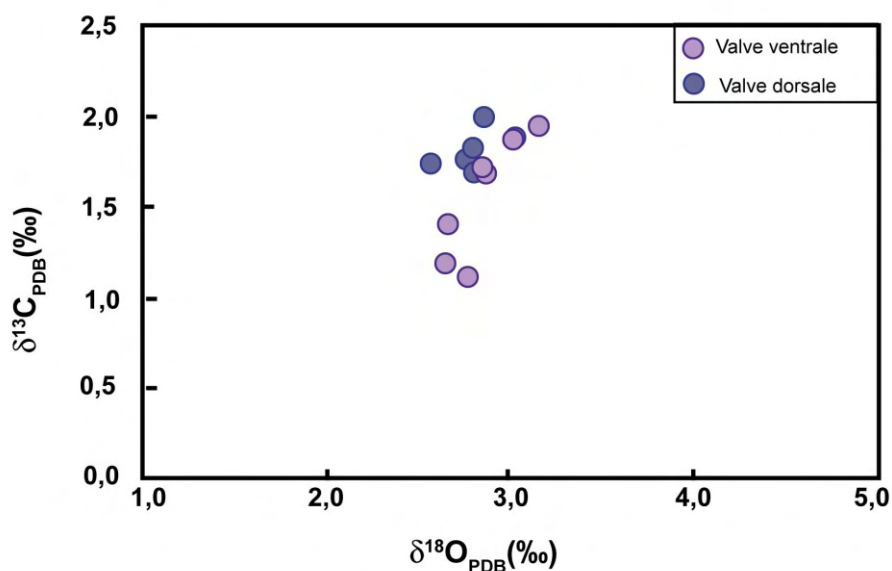
**Figure 4.25** : Répartition des  $\delta^{18}\text{O}$  en fonction des différents fragments de *T.scillae*. Les erreurs sont comprises entre 0,02 et 0,12 ‰ ( $2\sigma$ ).

Pour le carbone, les compositions isotopiques varient entre  $1,12 \pm 0,02 \text{ ‰}$  et  $2,00 \pm 0,03 \text{ ‰}$ . Tout comme pour l'oxygène, une certaine hétérogénéité est présente et la répartition des valeurs est représentée sur la figure 4.26.



**Figure 4.26** : Répartition des  $\delta^{13}\text{C}$  en fonction des différents fragments de *T.scillae*. Les erreurs sont comprises entre 0,02 et 0,06 ‰ ( $2\sigma$ ).

Les valeurs les plus hautes (autour de 1,1 à 1,2 ‰ pour le  $\delta^{13}\text{C}$  et 2,6 à 2,7 ‰ pour le  $\delta^{18}\text{O}$ ) sont observées sur les parties extérieures de la coquille de *T. scillae* alors que les valeurs les plus basses (environ 2 ‰ pour le  $\delta^{13}\text{C}$  et 3 ‰ pour le  $\delta^{18}\text{O}$ ) se situent au centre de la coquille. Si on représente le  $\delta^{13}\text{C}$  en fonction  $\delta^{18}\text{O}$ , une corrélation positive est présente entre les deux compositions isotopiques (figure 4.27). La valve ventrale présente plus de variations dans ses compositions que la valve dorsale, comme cela a été observé précédemment par Curry et Fallick (2001). Cette différence serait liée à une épaisseur différente de la coquille entre les deux valves. La valve dorsale présente une épaisseur plus fine (2/3 du poids de la valve ventrale) et grandit plus lentement favorisant les valeurs à l'équilibre (Curry et Fallick, 2001). Cependant, cette différence entre l'épaisseur des deux valves n'a pas été observée au cours de notre étude.



**Figure 4.27 :**  $\delta^{13}\text{C}$  en fonction du  $\delta^{18}\text{O}$  des différents fragments de *T. scillae*. Une distinction est réalisée entre la valve dorsale (ronds bleus) et la valve ventrale (ronds violets).

## 5. Compositions isotopiques du Mg.

Les brachiopodes actuels montrent des compositions isotopiques du magnésium comprises entre  $-2,36 \pm 0,04 \text{ ‰}$  et  $-1,32 \pm 0,07 \text{ ‰}$  (Tableau 4.5). Ces valeurs sont similaires à celles déjà publiées ( $-2,29 \pm 0,06 \text{ ‰}$  à  $-1,88 \pm 0,10 \text{ ‰}$  pour *Terebratulina sp.* et *Terebratula sp.* ; Hippler et al., 2009 ; Wombacher et al., 2011) (Figure 4.28). Nous observons des différences significatives en fonction des espèces.

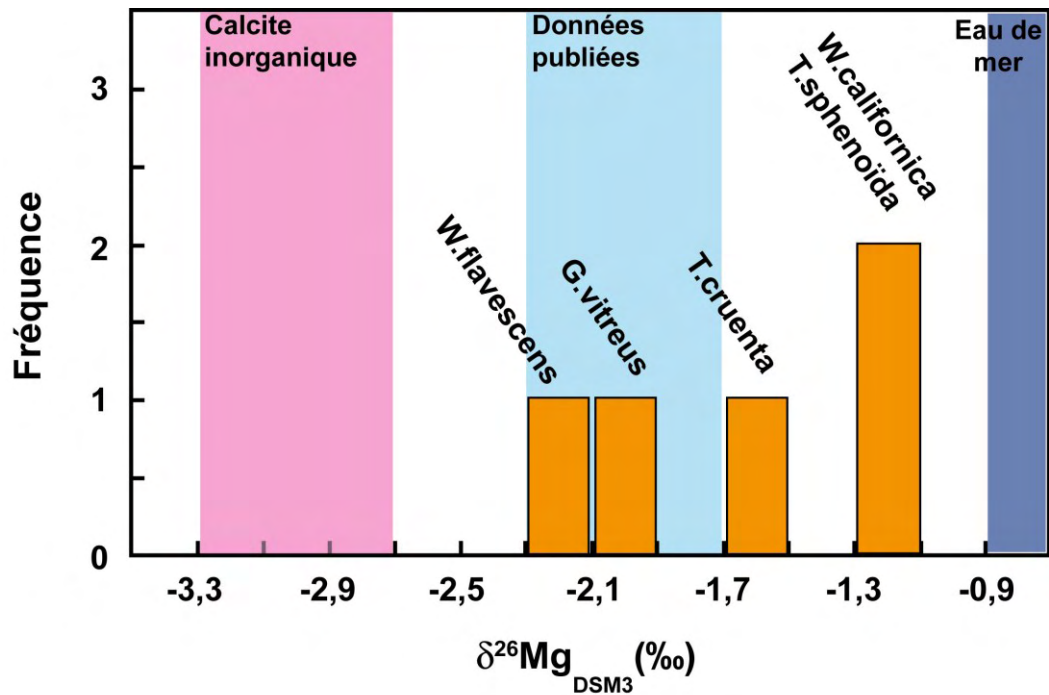


Figure 4.28 : Histogramme des  $\delta^{26}\text{Mg}$  des brachiopodes modernes (en orange). Les valeurs sont comparées à l'eau de mer, à la calcite inorganique (Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012 ; Saulnier et al., 2012) et aux données publiées (*Terebratulina* sp. et *Terebratula* sp., Hippler et al., 2009 ; Wombacher et al., 2011).

De part leur milieu de vie, les brachiopodes sont susceptibles d'enregistrer une composition isotopique en Mg différente de celle de l'eau de mer, avec une influence du flux continental. Les  $\delta^{26}\text{Mg}$  des espèces actuelles étudiées sont compris entre  $-2,52 \pm 0,11$  ‰ et  $0,64 \pm 0,18$  ‰. Ainsi, des rivières plus riches en isotopes lourds pourraient expliquer les valeurs élevées en Mg enregistrées dans les brachiopodes. Cependant, aucune relation n'est observée entre ces compositions et les teneurs en éléments majeurs apportés par les fleuves tels que le strontium, le silicium ou le potassium. Cela suggère fortement une faible influence du flux des rivières sur les compositions isotopiques mesurées dans nos échantillons.

Pour les brachiopodes anciens, les  $\delta^{26}\text{Mg}$  sont compris entre  $-3,28 \pm 0,07$  ‰ et  $-1,63 \pm 0,02$  ‰ (Tableau 4.5).

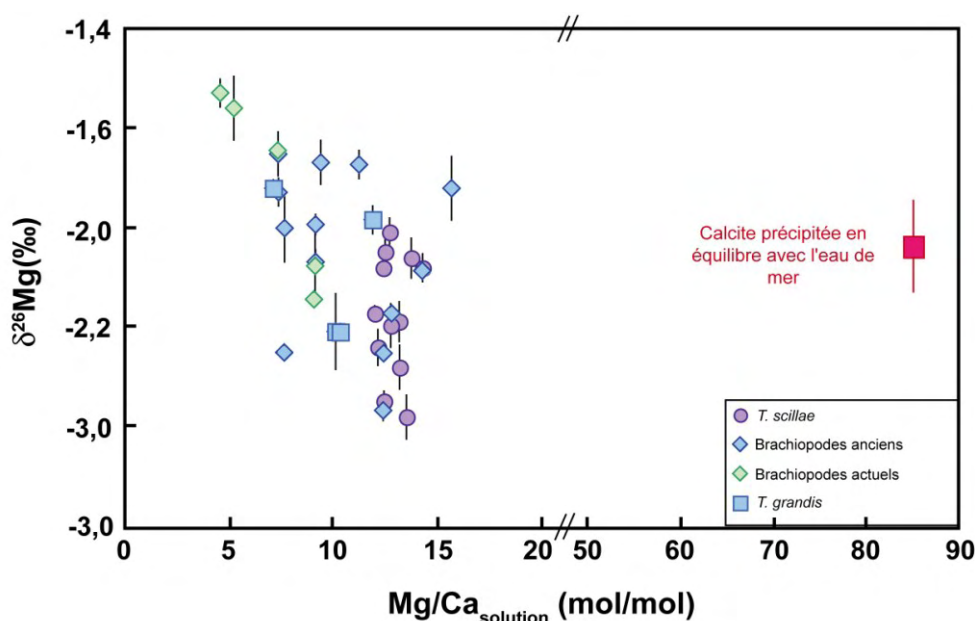
**Tableau 4.4 :** Tableau récapitulatif des compositions isotopiques en Mg des brachiopodes étudiés.

Espèce	Age	±	$\delta^{26}\text{Mg}$	$2\sigma$	$\delta^{25}\text{Mg}$	$2\sigma$
<i>Terebratula scillae 1</i>			-2,70	0,11	-1,39	0,07
<i>Terebratula scillae 2</i>			-2,95	0,11	-1,50	0,05
<i>Terebratula scillae 4</i>			-2,15	0,10	-1,12	0,06
<i>Terebratula scillae 8</i>			-2,20	0,07	-1,14	0,04
<i>Terebratula scillae 9</i>			-2,47	0,10	-1,28	0,04
<i>Terebratula scillae 11A</i>			-2,43	0,04	-1,26	0,02
<i>Terebratula scillae 11B</i>			-2,12	0,11	-1,08	0,05
<i>Terebratula scillae 12</i>			-2,20	0,03	-1,13	0,00
<i>Terebratula scillae 13</i>			-2,49	0,11	-1,29	0,05
<i>Terebratula scillae 14</i>			-2,60	0,09	-1,33	0,04
<i>Terebratula scillae 15A</i>			-2,87	0,05	-1,46	0,03
<i>Terebratula scillae 15B</i>			-2,02	0,07	-1,03	0,02
<i>Terebratula scillae moyenne</i>	2,1	1,1	-2,43	0,17	-1,25	0,10
<i>Terebratula pireti</i>	53,7	5,1	-1,67	0,04	-0,85	0,01
<i>Terebratula grandis</i>	24,4	1,3	-1,80	0,04	-0,93	0,01
<i>Terebratula grandis</i>	18,5	0,9	-2,52	0,11	-1,30	0,06
<i>Terebratula sp</i>	13,8	2,2	-2,92	0,08	-1,51	0,06
<i>Terebratula sp</i>	13,8	2,2	-2,63	0,06	-1,35	0,02
<i>Terebratula grandis</i>	13,5	2,9	-1,96	0,10	-1,02	0,04
<i>Terebratula perforata</i>	13,5	2,9	-2,43	0,11	-1,26	0,07
<i>Terebratula ampulla</i>	10,8	5,5	-3,28	0,07	-1,70	0,03
<i>Terebratula grandis</i>	9,4	2,2	-2,52	0,06	-1,32	0,04
<i>Terebratula guinandiana</i>	5,3	0,0	-2,63	0,05	-1,35	0,04
<i>Terebratula sp.</i>	5,3	0,0	-2,21	0,15	-1,15	0,08
<i>Rynchonella bipartita</i>	4,6	0,7	-2,00	0,19	-1,03	0,09
<i>Terebratula ampulla</i>	4,0	1,4	-1,68	0,02	-0,87	0,01
<i>Terebratula sinousa</i>	4,0	1,4	-2,17	0,02	-1,11	0,01
<i>Terebratula sinousa</i>	4,0	1,4	-1,98	0,07	-1,02	0,02
<i>Terebratula ampulla</i>	3,1	0,5	-1,80	0,04	-0,93	0,01
<i>Terebratula scillae</i>	3,1	0,5	-2,03	0,05	-1,06	0,03
<i>Terebratula sinuosa</i>	3,1	0,5	-1,63	0,02	-0,84	0,02
<i>Terebratula sphenoida</i>	1,9	0,4	-1,82	0,11	-0,94	0,05
<i>Gryphus vitrea</i>	0,0	-	-2,19	0,17	-1,12	0,08
<i>Terebratula cruenta</i>	0,0	-	-1,61	0,00	-0,83	0,01
<i>Terebratula sphenoida</i>	0,0	-	-1,32	0,07	-0,69	0,05
<i>Waldheimia californica</i>	0,0	-	-1,40	0,16	-0,72	0,08
<i>Waldheimia flavescens</i>	0,0	-	-2,36	0,04	-1,21	0,02

L'ensemble des variations peut être lié aux changements des rapports Mg/Ca entre et au sein d'une espèce. La figure 4.29 montre les compositions isotopiques en fonction des rapports Mg/Ca. Aucune corrélation ne semble être présente entre ces deux paramètres pour les brachiopodes anciens. La quantité de magnésium n'influence pas la composition isotopique en



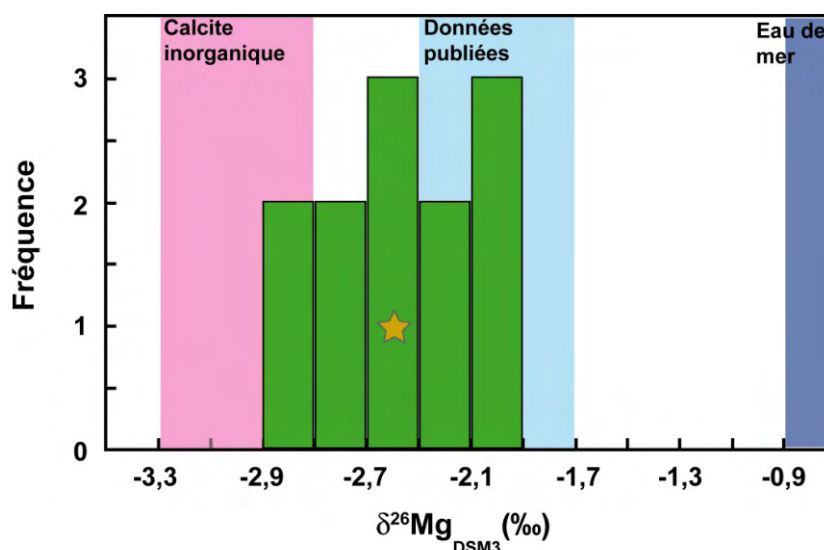
magnésium malgré les variations observées au sein d'une espèce (exemple de *T. grandis*, figure 4.29). Cependant, les brachiopodes actuels indiquent une anti-corrélation entre le  $\delta^{26}\text{Mg}$  et le Mg/Ca. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette tendance : (i) la concentration et la composition isotopique en Mg sont liées lors de la formation de la coquille, avec des valeurs proches de l'équilibre pour les plus fortes concentrations en Mg. Cette hypothèse est appuyée par les observations dans les HMC qui ont des  $\delta^{26}\text{Mg}$  proches de l'équilibre. (ii) On ne peut exclure l'effet de contamination de couche primaire au sein du fragment analysé, malgré un nettoyage mécanique minutieux. A noter que notre étude détaillée de *T. scillae* nous indique l'absence de calcite primaire et l'absence de corrélation entre le rapport Mg/Ca et le  $\delta^{26}\text{Mg}$  (figure 4.28). (iii) Nos échantillons peuvent être composés de zones spécialisées (e.g. zone d'attache des muscles) au sein de la calcite secondaire ayant des concentrations et des compositions isotopiques en Mg différentes (Carpenter et Lohmann, 1995).



**Figure 4.29 :** Compositions isotopiques en Mg en fonction des rapports Mg/Ca mesurés dans les échantillons. Noter que l'échelle des abscisses a été scindée en deux pour permettre la comparaison avec la valeur de Mg/Ca d'une calcite inorganique précipitée en équilibre avec l'eau de mer ( $D_{\text{Mg}} = 0,017$ ,  $T=25^{\circ}\text{C}$ , Mucci, 1987). Une tendance entre le Mg/Ca et le  $\delta^{26}\text{Mg}$  pour l'ensemble des brachiopodes actuels et anciens. Cependant au sein de la coquille *T. scillae*, la gamme de variation des  $\delta^{26}\text{Mg}$  n'est pas corrélée avec le Mg/Ca.

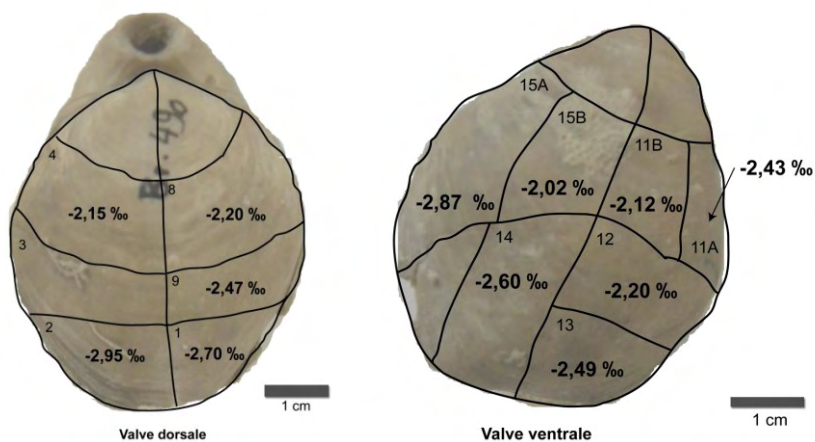
La valeur moyenne des  $\delta^{26}\text{Mg}$  obtenue à partir de l'ensemble des mesures des fragments de *T. scillae* est de -2,43 ‰, supérieure à la valeur attendue pour la calcite inorganique. Les  $\delta^{26}\text{Mg}$  des différents fragments montrent une gamme de variation comprise

entre  $-2,95 \pm 0,11 \text{ ‰}$  et  $-2,02 \pm 0,07 \text{ ‰}$ . Certains fragments présentent des valeurs proches de la valeur à l'équilibre (figure 4.30).



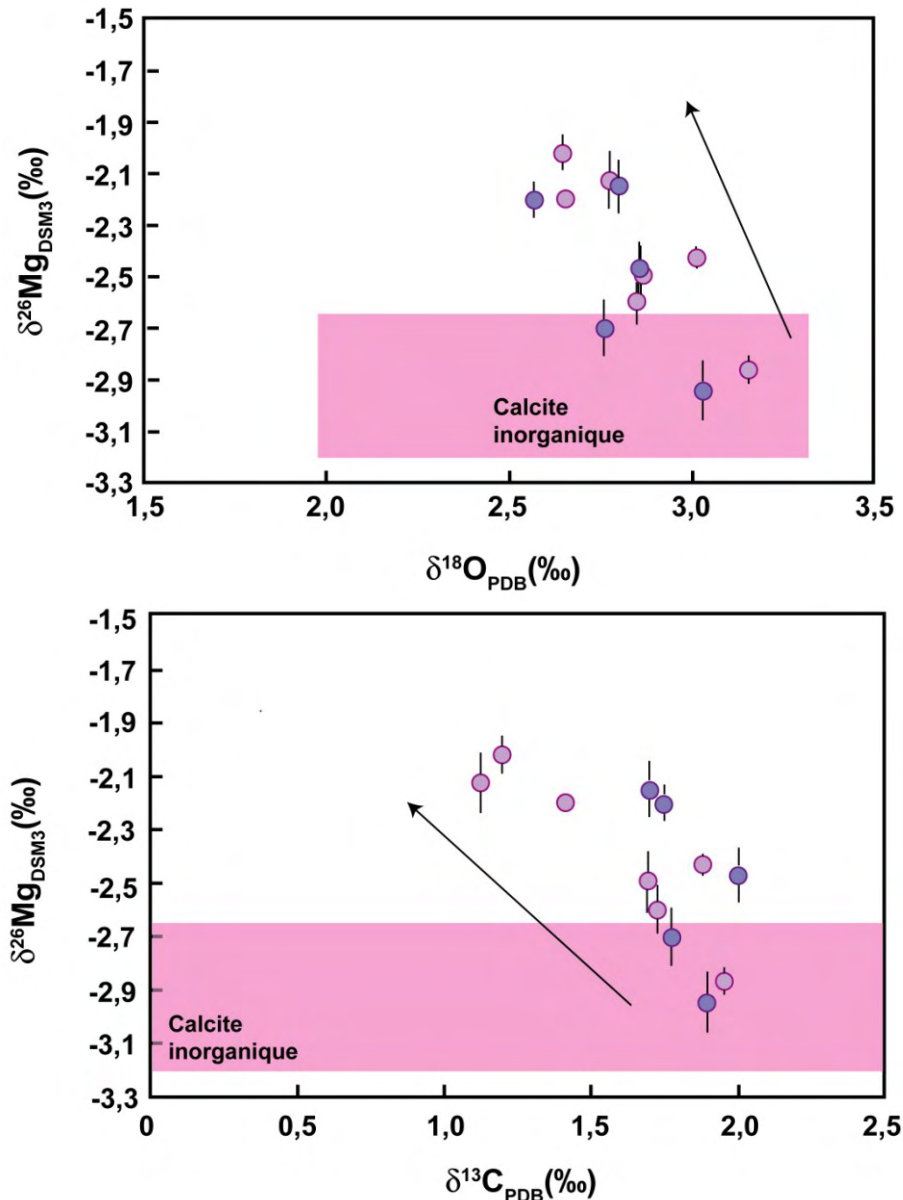
**Figure 4.30** : Histogramme des  $\delta^{26}\text{Mg}$  des fragments de *T.scillae*. Les valeurs sont comparées à l'eau de mer, à la calcite inorganique (Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012 ; Saulnier et al., 2012) et aux données publiées (Hippler et al., 2009 ; Wombacher et al., 2011). L'étoile représente la valeur moyenne de l'ensemble des fragments.

Pour permettre de comprendre ce qui contrôle les variations du  $\delta^{26}\text{Mg}$ , nous avons regardé leur répartition au sein des coquilles. Celle-ci est représentée sur la figure 4.31. Ainsi, on observe que les valeurs les plus proches de l'équilibre sont présentes sur les zones extérieures de la coquille alors que les  $\delta^{26}\text{Mg}$  les plus élevés sont situés au centre et sur la partie supérieure de la coquille.



**Figure 4.31** : Répartition des  $\delta^{26}\text{Mg}$  en fonction des différents fragments de *T.scillae*. Les erreurs sont comprises entre  $0,03$  et  $0,11 \text{ ‰}$  ( $2\sigma$ ).

Les compositions isotopiques de l'oxygène, du carbone et du magnésium présentent les mêmes systématiques de répartition au sein de la coquille. La figure 4.32 représente le  $\delta^{26}\text{Mg}$  en fonction des  $\delta^{18}\text{O}$  pour les différents fragments.



**Figure 4.32 :**  $\delta^{26}\text{Mg}$  en fonction du  $\delta^{18}\text{O}$  et du  $\delta^{13}\text{C}$  dans *T.scillae*. La zone rose représente l'équilibre pour une calcite inorganique (Saulnier et al., 2012; Kim et O'Neil, 1997). Pour le magnésium, l'équilibre a été calculé pour un fractionnement isotopique de  $-2,09 \pm 0,23 \text{‰}$  et un  $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{eau de mer}}$  de  $-0,83 \pm 0,05 \text{‰}$ . L'équilibre pour l'oxygène a été calculé à partir de l'équation de Anderson et Arthur (1983) pour des températures de  $3^\circ\text{C}$  et  $15^\circ\text{C}$  et un  $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$  de  $1 \text{‰}$ . L'équilibre isotopique n'est pas calculé pour le carbone.

Une corrélation négative est observée entre ces deux paramètres. Les valeurs sont comparées à celles attendues pour une calcite inorganique en équilibre avec l'eau de mer pour le magnésium et l'oxygène. Comme déjà observé, plusieurs valeurs sont en équilibre à la fois

pour le magnésium et l'oxygène. Puis, on observe une diminution  $\delta^{18}\text{O}$  avec une augmentation du rapport isotopique en magnésium. Le même type de relation est observé entre le  $\delta^{13}\text{C}$  et le  $\delta^{26}\text{Mg}$ .

L'ensemble de ces observations confirme la présence d'effets vitaux influençant les compositions isotopiques au sein des brachiopodes. Les processus généralement invoqués pour expliquer les effets vitaux dans les organismes marins sont :

- les variations du pH du fluide de précipitation (McConnaughey, 1989b ; Zeebe, 1999 ; Adkins et al., 2003 ; Rollion-Bard et al., 2003)
- les effets cinétiques (McConnaughey, 1989a, b ; McConnaughey et al., 1997 ; Rollion-Bard et al., 2003, 2011)

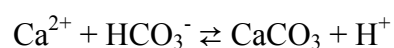
## 6. Discussion.

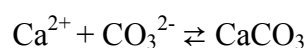
### 6.1. Les effets vitaux

Les processus invoqués pour les effets vitaux dans les carbonates biogéniques sont les variations du pH du fluide de calcification pour faciliter la précipitation du carbonate et les effets cinétiques liés à une précipitation rapide avant l'atteinte de l'équilibre isotopique comme cela a déjà été montré dans les coraux (Rollion-Bard, 2001).

#### 6.1.1. Impact des variations du pH du fluide de calcification.

La calcification de la coquille a lieu au niveau du fluide extrapalléal situé entre le manteau et la coquille. Ce fluide est formé à partir l'eau de mer mais peut présenter un pH et une composition chimique et isotopique différents. Ces variations du pH induisent des variations de la composition isotopique en oxygène des carbonates. Ces changements sont liés aux  $\delta^{18}\text{O}$  des espèces carbonatées ( $\text{CO}_2$  (aq),  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ) qui présentent des  $\delta^{18}\text{O}$  différents à l'équilibre avec l'eau de mer. En effet, les espèces carbonatées sont utilisées pour former le carbonate suivant deux réactions :



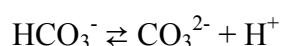
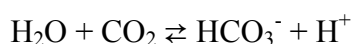
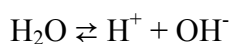
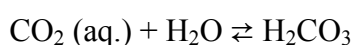
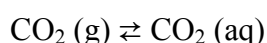


Ainsi, McCrea (1950) a montré que la composition isotopique en oxygène d'un carbonate précipité varie en fonction de la proportion d'ions carbonates et bicarbonates présents dans la solution. Usdowski et Hoefs (1993) ont établi la relation entre ces deux paramètres :

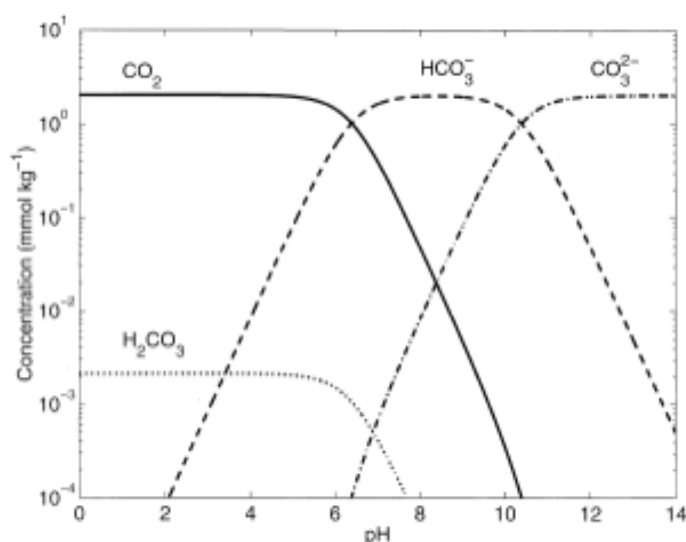
$$\ln \alpha (\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}) = -6,10 \cdot 10^{-4} \ln (S/[\text{CO}_2]) + 0,03452$$

$$\text{où } S = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Dans le système carbonate-eau, différentes réactions ont lieu :

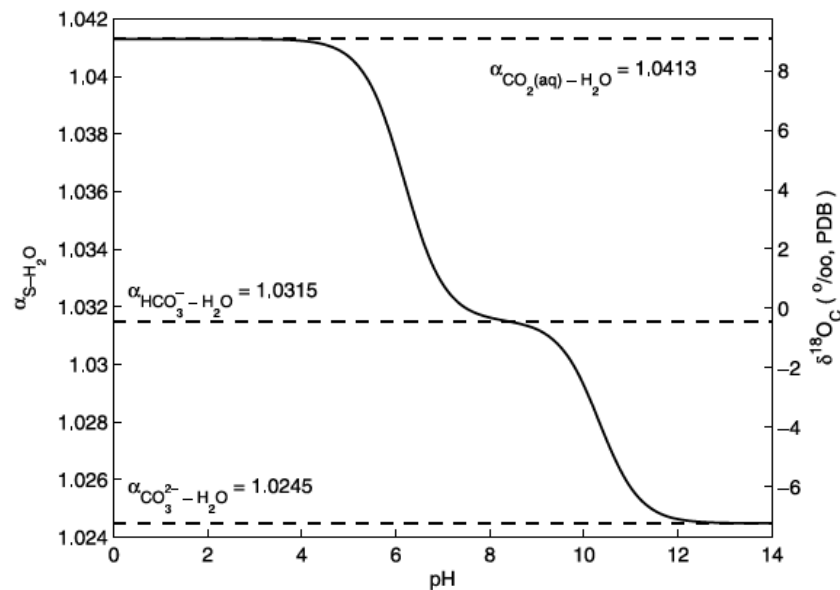


La proportion des différentes espèces carbonatées est dépendante du pH de la solution (Figure 4.33). Ainsi, l'espèce dominante à pH faible est le  $\text{CO}_2 (\text{aq.})$ . Pour des pH moyens, l'espèce majoritaire en solution est  $\text{HCO}_3^-$ . Enfin, à pH fort,  $\text{CO}_3^{2-}$  est l'espèce la plus abondante.



**Figure 4.33** : Concentrations des différentes espèces carbonatées en fonction du pH de la solution (Zeebe 1999).

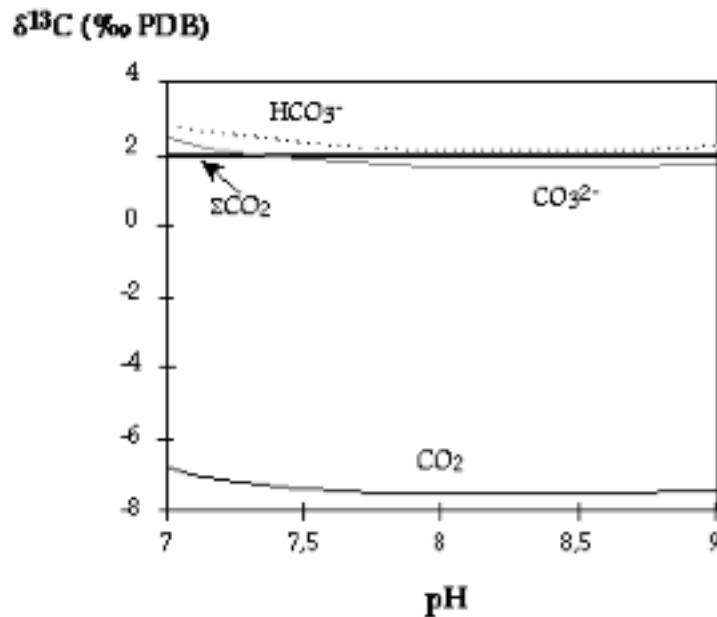
Les coefficients de fractionnement isotopique de l'oxygène entre l'eau et ces espèces carbonatées sont différents. Beck et al. (2005) ont notamment déterminé expérimentalement ces coefficients. Le pH va donc influencer la distribution isotopique au sein du système carbonate-eau. Lors de sa précipitation, le carbonate va se former à partir des espèces  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ , sa composition isotopique sera donc dépendante de celle de ces deux espèces. En fonction du pH, les proportions entre ces deux espèces sont différentes. De ce fait, la composition isotopique du carbonate va être modifiée. Ainsi, le fractionnement isotopique entre S et  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\alpha_{\text{S-H}_2\text{O}}$ ) diminue avec l'augmentation du pH. A pH faible,  $\alpha_{\text{S-H}_2\text{O}}$  est égal à 1,0413. Cette valeur correspond au fractionnement entre  $\text{CO}_2(\text{aq})$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . A pH fort, il est égal à 1,0245, identique au fractionnement entre  $\text{CO}_3^{2-}$  et l'eau (Zeebe, 2007 ; Beck et al., 2005). La figure 4.34 représente l'évolution de  $\alpha_{\text{S-H}_2\text{O}}$  en fonction de la valeur du pH de la solution ainsi que la composition du carbonate précipité (Uchikawa et Zeebe, 2010).



**Figure 4.34 :** Fractionnement isotopique de l'oxygène entre l'eau et les espèces carbonatées ( $\alpha_{\text{S-H}_2\text{O}}$ ) et composition isotopique de la somme des espèces carbonatées ( $\delta^{18}\text{O}_c$ ) en fonction du pH (Uchikawa et Zeebe 2010). Le  $\alpha_{\text{S-H}_2\text{O}}$  est calculé à partir des équations de Zeebe (2007). Le  $\delta^{18}\text{O}_c$  est calculé pour un  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  du fluide de -1 ‰ et est reporté suivant l'échelle PDB.

Ces effets pourraient expliquer les différences en  $\delta^{18}\text{O}$  mesurées dans la coquille de *T. scillae* (variation de  $2,57 \pm 0,05$  ‰ à  $3,15 \pm 0,03$ ‰). Pour expliquer ces variations, il faudrait des variations de pH entre 0,2 unité pH (figure 4.34). Au sein des brachiopodes, les valeurs de pH déterminées à partir des isotopes du bore sont similaires à l'eau de mer où vit le brachiopode (entre 7,8 et 8,4 ; Lécuyer et al., 2002).

Pour les isotopes du carbone, une faible relation existe entre les compositions isotopiques du carbonate et le pH, du fait de la présence des différentes espèces carbonatées en solution. Cependant, l'écart entre les compositions isotopiques des espèces carbonatées est plus faible. Pour des variations de pH comme déterminées à partir des isotopes de l'oxygène, le  $\delta^{13}\text{C}$  des différentes espèces carbonatées varient peu (figure 4.35).



**Figure 4.35 :** Compositions isotopiques du carbone pour les différentes espèces carbonatées en fonction du pH (Zhang et al., 1995).

Les différences du  $\delta^{13}\text{C}$  au cours de l'augmentation du pH du fluide de calcification sont trop faibles pour expliquer la gamme mesurée au sein des brachiopodes.

Le magnésium est présent sous différentes formes dans l'eau et en différentes proportions (Kester et Pytkowicz, 1969):

- $\text{Mg}^{2+}$  (89 %)
- $\text{MgSO}_4$  (10,3 %)
- $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  (0,6 %)
- $\text{MgCO}_3$  (0,13 %)

Parmi ces différentes espèces, seulement deux ( $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  et  $\text{MgCO}_3$ ) sont susceptibles d'être affectées par des variations du pH. Or ces deux espèces sont minoritaires au sein de la solution (<1%). On ne s'attend donc pas a priori à des effets significatifs du pH sur les compositions isotopiques en Mg de la calcite. En effet, le Mg peut être incorporé dans la

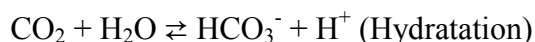
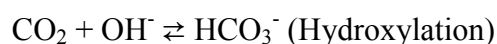
calcite à partir de ces deux espèces (en fonction du pH), avec un effet isotopique, si il y a présence d'un fractionnement à l'équilibre entre les deux, mais qui est sans doute faible. Ceci a été confirmé par notre étude (et chapitre 3) et celle d'Immenhauser et al. (2010) sur des calcites inorganiques précipitées expérimentalement qui ont montré l'absence d'influence du pH sur le  $\delta^{26}\text{Mg}$ .

Le pH n'est donc pas le paramètre contrôlant les compositions isotopiques au sein de la coquille de brachiopodes. De plus, Lécuyer et al. (2002) ont mesuré les isotopes du bore dans les coquilles de brachiopodes et déterminer une courbe de fractionnement isotopique pour le bore. Leurs résultats suggèrent l'utilisation de ces isotopes comme traceurs du pH de l'eau de mer au cours du temps.

Les effets cinétiques liés à la croissance du brachiopode peuvent constituer le second phénomène pouvant avoir une influence sur les compositions isotopiques. L'importance de la croissance comme contrôle des compositions isotopiques pour l'oxygène et le carbone a déjà été évoquée par certains auteurs (Auclair et al., 2003 ; Yamamoto et al., 2010).

#### 6.1.2. Effets cinétiques : croissance du brachiopode

McConnaughey (1989b) a suggéré que l'effet vital chez les coraux correspond aux effets cinétiques liés à deux des équations du système carbonate-eau, l'hydratation et l'hydroxylation du  $\text{CO}_2$  durant la formation du squelette carbonaté :



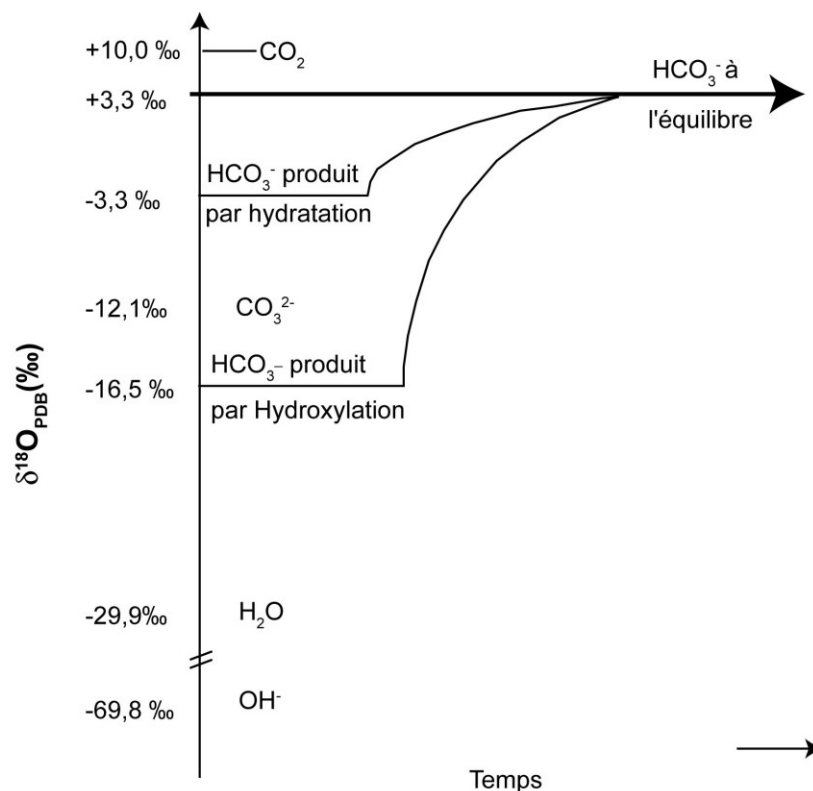
Ces deux équations sont limitantes d'un point de vue cinétique, les autres réactions du système carbonaté ayant lieu instantanément. Les variations des compositions isotopiques de l'oxygène sont liées à des échanges plus lents des oxygènes entre  $\text{HCO}_3^-$  (ou  $\text{CO}_3^{2-}$ ) et  $\text{H}_2\text{O}$ . Ces effets cinétiques entraînent donc un appauvrissement en isotope lourd par rapport à l'équilibre isotopique.

Un certain temps  $t$  est nécessaire pour atteindre la valeur de l'équilibre. Zeebe et Wolf-Gladrow (2001) ont déterminé le temps qu'il faut pour atteindre l'équilibre dans le cas d'une eau de mer à une température de  $19^\circ\text{C}$  suivant la valeur du pH. Pour un pH de 7, 2,13 heures sont suffisantes pour atteindre l'équilibre alors que pour un pH de 8, 12,4 heures sont



nécessaires. Beck et al (2005) ont également estimé le temps d'équilibration entre les espèces carbonatées et l'eau lors d'expériences de précipitation. L'équilibre entre  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  pour des pH compris entre 8 et 8,7 est atteint au bout de 24h à 15°C et 9h pour une température de 25°C. Pour l'équilibre entre  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (pH >11), le temps d'équilibration est de 1100 h à 25°C. Enfin, pour une température de 15°C, le temps d'équilibration a été trop lent pour être atteint. On a aussi estimé les temps d'équilibration de la calcite à différents pH (Rollion-Bard et al., 2011).

Si on prend le cas de l'hydroxylation, le premier carbonate formé, en déséquilibre total, au vu du bilan de masse entre le  $\text{CO}_2$  avec un  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  de 10 ‰ et  $\text{OH}^-$  avec un  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  de -69,3 ‰ (Usdowski et Hoefs, 1993 ; Kim et O'Neil, 1997 ; Figure 4.36), a une valeur de -16,5 ‰ alors que la valeur à équilibre isotopique de  $\text{HCO}_3^-$  est de 3,3 ‰ (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Tous les ions bicarbonates, formés à un temps t avant l'équilibre, présenteront donc un  $\delta^{18}\text{O}$  inférieur à la valeur à l'équilibre.



**Figure 4.36 :** Evolution théorique de la composition isotopique en oxygène des ions  $\text{HCO}_3^-$  en fonction du temps (Rollion-Bard et al., 2003)

Lors de la précipitation du carbonate, les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et les ions  $\text{HCO}_3^-$  présents en solution sont utilisés. Ainsi, la composition isotopique du carbonate correspond aux compositions isotopiques des ions bicarbonates utilisés. Cette composition va dépendre de la proportion des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  présents en solution qui dépend du pH. Le  $\delta^{18}\text{O}$  de  $\text{HCO}_3^-$  dépend aussi

de la vitesse de précipitation du carbonate, qui devient également un facteur de contrôle. Ainsi, lors de précipitation rapide du carbonate, les espèces carbonatées n'ont pas le temps de se rééquilibrer avec l'eau et ont un  $\delta^{18}\text{O}$  inférieur à la valeur de l'équilibre et de ce fait, le carbonate aura également un  $\delta^{18}\text{O}$  inférieur à la valeur de l'équilibre.

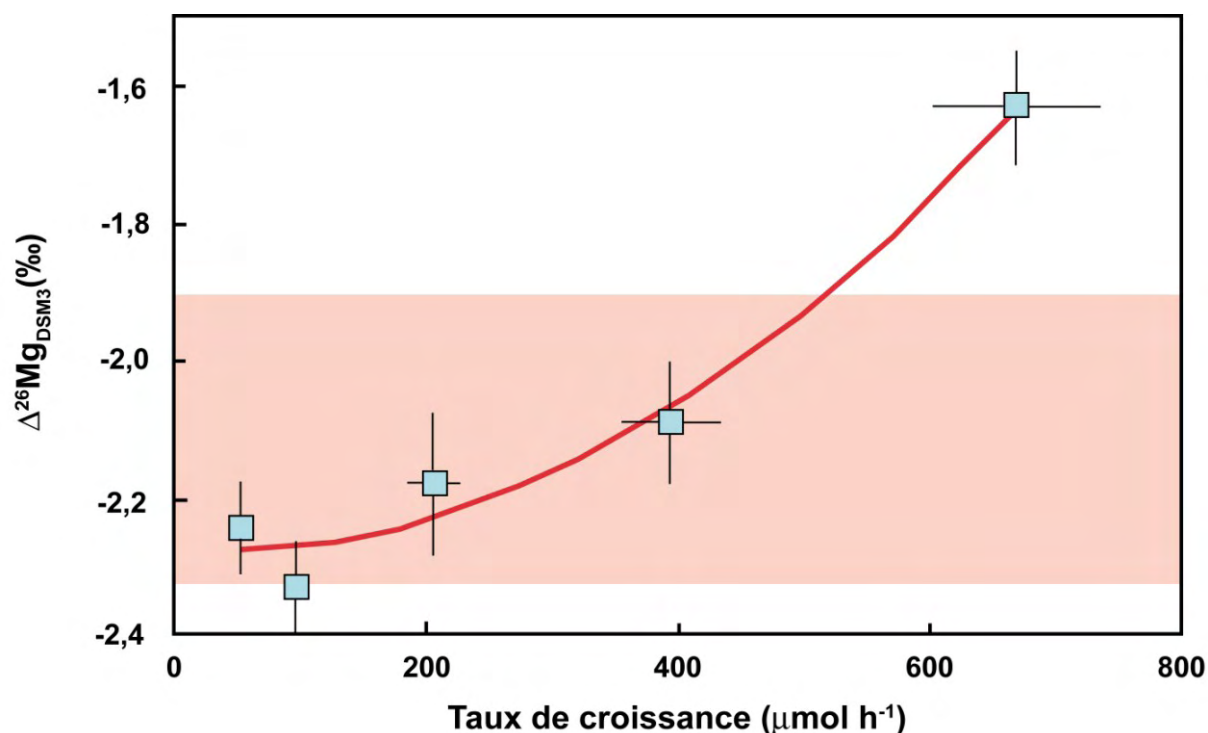
Pour le carbone, le même type de raisonnement peut être réalisé. La différence réside dans le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Pour le carbone, le temps de rééquilibration est beaucoup plus rapide que pour l'oxygène. Un carbonate précipité avant l'équilibre présente également un enrichissement en isotopes légers. Cependant, dans notre cas, le carbone montre un déséquilibre plus important que l'oxygène (variation de 0,8 ‰ contre 0,6 ‰ pour l'oxygène). Ceci peut être dû à des effets métaboliques tels que la respiration. Cela entraîne une addition de  $\text{CO}_2$  issu des processus métaboliques dans le fluide extracellulaire. Ce  $\text{CO}_2$  présente des compositions isotopiques en carbone plus faibles. Il en résulte une diminution de la composition isotopique de carbone du carbone inorganique dissous (Auclair et al., 2003).

Le déséquilibre isotopique avec la solution, comme observé pour le carbone et l'oxygène et dû à la vitesse de cristallisation, peut influencer les compositions isotopiques en magnésium (Johnson et al., 2004 ; DePaolo, 2011). En effet, l'équilibre isotopique serait atteint lors de cristallisation lente alors qu'une croissance rapide favorise un déséquilibre isotopique entre le cristal et la solution.

Immenhauser et al. (2010) ont étudié l'effet du taux de croissance sur la composition isotopique en magnésium lors de la précipitation de la calcite inorganique (Figure 4.37). Lors de faibles taux de croissance, le fractionnement isotopique du Mg correspond à la valeur de l'équilibre. Lorsque le taux de précipitation augmente, le fractionnement isotopique diminue, du fait que le système n'a pas le temps de s'équilibrer.

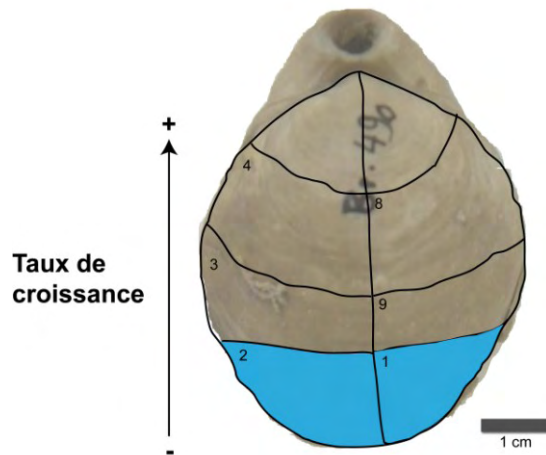
Lors de la formation du cristal, une couche limite est présente entre le cristal et la solution. Le fractionnement isotopique a lieu entre cette couche et la calcite et est proche de l'équilibre. Lors d'une croissance lente, cette couche limite a le temps de s'équilibrer par diffusion avec la solution. Lors de croissance rapide, la couche limite n'a pas le temps de s'équilibrer avec la solution et présente donc une composition isotopique différente de l'équilibre. La calcite qui précipite à l'équilibre avec cette couche n'est donc pas à l'équilibre avec la solution. Au fur et à mesure de la précipitation, la calcite s'enrichit donc en isotope lourds par rapport à une

calcite en équilibre avec la solution. L'autre effet possible est une croissance tellement rapide que le cristal enregistre directement la composition isotopique de la solution.



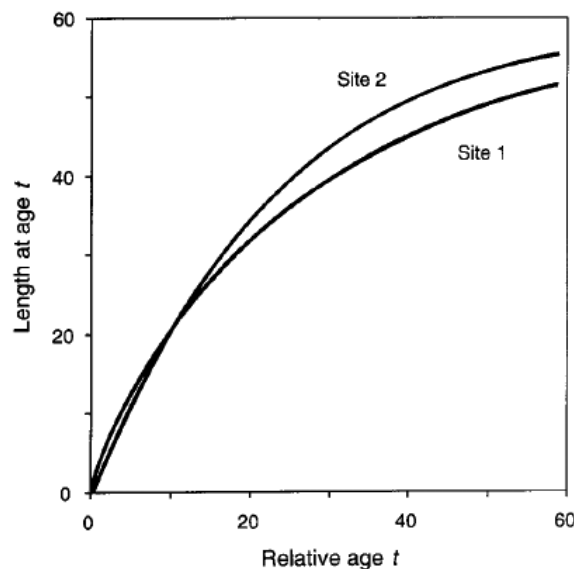
**Figure 4.37 :** Fractionnement isotopique du Mg en fonction du taux de croissance lors de la précipitation de la calcite inorganique (Immenhauser et al., 2010). La zone orangée représente la valeur à l'équilibre ( $-2,09 \pm 0,23$  ‰) déterminée expérimentalement par Saulnier et al. (2012). NB : Une autre étude de précipitation expérimentale de calcite inorganique ne trouve pas de corrélation entre le  $\Delta^{26}\text{Mg}$  et la vitesse de croissance (Li et al., 2012) (cf Synthèse et perspectives)

Au vu de ces remarques et des résultats obtenus pour *T.scillae*, on peut donc conclure que l'hétérogénéité observée au sein d'une coquille est liée à la vitesse de croissance de la coquille de brachiopode. Ainsi les zones les plus jeunes de la vie d'un brachiopode, situées au sommet et au centre de la coquille, présentent les valeurs les plus en déséquilibre isotopiquement du fait d'une croissance rapide. A l'inverse, les parties précipitées en fin de vie du brachiopode et donc avec un faible taux de croissance (Peck et al., 1997) présentent des valeurs en équilibre pour l'oxygène, le carbone et le magnésium (Figure 4.38).



**Figure 4.38** : Schéma récapitulatif indiquant les zones à privilégier pour mesurer les compositions isotopiques au sein de la calcite secondaire au niveau de la valve dorsale de brachiopode. Ces zones présentent les taux de croissance les plus faibles permettant d'atteindre l'équilibre entre la calcite et l'eau de mer. Le même raisonnement est fait pour la valve ventrale.

En effet, au cours de la vie du brachiopode, la vitesse de croissance diminue avec l'âge. Peck et al. (1997) ont mesuré la vitesse de croissance d'un brachiopode au cours du temps (figure 4.39), indiquant ainsi une diminution de la croissance avec l'âge du brachiopode. Cependant, pour confirmer la corrélation entre ces deux paramètres, il est nécessaire de réaliser une étude alliant la mesure de ceux-ci en parallèle.



**Figure 4.39** : Croissance du brachiopode *Liothyrella uva* dans deux sites. Au site 1, les spécimens sont mesurés tous les 6 mois et au site 2, ils sont mesurés au début et à la fin des deux ans d'expériences. Le taux de croissance est calculé à partir d'une fonction mathématique exponentielle (fonction General von Bertalanffy). L'âge est indiqué en relatif du fait que l'âge  $t_0$  ne peut pas être calculé à partir des données de croissance (Peck et al., 1997).

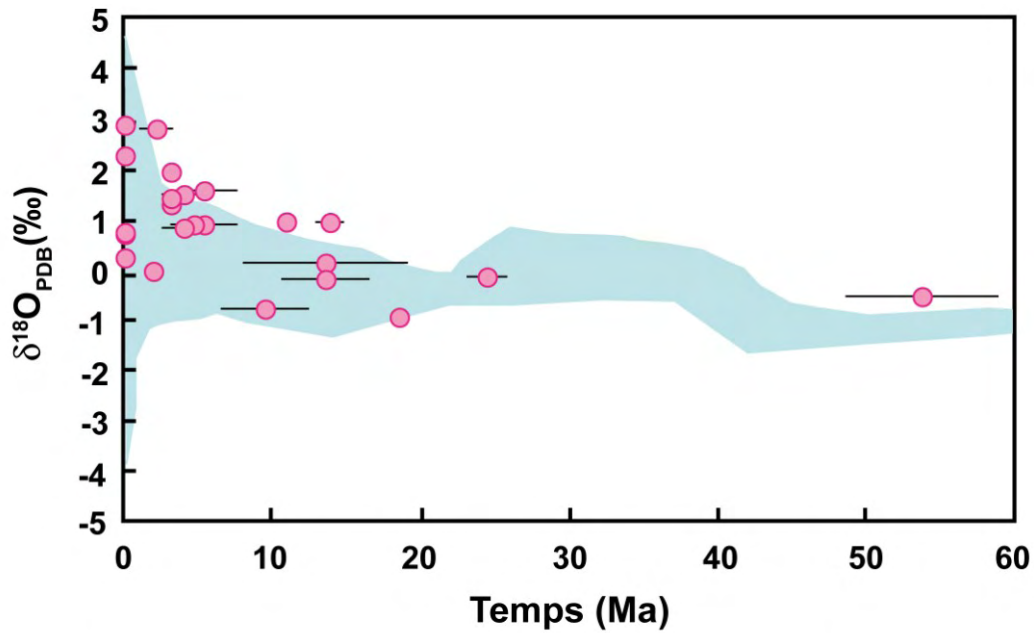
Ainsi, les zones les plus en équilibre correspondent à la calcite secondaire des zones extérieures de la coquille. Nous proposons que ces zones sont à privilégier pour réaliser les études paléoenvironnementales. Cependant, une étude similaire sur d'autres espèces modernes présentant des compositions isotopiques moyennes plus éloignées de l'équilibre que ne l'est *T. scillae* (voir figure 4.27 et 4.29) est nécessaire pour confirmer cette systématique et vérifier que les parties calcitiques formées en fin de vie du brachiopode sont systématiquement à l'équilibre.

## 6.2. Reconstitution au cours du temps

Des brachiopodes d'âges différents ont également été analysés dans le but de déterminer et interpréter les variations de leur composition isotopique au cours du temps.

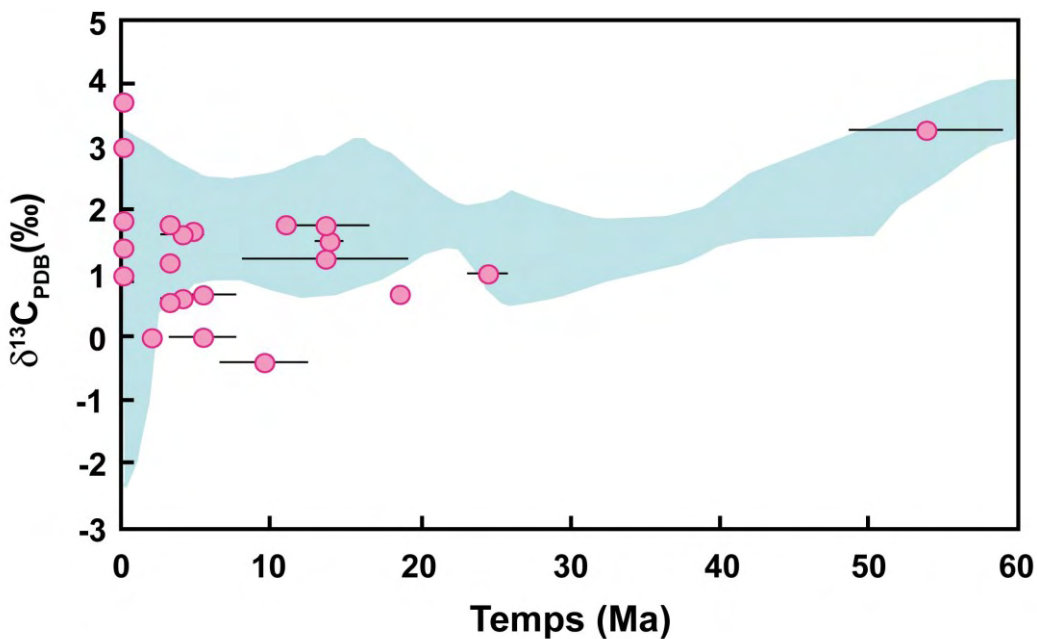
Les compositions isotopiques de l'oxygène et du carbone de l'océan ont varié au cours des temps géologiques. Des courbes de référence de ces variations ont été réalisées à partir d'analyses des compositions isotopiques au sein de carbonates biogéniques. La comparaison avec ces courbes de référence permet de confirmer les variations mesurées dans nos brachiopodes.

Ainsi, les analyses réalisées de  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  de nos échantillons sont comparées avec des mesures réalisées pour ces deux isotopes dans des brachiopodes et des foraminifères (Carpenter et Lohmann, 1995 ; Douglas et Savin, 1971, 1973) (Figure 4.40 et 4.41)



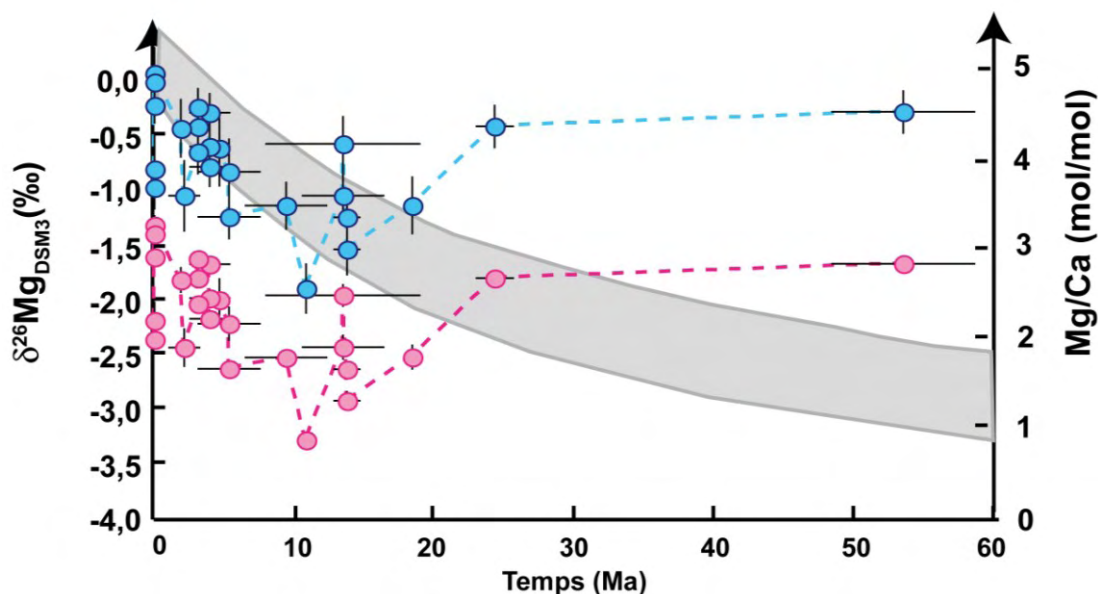
**Figure 4.40 :** Evolution de la composition isotopique de l'oxygène mesurée dans les brachiopodes au cours des 60 derniers millions d'années. La courbe de référence a été déterminée à partir de mesures dans des brachiopodes (Carpenter et Lohmann, 1995) et des foraminifères (Douglas et Savin, 1971, 1973). Les cercles représentent nos échantillons.

La même tendance est obtenue entre nos échantillons et la courbe de référence à la fois pour le carbone et l'oxygène. Ainsi, nos résultats confirment les variations mises en évidence pour les compositions isotopiques en oxygène et carbone des océans au cours du temps.



**Figure 4.41 :** Evolution de la composition isotopique du carbone mesurée dans les brachiopodes au cours des 60 derniers millions d'années. La courbe de référence a été déterminée à partir de mesures dans des brachiopodes (Carpenter et Lohmann, 1995) et des foraminifères (Douglas et Savin, 1971, 1973). Les cercles représentent nos échantillons.

Les variations des  $\delta^{26}\text{Mg}$  au cours du temps sont représentées sur la figure 4.42. Malgré les variations imputées aux effets d'espèces qu'on peut observer pour les valeurs à l'actuel (de l'ordre de 1‰), deux tendances sont présentes entre 0 et 60 Ma. Sur les 15 premiers millions d'années, les  $\delta^{26}\text{Mg}$  diminuent au cours du temps jusqu'à des valeurs autour de -3 ‰. Puis, les  $\delta^{26}\text{Mg}$  augmentent de nouveau pour jusqu'à des valeurs d'environ -1,7 ‰.



**Figure 4.42 :** Composition isotopique du magnésium des brachiopodes au cours des 60 derniers millions d'années (rond rose). La composition isotopique de l'eau de mer (rond bleu) est recalculée à partir des compositions isotopiques en Mg des brachiopodes et un fractionnement isotopique moyen de Mg de  $-1,38 \pm 0,15$  ‰, calculé à partir des fractionnements isotopiques de Mg déterminés pour les différents espèces de brachiopodes. L'évolution du rapport Mg/Ca de l'océan au cours du temps est indiquée par la courbe grise (Evans et Müller, 2012).

Ces variations des  $\delta^{26}\text{Mg}$  des brachiopodes pourraient refléter celles de l'eau de mer au cours du temps du fait que les fragments présentent des compositions isotopiques en équilibre avec l'eau de mer et que les variations en oxygène et carbone correspondent aux variations publiées pour la même période de temps (figure 4.42). Cependant, on remarque que les valeurs de  $\delta^{26}\text{Mg}$  de l'eau de mer obtenues à partir des échantillons actuels sont très différentes de la valeur mesurée pour celle-ci, suggérant la présence d'effets vitaux sur les  $\delta^{26}\text{Mg}$  des brachiopodes. De plus, les variations du  $\delta^{26}\text{Mg}$  observées peuvent être dues à des modifications des flux mais peuvent également refléter les variations d'espèces.

Les variations de compositions élémentaires et isotopiques de l'eau de mer peuvent être dues à des changements de la proportion des flux entrant et sortant du magnésium à l'océan sachant que chacun des flux présente une composition isotopique différente (cf. chapitre 1). On peut donc à partir de ces résultats estimer les variations du rapport entre le flux lié à la précipitation des carbonates et les autres flux. Ainsi, à partir de l'équation bilan du cycle du magnésium à l'état stationnaire :

$$N_{Mg} \delta^{26} Mg_{sw} = \delta^{26} Mg_{riv} \times F_{riv} - \delta^{26} Mg_{hyd} \times F_{hyd} - \delta^{26} Mg_{carb} \times F_{carb}$$

On obtient :

$$F_A (\delta_A - \delta_{sw}) - F_{carb} \delta_{carb} = 0$$

où  $F_{carb}$  est le flux de précipitation des carbonates,  $\delta_{carb}$  la composition isotopique des carbonates et  $\delta_{sw}$  la composition isotopique de l'eau de mer.  $F_A = F_{rivière} - F_{hydrothermal}$  et  $\delta_w$  est la composition isotopique combinée entre les rivières (-1,9 ‰) et l'hydrothermalisme (-0,83 ‰) tel que  $F_A \delta_A = F_{rivière} \delta_{rivière} - F_{hydrothermal} \delta_{hydrothermal}$ .  $F_{rivière}$  représente le flux des rivières,  $F_{hydrothermal}$  le flux hydrothermal,  $\delta_{rivière}$  et  $\delta_{hydrothermal}$  la composition isotopique des rivières et de l'hydrothermalisme respectivement. Pour l'actuel, on obtient une valeur de  $\delta_w = -1,15$  ‰ pour un flux hydrothermal correspondant à 90% du flux des rivières.

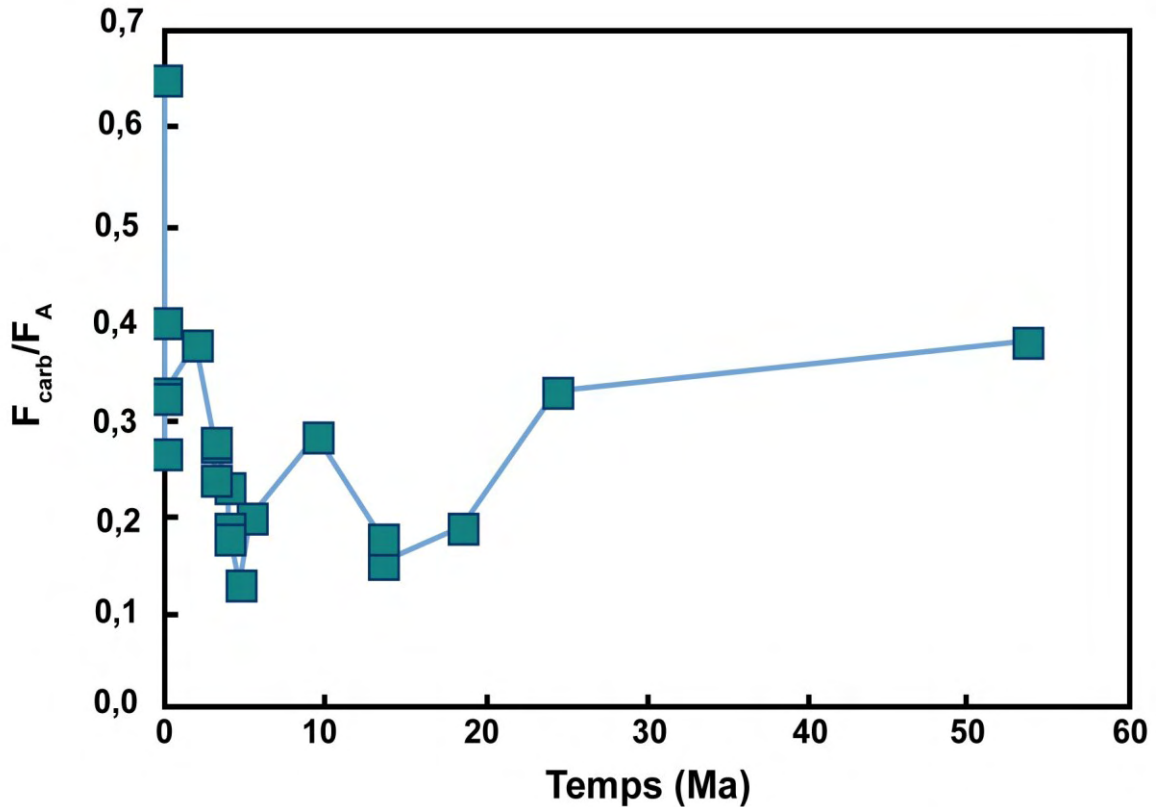
Sachant que  $\delta_{sw} = \delta_{carb} - \Delta_{carb}$ , on peut calculer le rapport  $F_{carb} / F_{entrant}$  à partir des  $\delta^{26}Mg$  des brachiopodes tel que :

$$F_{carb} / F_A = (\delta_{carb} - \delta_A - \Delta_{carb}) / (-\Delta_{carb})$$

avec  $\Delta_{carb}$  correspondant au fractionnement isotopique mesuré pour les brachiopodes.

On obtient ainsi la figure 4.43 avec  $\Delta_{carb}$  calculé à partir des compositions isotopiques pour chaque échantillon et  $\delta_A = -1,15$  ‰.





**Figure 4.43 :** Estimation des variations du rapport  $F_{carb}/F_A$  au cours du temps à partir de la composition isotopique en magnésium des brachiopodes tel que  $F_{carb}/F_A = (\delta_{carb} - \delta_A - \Delta_{carb}) / (-\Delta_{carb})$ . Voir le texte pour plus de détails.

Pendant les 20 premiers millions d'années, on observe un flux plus important des rivières et/ou de l'hydrothermalisme par rapport à celui des carbonates. Puis le flux des carbonates redevient plus important autour de 20 millions d'années. Enfin autour de 60 millions d'années le rapport  $F_A/F_{carb}$  serait équivalent à celui de l'actuel. Cependant, la différence observée entre le calcium et le magnésium peut être due à l'influence d'autres paramètres sur le  $\delta^{26}\text{Mg}$  mesuré comme le Mg/Ca. En effet, pour un même échantillon, deux aliquotes ont été mesurés et présentent des  $\delta^{26}\text{Mg}$  différents, modifiant le rapport  $F_A/F_{carb}$  estimé. Pourtant, il semblerait au final qu'il soit possible d'estimer les variations des flux de magnésium à l'océan à partir des compositions isotopiques en magnésium de carbonates précipités en équilibre avec l'eau de mer. Le taux de précipitation semble donc influencer la composition isotopique de l'océan au cours du temps. Cependant, ces variations ne sont pas observées pour le rapport Mg/Ca mesuré dans les mêmes brachiopodes, peut être à cause d'une hétérogénéité plus importante en Mg qu'en  $\delta^{26}\text{Mg}$  au sein des coquilles (voir sous-partie 3.1).

Cette étude sur les brachiopodes a mis en évidence :

- un fort contrôle des espèces sur les compositions chimiques et isotopiques moyennes des coquilles de brachiopodes. Suivant les espèces, des hétérogénéités plus ou moins importantes sont présentes pour les rapports Mg/Ca au sein de la coquille.
- La calcite secondaire située sur les zones extérieures formées tardivement est à l'équilibre par rapport à l'eau de mer que ce soit pour l'oxygène, le carbone et le magnésium.
- L'hétérogénéité présente au sein d'une coquille est liée à la vitesse de croissance du brachiopode. En effet, les zones en équilibre isotopique correspondent aux zones de faible vitesse de croissance.
- L'utilisation des compositions isotopiques de brachiopodes anciens permet de reconstituer les variations de la composition isotopique de l'eau de mer au cours du temps. Pour le magnésium, le  $\delta^{26}\text{Mg}$  de l'océan semble varier au cours des 60 derniers millions d'années. Une influence de flux de précipitation des carbonates sur le  $\delta^{26}\text{Mg}$  de l'eau de mer a été mise en évidence.

# Synthèse et perspectives

Les objectifs de cette thèse étaient tout d'abord d'évaluer le fractionnement isotopique du magnésium à l'équilibre lors de la précipitation de calcites inorganiques et de déterminer les paramètres (pH, température, Mg/Ca de la solution) pouvant influencer ce fractionnement. Par la suite, ces résultats ont été appliqués dans le cadre d'une étude systématique sur les coquilles modernes et anciennes de brachiopodes.

Au début de ce travail de recherche, aucune étude expérimentale n'avait été réalisée pour déterminer le fractionnement isotopique du magnésium lors de la précipitation de calcite inorganique. La seule valeur de référence pour le  $\Delta^{26}\text{Mg}$  à l'équilibre était celle déterminée par Galy et al. (2002) à partir de mesures dans des spéléothèmes. Or, il est nécessaire de connaître cette valeur et les facteurs qui la contrôlent pour utiliser les carbonates biogéniques comme traceurs paléoenvironnementaux. En effet, cela permettrait de déterminer les espèces les plus aptes pour ces études paléoenvironnementales mais également de quantifier les effets vitaux présents. Au cours de ces quatre dernières années, deux autres études expérimentales ont été réalisées sur le fractionnement isotopique en magnésium lors de précipitation expérimentale de calcites inorganiques (Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012). Ces études ont utilisé différentes méthodes de précipitation et ont analysé l'impact de différents paramètres. A partir de l'ensemble de ces résultats combinés à notre propre étude expérimentale, une estimation du fractionnement isotopique en magnésium à l'équilibre a pu être effectuée et les facteurs influençant ce fractionnement ont pu être déterminés.

Notre étude a déterminé le fractionnement isotopique en magnésium pour différents pH, températures et Mg/Ca de la solution. Différents points ont été mis en évidence :

(1) Des variations de la concentration en Mg au sein des calcites précipitées ont été mesurées. Les coefficients de partage du Mg montrent une augmentation du centre vers le bord du cristal suggérant l'influence de la croissance cristalline sur l'incorporation du magnésium. En effet, une croissance rapide du cristal est corrélée avec de fortes

concentrations en magnésium. Cependant ce processus ne semble pas influencer pas le fractionnement isotopique du magnésium entre la solution et la calcite.

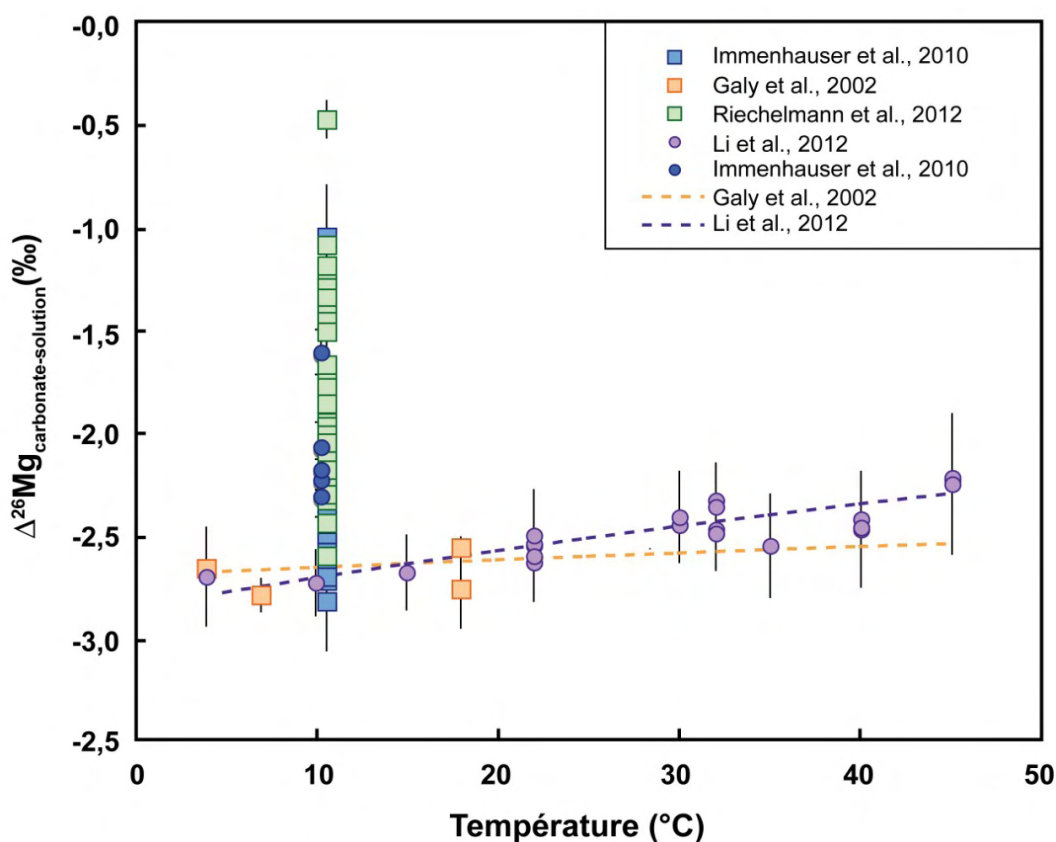
(2) Aucune influence du pH, de la température et du Mg/Ca de la solution n'est observée sur le fractionnement isotopique du Mg pour nos expériences ou est dans l'erreur de la mesure. La majorité des expériences donnent un  $\Delta^{26}\text{Mg}$  similaire, donnant une valeur de  $-2,09 \pm 0,23 \text{ ‰}$  ( $2\sigma$ ). Cette constance des valeurs alors que les expériences sont très différentes, suggère que cette valeur correspond à celle de l'équilibre. Cependant, d'autres expériences ont montré des variations significatives du  $\Delta^{26}\text{Mg}$ .

(3) Les variations du fractionnement isotopique semblent liées à la présence d'inclusions de fluide. Pour celles des coefficients de partage, un modèle d'incorporation d'une surface calcitique enrichie en magnésium sans fractionnement isotopique associé est proposé.

Immenhauser et al. (2010) ont réalisé des précipitations expérimentales de calcites inorganiques. Ils ont utilisé la technique de "diffusion de  $\text{CO}_2$ " (Dietzel et Usdowski, 1996 ; Tang et al., 2008). Les expériences ont été réalisées à un pH de  $8,30 \pm 0,02$  et une température de  $10,3 \pm 0,5 \text{ °C}$ . La solution de précipitation a été préparée à partir de solutions de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , une solution de strontium et  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pour la solution de précipitation. Les rapports Mg/Ca des solutions sont légèrement différents ( $85,5 \text{ mmol/mol}$  à  $88,4 \text{ mmol/mol}$ ) d'une expérience à l'autre, à l'exception d'une présentant un Mg/Ca de  $11,5 \text{ mmol/mol}$ . Le fractionnement isotopique obtenu au cours de ces expériences varie de  $-2,32 \pm 0,10 \text{ ‰}$  à  $-1,62 \pm 0,11 \text{ ‰}$ . Li et al (2012) ont réalisé des expériences de "free-drift" et "chemo-stat". Ces expériences consistent à placer des germes de calcite très pauvres en Mg dans des solutions  $\text{CaCl}_2\text{-}2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2\text{-}6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NaHCO}_3$  en état de supersaturation, permettant une précipitation directe de calcites magnésiennes à partir des germes. Dans le cas de l'expérience "chemo-stat", les paramètres de précipitations (chimie de la solution, taux de précipitation) sont maintenus constants. Les expériences ont été effectuées pour une température comprise entre  $4$  et  $45 \text{ °C}$ , un pH entre  $6,90$  et  $8,65$ , un Mg/Ca variant de  $3,30$  à  $14,19 \text{ mmol/mol}$  et différentes valeurs de  $\text{pCO}_2$  ( $0,038$  à  $3\%$ ). Les résultats indiquent des fractionnements isotopiques compris entre  $-2,73 \pm 0,16 \text{ ‰}$  à  $-2,22 \pm 0,24 \text{ ‰}$ .

Les variations obtenues par Saulnier et al. (2012), d'Immenhauser et al. (2010) et Li et al. (2012) sont similaires à celles obtenues dans les spéléothèmes, excluant ainsi un effet de l'activité microbienne lors de la précipitation des spéléothèmes (Immenhauser et al., 2010). Li

et al. (2012) observent une corrélation similaire à celle de Galy et al. (2002) entre la température et le  $\Delta^{26}\text{Mg}$  (figure 5.1).



**Figure 5.1** : Fractionnement isotopique du magnésium en fonction de la température de la solution (Galy et al., 2002 ; Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012 ; Riechelmann et al., 2012 ; Saulnier et al., 2012). Les carrés représentent les mesures dans les spéléothèmes. Les données de Riechelmann et al. (2012) correspondent à des expériences de précipitation en milieu naturel reproduisant le mode de précipitation des spéléothèmes. Les ronds correspondent à des expériences de précipitations de calcites inorganiques.

Au cours de ces expériences, d'autres paramètres ont également varié ( $\text{pCO}_2/\text{pH}$ ,  $\text{Mg}/\text{Ca}$  de la solution). Ainsi, Li et al. (2012) indiquent que le  $\Delta^{26}\text{Mg}$  est indépendant de la  $\text{pCO}_2$  et donc indépendant des échanges ioniques dioxyde de carbone-carbonate. Aucune corrélation n'est observée entre le fractionnement isotopique du Mg et le pH (figure 5.2).

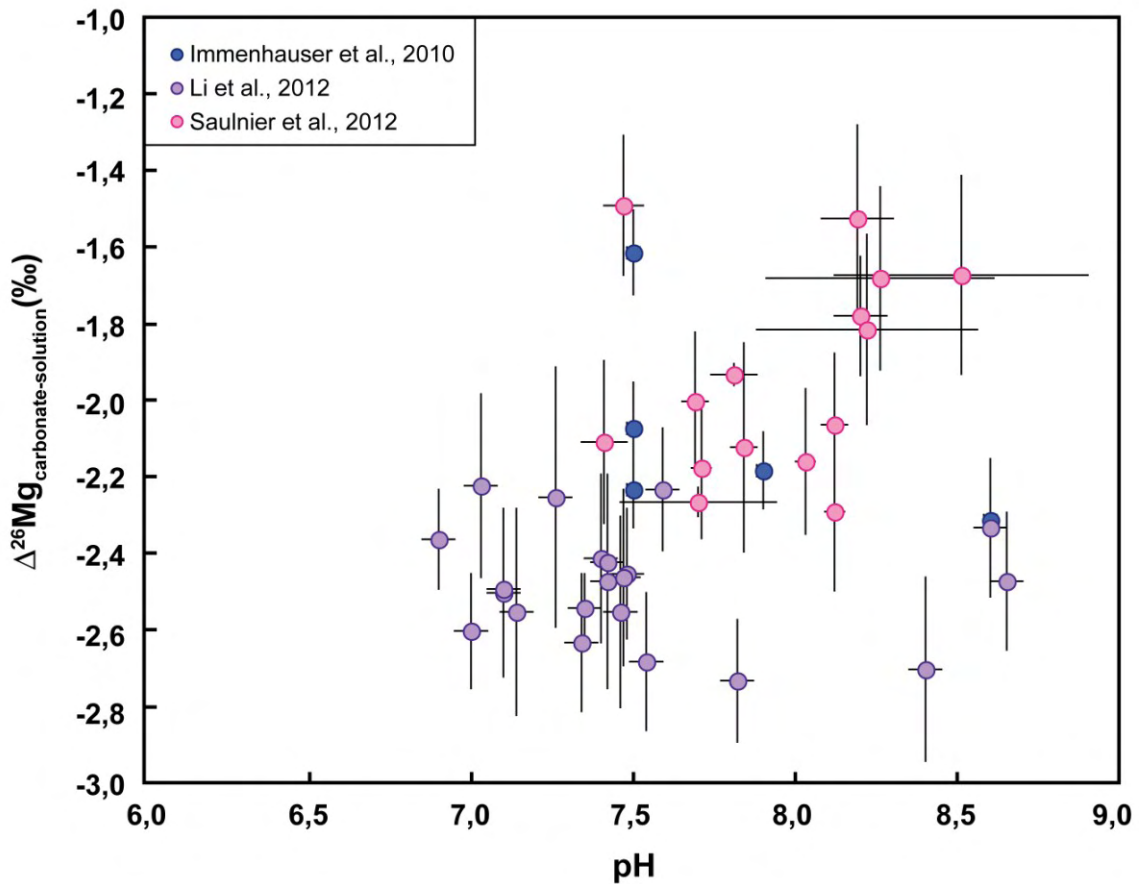
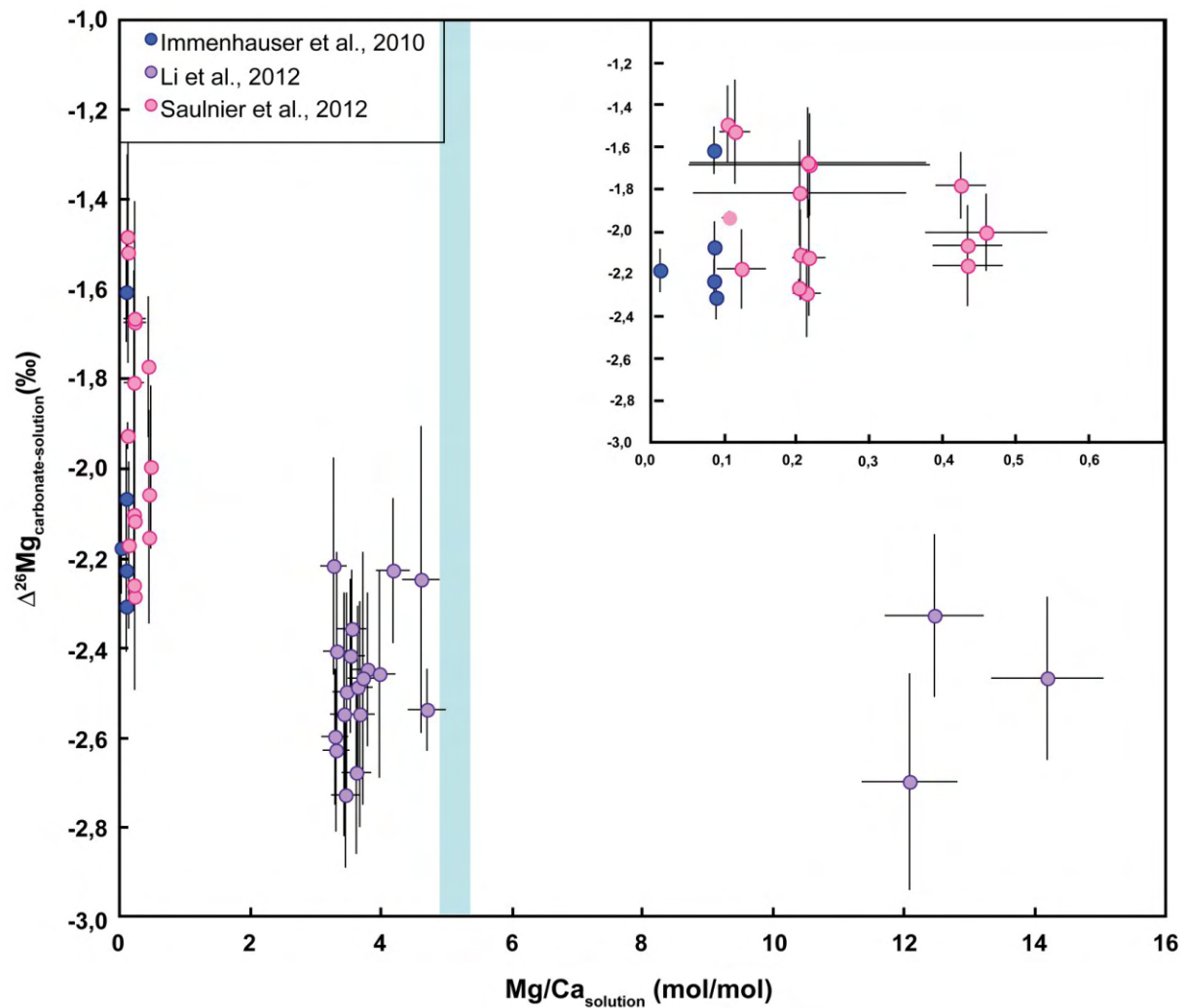


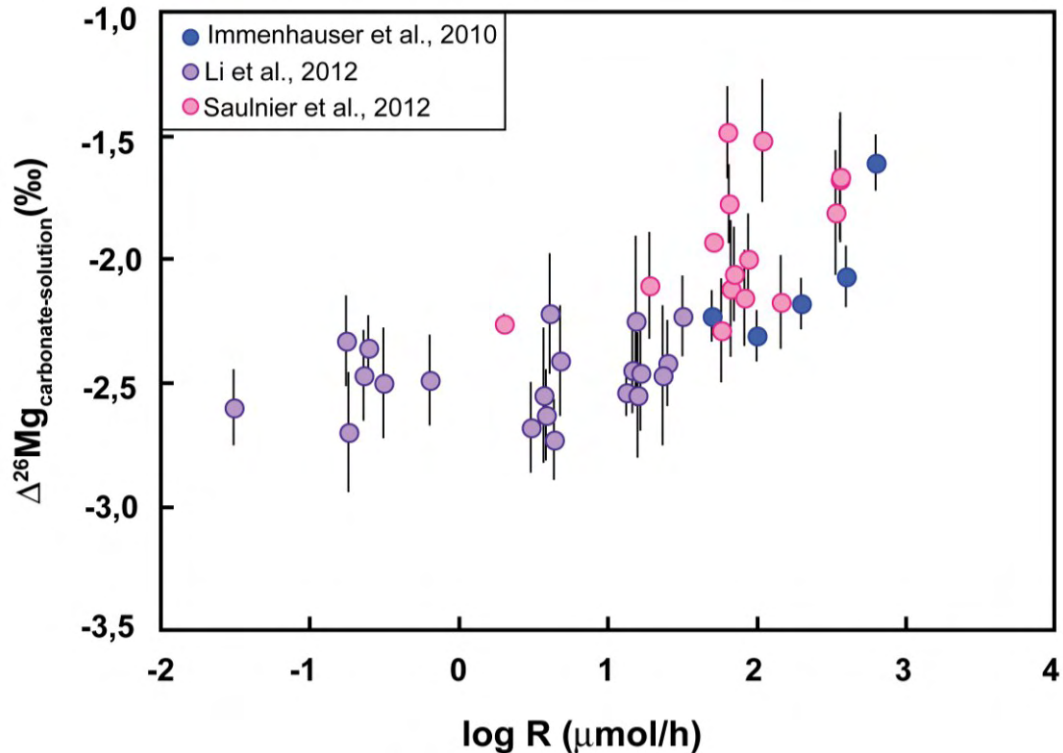
Figure 5.2 : Fractionnement isotopique du magnésium en fonction du pH de la solution (Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012 ; Saulnier et al., 2012).

Les rapports Mg/Ca de la solution sont très différents entre Li et al. (2012) (> 2 mol/mol), ceux d'Immenhauser et al. (2010) et nos expériences (< 0,5 mol/mol). Dans chacune de ces études, aucune relation n'est observée entre le Mg/Ca de la solution considérée et le fractionnement isotopique (figure 5.3). Cependant, on peut remarquer que les fractionnements isotopiques sont plus importants pour des rapports Mg/Ca plus élevés (le rapport Mg/Ca de l'eau de mer actuelle étant de 5,14 mol/mol). Cet effet peut expliquer les différentes données obtenues dans la littérature pour le fractionnement isotopique du Mg lors de la précipitation d'une calcite à l'équilibre (figure 5.3)



**Figure 5.3 :** Fractionnement isotopique du magnésium en fonction du Mg/Ca de la solution (Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012 ; Saulnier et al., 2012). La barre bleue représente le rapport Mg/Ca de l'océan (5,14 mol/mol). Un zoom entre 0 et 0,6 mol/mol est réalisé.

Enfin, Immenhauser et al. (2010) suggèrent que le fractionnement isotopique du Mg lors de la précipitation des calcites est dépendant du taux de précipitation comme observé pour les spéléothèmes (Immenhauser et al., 2010) (figure 5.4).



**Figure 5.4** : Fractionnement isotopique du magnésium en fonction du taux de précipitation des carbonates (Immenhauser et al., 2010 ; Li et al., 2012 ; Saulnier et al., 2012). Pour Li et al. (2012) et Saulnier et al. (2012), le taux de précipitation a été calculé à partir de la masse de calcite précipitée.

Le taux de précipitation en  $\mu\text{mol/h}$  est recalculé pour les papiers de Li et al. (2012) et Saulnier et al. (2012) à partir de la masse de calcite précipitée (figure 5.4). Li et al. (2012) éliminent un effet du taux de précipitation, mais ils remarquent une différence ( $>1 \text{ ‰}$ ) entre leurs résultats et les fractionnements isotopiques théoriques (Rustad et al., 2010). De ce fait, ils n'excluent pas des effets cinétiques sur le  $\Delta^{26}\text{Mg}$  liés à l'incorporation du Mg dans la calcite, mais qui ne constitueraient pas la source majeure de fractionnement. Enfin, Immenhauser et al. (2010) ne rejettent pas l'influence des effets cinétiques liés à la déshydratation de l'ion Mg présent sous forme hydratée en solution, mais ces effets sont encore peu connus. La compilation de l'ensemble des résultats obtenus lors de ces trois études suggère fortement une influence du taux de précipitation sur le fractionnement isotopique avec une diminution significative (jusqu'à  $1 \text{ ‰}$ ) de celui-ci lors de vitesses de précipitation élevées.

Les brachiopodes présentent un fort potentiel comme paléotraceurs de la composition isotopique de l'eau de mer. En effet, de nombreuses études ont déjà utilisé ces organismes pour diverses reconstructions paléoenvironnementales à partir des compositions isotopiques



en oxygène ou en strontium (e.g. Lowenstam, 1961 ; Veizer et al., 1999 ; Brand et al., 2003). Par exemple, de nombreuses études ont utilisé la composition isotopique d'oxygène pour déterminer les températures de l'eau de mer (e.g. Carpenter et Lohmann, 1995 ; Auclair et al., 2003 ; Yamamoto et al., 2010). De plus, les coquilles de brachiopodes sont les calcites (magnésiennes) parmi les plus résistantes à la diagenèse (Brand et Veizer, 1980). Cependant, il était nécessaire de quantifier les effets vitaux vis-à-vis des isotopes du magnésium. Cette étude a donc été divisée en deux parties : la première consistait à évaluer les compositions isotopiques en magnésium au sein même d'une coquille de brachiopode et les effets d'espèces sur ces compositions ; la seconde partie présente l'ébauche de l'évaluation des variations des compositions isotopiques de magnésium en fonction du temps sur les 60 derniers millions d'années.

Dans un premier temps, il a été montré un contrôle des espèces sur les compositions chimiques et isotopiques, plus ou moins important suivant les espèces. Ainsi, les espèces modernes indiquent des rapports Mg/Ca entre  $4,60 \pm 0,09$  et  $9,09 \pm 0,18$  mmol/mol et des compositions isotopiques en Mg entre  $-1,32 \pm 0,07$  et  $-2,36 \pm 0,04$  ‰. Puis, une hétérogénéité des compositions isotopiques en oxygène, carbone et magnésium a été observée au sein de la calcite secondaire d'une coquille de brachiopode, à la fois sur la valve dorsale et la valve ventrale (variations entre  $-2,95 \pm 0,11$  et  $-2,02 \pm 0,07$  ‰). La répartition des compositions isotopiques suggèrent une influence du taux de croissance des brachiopodes sur le fractionnement isotopique. Ainsi, comme on l'a vu pour les précipitations de calcite inorganique, plus la croissance est rapide, plus le fractionnement est faible. Enfin, l'étude des compositions isotopiques (oxygène, carbone et magnésium) au cours des 60 derniers millions d'années montre une bonne corrélation entre nos données et celles de la littérature pour l'oxygène et le carbone. Concernant les isotopes du magnésium, des variations au cours du temps semblent en adéquation avec celles déterminées pour le calcium suggérant l'importance du flux de carbonates sur la composition isotopique en Mg de l'océan. Ainsi, la diminution du rapport Mg/Ca lors des 15 derniers millions d'années pourrait être liée à une diminution du flux de carbonate par rapport aux autres flux de Mg à l'océan (flux des rivières, flux hydrothermal).

Cette étude a permis d'évaluer le fractionnement isotopique du magnésium à l'équilibre lors de la précipitation de calcite inorganique et l'utilisation de brachiopodes comme traceurs de la composition isotopique de magnésium de l'eau de mer. Cependant, certains aspects nécessitent encore quelques développements futurs :

- confirmer l'effet du rapport Mg/Ca de la solution sur le fractionnement isotopique du Mg. En effet, le rapport Mg/Ca au sein des lieux de calcification des différentes espèces semble différent de celui de l'eau de mer au vu des coefficients plus faibles par rapport à l'équilibre observés dans les LMC.

- une des limites de notre étude était l'absence de moyen pour quantifier précisément le taux de précipitation. Etant donné l'influence possible de ce taux de précipitation, il serait important de réaliser de nouvelles expériences en caractérisant ce paramètre, en utilisant la surface spécifique à l'aide de germe de calcite (Romanek et al., 1992).

- le point de discordance entre les articles est l'effet de la température. Au cours de notre étude, nous n'avons réalisé qu'une seule expérience à basse température. Il semble donc judicieux de réaliser d'autres expériences à plus basse température pour confirmer ou infirmer l'effet de température. Il serait judicieux de réaliser des expériences avec la même gamme (de 4 à 45 °C) de température que celle utilisée par Li et al. (2012)

- concernant les brachiopodes, une étude systématique des variations des compositions chimiques et isotopiques en oxygène, carbone et magnésium au sein de chaque coquille permettrait de choisir l'espèce la mieux adaptée pour réaliser une étude paléoenvironnementale. Etudier des brachiopodes actuels dont le milieu est connu chimiquement et isotopiquement pourrait permettre de caractériser l'effet de croissance de l'organisme sur le fractionnement isotopique. Enfin, une étude comparative entre les isotopes du calcium et du magnésium pourrait permettre une meilleure estimation des flux contrôlant les modifications du rapport Mg/Ca de l'océan au cours du temps

# Bibliographie

## A

- Adkins J. F., Boyle E. A., Curry W. B., and Lutringer A. (2003). Stable isotopes in deep-sea corals and a new mechanism for "vital effects". *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 1129-1143.
- Anand P., Elderfield H., and Conte M. H. (2003). Calibration of Mg/Ca thermometry in planktonic foraminifera from a sediment trap time series. *Paleoceanography* **18**, doi: 10.1029/2002PA000846.
- Anderson T. F. and Arthur M. A. (1983). Stable Isotopes of Oxygen and Carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. In: Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J., Land, L.S. (Eds.), *Stable Isotopes in sedimentary Geology*. Short Course Notes No. 10. Society of Economic Paleontologist and Mineralogists, Tulsa, Oklahoma, pp. 1-151.
- Auclair A. C., Joachimski M. M., and Lecuyer C. (2003). Deciphering kinetic, metabolic and environmental controls on stable isotope fractionations between seawater and the shell of *Terebratalia transversa* (Brachiopoda). *Chemical Geology* **202**, 59-78.
- Azmy K., Brand U., Sylvester P., Gleeson S. A., Logan A., and Bitner M. A. (2011). Biogenic and abiogenic low-Mg calcite (bLMC and aLMC): Evaluation of seawater-REE composition, water masses and carbonate diagenesis. *Chemical Geology* **280**, 180-190.

## B

- Barbin V. and Gaspard D. (1995). Cathodoluminescence of recent articulate brachiopod shells. Implications for growth stages and diagenesis evaluation. *Geobiosphere*, **M.S. 18** : 39-45.
- Beck W. C., Grossman E. L., and Morse J. W. (2005). Experimental studies of oxygen isotope fractionation in the carbonic acid system at 15°, 25°, and 40°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 3493-3503.
- Beniash E., Aizenberg J., Addadi L., and Weiner S. (1997). Amorphous calcium carbonate transforms into calcite during sea urchin larval spicule growth. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* **264**, 461-465.
- Bentov S. and Erez J. (2006). Impact of biomineralization processes on the Mg content of foraminiferal shells: A biological perspective. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **7**, doi:10.1029/2005GC001015.
- Berner E. K. and Berner R. A. (1987). The Global Water Cycle, Geochemistry and environment. *Prentice-Hall, Englewood Cliffs*, 397 pp.
- Berner E. K. and Berner R. A. (1996). Global Environment - Water, Air, and Geochemical Cycles. *Prentice-Hall, Upper Saddle River, New York*, 376 pp.
- Berner R. A., Lasaga A. C., and Garrels R. M. (1983). The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Science* **283**, 641-683.
- Bizzarro M., Paton C., Larsen K., Schiller M., Trinquier A., and Ulfbeck D. (2011). High-precision Mg-isotope measurements of terrestrial and extraterrestrial material by HR-MC-ICPMS-implications for the relative and absolute Mg-isotope composition of the bulk silicate Earth. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26**, 565-577.

- Black J. R., Epstein E., Rains W. D., Yin Q.-Z., and Casey W. H. (2008). Magnesium-isotope Fractionation During Plant Growth. *Environmental Science & Technology* **42**, 7831-7836.
- Black J. R., Yin Q. Z., and Casey W. H. (2006). Magnesium isotopic fractionation in chlorophyll-a. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, A54.
- Bolou-Bi E. B. (2009). Etude du rôle de la végétation dans le cycle biogéochimique du magnésium : approche isotopique. *Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine*, 177 pp.
- Bolou-Bi E. B., Poszwa A., Leyval C., and Vigier N. (2010). Experimental determination of magnesium isotope fractionation during higher plant growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 2523-2537.
- Bolou-Bi E. B., Vigier N., Brenot A., and Poszwa A. (2009). Magnesium Isotope Compositions of Natural Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* **33**, 95-109.
- Bolou-Bi E. B., Vigier N., Poszwa A., Boudot J.-P., and Dambrine E. (2012). Effects of biogeochemical processes on magnesium isotope variations in a forested catchment in the Vosges Mountains (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **87**, 341-355.
- Bots P., Benning L. G., Rickaby R. E. M., and Shaw S. (2011). The role of SO<sub>4</sub> in the switch from calcite to aragonite seas. *Geology* **39**, 331-334.
- Bourdon B., Tipper E. T., Fitoussi C., and Stracke A. (2010). Chondritic Mg isotope composition of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 5069-5083.
- Brand U. and Brenckle P. (2001). Chemostratigraphy of the Mid-Carboniferous boundary global stratotype section and point (GSSP), Bird Spring Formation, Arrow Canyon, Nevada, USA. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **165**, 321-347.
- Brand U., Logan A., Hiller N., and Richardson J. (2003). Geochemistry of modern brachiopods: applications and implications for oceanography and paleoceanography. *Chemical Geology* **198**, 305-334.
- Brand U. and Veizer J. (1980). Chemical Diagenesis of a Multicomponent Carbonate System-1. Trace-Elements. *Journal of Sedimentary Petrology* **50**, 1219-1236.
- Brenot A., Cloquet C., Vigier N., Carignan J., and France-Lanord C. (2008). Magnesium isotope systematics of the lithologically varied Moselle river basin, France. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 5070-5089.
- Broecker W.S. and Peng T.H. (1982). Tracers in the Sea. Eldigio Press Lamont Doherty Geological Observatory. 690 pp.
- Broecker W. and Yu J. (2011). What do we know about the evolution of Mg to Ca ratios in seawater? *Paleoceanography* **26**, PA3203, doi:10.1029/2011PA002120.
- Buening N. and Carlson S.J. (1992). Geochemical investigation of growth in selected Recent articulate brachiopods. *Lethaia* **25**, 331-345.
- Buhl D., Immenhauser A., Smeulders G., Kabiri L., and Richter D. K. (2007). Time series  $\delta^{26}\text{Mg}$  analysis in speleothem calcite: Kinetic versus equilibrium fractionation, comparison with other proxies and implications for palaeoclimate research. *Chemical Geology* **244**, 715-729.
- Burnett W. C., Taniguchi M., and Oberdorfer J. (2001). Measurement and significance of the direct discharge of groundwater into the coastal zone. *Journal of Sea Research* **46**, 109-116.
- Burton E. A. and Walter L. M. (1991). The effects of PCO<sub>2</sub> and temperature on magnesium incorporation in calcite in seawater and MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 777-785.

## C

- Carder E. A. (2006). The magnesium isotopic budget of the ocean: constraints from the sinks. *Thèse. University of Cambridge*, 202 pp.
- Carder E. A., Galy, A., McKenzie, J.A., Vasconcelos, C., and Elderfield, H.E. (2005). Magnesium isotopes in bacterial dolomites: a novel approach to the dolomite problem. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, Goldschmidt Conference, Moscow, Idaho, USA, A213.
- Carpenter J. H. and Manella, M.E. (1973). Magnesium to Chlorinity Ratios in seawater. *Journal of Geophysical Research* **78**, 3621-3626.
- Carpenter S. J. and Lohmann K. C. (1995).  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  Values of Modern Brachiopod Shells. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 3749-3764.
- Catanzaro E. J., Murphy T.J., Garner E.L. and Shields W.R. (1966). Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of magnesium. *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry* **70A**, 453 - 458.
- Chakrabarti R. and Jacobsen S. B. (2010). The isotopic composition of magnesium in the inner Solar System. *Earth and Planetary Science Letters* **293**, 349-358.
- Chang V. T. C., Makishima A., Belshaw N. S., and O'Nions R. K. (2003). Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18**, 296-301.
- Chang V. T. C., Williams R. J. P., Makishima A., Belshaw N. S., and O'Nions R. K. (2004). Mg and Ca isotope fractionation during  $\text{CaCO}_3$  biomineralisation. *Biochemical and Biophysical Research Communications* **323**, 79-85.
- Chave K. E. (1954a). Aspects of the Biogeochemistry of Magnesium. 1. Calcareous Marine Organisms. *Journal of Geology* **62**, 266-283.
- Chave K. E. (1954b). Aspects of the Biogeochemistry of Magnesium. 2. Calcareous Sediments and Rocks. *Journal of Geology* **62**, 587-599.
- Coggon R. M., Teagle D. A. H., Smith-Duque C. E., Alt J. C., and Cooper M. J. (2010). Reconstructing Past Seawater Mg/Ca and Sr/Ca from Mid-Ocean Ridge Flank Calcium Carbonate Veins. *Science* **327**, 1114-1117.
- Curry G. B. and Fallick A. E. (2002). Use of stable oxygen isotope determinations from brachiopod shells in palaeoenvironmental reconstruction. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **182**, 133-143.
- Cusack M., Parkinson D., Perez-Huerta A., England J., Curry G. B., and Fallick A. E. (2008a). Relationship between  $\delta^{18}\text{O}$  and minor element composition of Terebratalia transversa. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh* **98**, 443-449.
- Cusack M., Perez-Huerta A., Janousch M., and Finch A. A. (2008b). Magnesium in the lattice of calcite-shelled brachiopods. *Chemical Geology* **257**, 59-64.

## D

- De Villiers S. (1999). Seawater strontium and Sr/Ca variability in the Atlantic and Pacific oceans. *Earth and Planetary Science Letters* **171**, 623-634.
- De Villiers S., Dickson J. A. D., and Ellam R. M. (2005). The composition of the continental river weathering flux deduced from seawater Mg isotopes. *Chemical Geology* **216**, 133-142.
- Delaney M. L., Be A. W. H., and Boyle E. A. (1985). Li, Sr, Mg, and Na in Foraminiferal Calcite Shells from Laboratory Culture, Sediment Traps, and Sediment Cores. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1327-1341.
- Demico R. V., Lowenstein T. K., Hardie L. A., and Spencer R. J. (2005). Model of seawater composition for the Phanerozoic. *Geology* **33**, 877-880.

- Dempster A. J. (1921). Positive ray analysis of magnesium. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **7**, 45-47.
- DePaolo D. J. (2011). Surface kinetic model for isotopic and trace element fractionation during precipitation of calcite from aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 1039-1056.
- Dickson J. A. D. (2002). Fossil Echinoderms As Monitor of the Mg/Ca Ratio of Phanerozoic Oceans. *Science* **298**, 1222-1224.
- Dietzel M. and Usdowski E. (1996). Coprecipitation of Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, and Mn<sup>2+</sup> with galena and covellite, and of Sr<sup>2+</sup> with calcite during crystallization via diffusion of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> through polyethylene at 20°C: Power law and Nernst law control of trace element partitioning. *Chemical Geology* **131**, 55-65.
- Douglas R. G. and Savin S. M. (1971). Isotopic analysis of planktonic foraminifera from the Cenozoic of northwest Pacific, Leg 6. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*. **6**, 1123-1127.
- Douglas R. G. and Savin S. M. (1973). Oxygen and carbon isotope analyses of Cretaceous and Tertiary foraminifera from Central North Pacific. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*. **17**, 591-605.
- Drever J. I. (1974). Geochemical Model for Origin of Precambrian Banded Iron Formations. *Geological Society of America Bulletin* **85**, 1099-1106.
- Duenas-Bohorquez A., da Rocha R. g. E., Kuroyanagi A., Bijma J., and Reichart G.-J. (2009). Effect of salinity and seawater calcite saturation state on Mg and Sr incorporation in cultured planktonic foraminifera. *Marine Micropaleontology* **73**, 178-189.

## E

- Elderfield H. and Schultz A. (1996). Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **24**, 191-224.
- England J., Cusack M., and Lee M. R. (2007). Magnesium and sulphur in the calcite shells of two brachiopods, *Terebratulina retusa* and *Novocrania anomala*. *Lethaia* **40**, 2-10.
- Erez J. (2003). The Source of Ions for Biomineralization in Foraminifera and Their Implications for Paleoceanographic Proxies. In *Biomineralization* edited by M. Dove Patricia, J. De Yoreo James and Weiner Jim. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **54**, 115-149.
- Evans D. and Müller W. (2012). 'Deep-time' foraminifera Mg/Ca paleothermometry: Non-linear correction for secular change in seawater Mg/Ca. *Paleoceanography* **27**, doi: 10.1029/2012PA002315

## F

- Fantle M. S. and DePaolo D. J. (2006). Sr isotopes and pore fluid chemistry in carbonate sediment of the Ontong Java Plateau: Calcite recrystallization rates and evidence for a rapid rise in seawater Mg over the last 10 million years. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 3883-3904.
- Foster G. L., Pogge von Strandmann P. A. E., and Rae J. W. B. (2010). Boron and magnesium isotopic composition of seawater. *Geochemistry Geophysics Geosystems*. **11**, Q08015, doi:10.1029/2010GC003201.
- Friedman I and O'Niel J. R. (1977). Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In *Data of Geochemistry (ed. N. Fleisher)* ; USGS Prof. Paper **440-KK**.

## G

- Galy A., Yoffe O., Janney P.E., Williams R.W., Cloquet C., Alard O., Halicz L., Wadhwa M., Hutcheon I.D., Ramon E. and Carignan J. (2003). Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **18**, 1352-1356.
- Galy A., Bar-Matthews M., Halicz L., and O'Nions R. K. (2002). Mg isotopic composition of carbonate: insight from speleothem formation. *Earth and Planetary Science Letters* **201**, 105-115.
- Galy A., Belshaw N. S., Halicz L., and O'Nions R. K. (2001). High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* **208**, 89-98.
- Garrels R. M. and Mackenzie F. (1971). Evolution of Sedimentary Rocks. *Norton W.W. & Co, New York*, 397 pp.
- Gieskes J. (1983). The chemistry of interstitial waters of deep sea sediments : interpretation of deep sea drilling data. *Chemical Oceanography*. **8:2**, 21-69.
- Given R. K. and Wilkinson B. H. (1987). Dolomite abundance and stratigraphic age: constraints on rates and mechanisms of Phanerozoic Dolostone Formation. *Journal of Sedimentary Petrology* **57**, 1068-1078.
- Gran G. (1952). Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst* **77**, 661-671.
- Gruzensky P. M. (1967). Growth of calcite crystals. In *Crystal Growth, Conference Proceedings of the international Conference on Crystal Growth (1966: Boston MA)* (ed. H. Steffen Peiser) Supplement to Journal of Physics and Chemistry of solids, S: 365 Suppl. 1. Pergamon Press, New York.

## H

- Halicz L., Galy A., S. Belshaw N., and O'Nions R.K. (1999). High-precision measurement of calcium isotopes in carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14**, 1835-1838.
- Handler M. R., Baker J. A., Schiller M., Bennett V. C., and Yaxley G. M. (2009). Magnesium stable isotope composition of Earth's upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **282**, 306-313.
- Hardie L. A. (1996). Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y. *Geology* **24**, 279-283.
- Hartley G. and Mucci A. (1996). The influence of PCO<sub>2</sub> on the partitioning of magnesium in calcite overgrowths precipitated from artificial seawater at 25°C and 1 atm total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 315-324.
- Hasiuk F. J. and Lohmann K. C. (2010). Application of calcite Mg partitioning functions to the reconstruction of paleocean Mg/Ca. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 6751-6763.
- Hay W. W. (1999). Carbonate sedimentation through the late Precambrian and Phanerozoic. *Zentralblatt für Geologie and Palaontologie Teil I* **5-6**, 435-445.
- Higgins J. A. and Schrag D. P. (2010). Constraining magnesium cycling in marine sediments using magnesium isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 5039-5053.
- Hinton R. W., Harte B., and Witt-Eickschen G. (1995) Ion probe measurements of National Institute of Standards and Technology Standard Reference Material SRM 610 glass, trace elements. *The Analyst* **120**, 1315-1319.

- Hippler D., Buhl D., Witbaard R., Richter D. K., and Immenhauser A. (2009). Towards a better understanding of magnesium-isotope ratios from marine skeletal carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 6134-6146.
- Holland H. D. (2003). Treatise on geochemistry: the oceans and marine geochemistry. *The Geologic History of Seawater, vol 6, Elsevier Science, Oxford*, 583-625.
- Holland H. D. (2005). Sea level, sediments and the composition of seawater. *American Journal of Science* **305**, 220-239.
- Holland H. D. and Zimmermann H. (1998). On the secular variations in the composition of Phanerozoic marine potash evaporites: Reply. *Geology* **26**, 92-92.
- Holland H. D. and Zimmermann H. (2000). The Dolomite Problem Revisited. *International Geology Review* **42**, 481-490.
- Horita J., Weinberg A., Das N., and Holland H. D. (1996). Brine inclusions in halite and the origin of the Middle Devonian Prairie evaporites of Western Canada. *Journal of Sedimentary Research* **66**, 956-964.
- Horita J., Zimmermann H., and Holland H. D. (2002). Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3733-3756.
- Howson M. R., Pethybridge A. D., and House W. A. (1987). Synthesis and distribution coefficient of low-magnesium calcites. *Chemical Geology* **64**, 79-87.
- Huang F., Glessner J., Ianno A., Lundstrom C., and Zhang Z. (2009). Magnesium isotopic composition of igneous rock standards measured by MC-ICP-MS. *Chemical Geology* **268**, 15-23.
- Huang Y. and Fairchild I. J. (2001). Partitioning of Sr<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 47-62.
- Hulston J. R. and Thode H. G. (1965). Variations in S<sup>33</sup>, S<sup>34</sup> and S<sup>36</sup> Contents of Meteorites and Their Relation to Chemical and Nuclear Effects. *Journal of Geophysical Research* **70**, 3475-3484.

## I

- Immenhauser A., Buhl D., Richter D., Niedermayr A., Riechelmann D., Dietzel M., and Schulte U. (2010). Magnesium-isotope fractionation during low-Mg calcite precipitation in a limestone cave - Field study and experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 4346-4364.

## J

- Jacobson A. D., Zhang Z., Lundstrom C., and Huang F. (2010). Behavior of Mg isotopes during dedolomitization in the Madison Aquifer, South Dakota. *Earth and Planetary Science Letters* **297**, 446-452.
- Johnson C. M., Beard B. L., and Albarède F. (2004). *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes, vol. 55. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Geochemical Society.*

## K

- Kadko D., Baker E. A. J., and Baross J. (1994). Global impact of submarine hydrothermal processes. *Final Rep. RIDGE/VENT Workshop*, 55 pp.
- Katz A. (1973). The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25°C and one atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37**, 1563-1586.
- Kester D. R. and Pytkowicz R. M. (1969). Sodium, Magnesium, and Calcium Sulfate Ion-Pairs in Seawater at 25°C. *Limnology and Oceanography* **14**, 686-692.



- Kim S. T. and O'Neil J. R. (1997). Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 3461-3475.
- Kisakürek B., Eisenhauer A., Boehm F., Garbe-Schoenberg D., and Erez J. (2008). Controls on shell Mg/Ca and Sr/Ca in cultured planktonic foraminiferan, *Globigerinoides ruber* (white). *Earth and Planetary Science Letters* **273**, 260-269.
- Klein R. T., Lohmann K. C., and Thayer C. W. (1996). Sr/Ca and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios in skeletal calcite of *Mytilus trossulus*: Covariation with metabolic rate, salinity, and carbon isotopic composition of seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 4207-4221.

## L

- Lea D. W., Mashiotto T. A., and Spero H. J. (1999). Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 2369-2379.
- Lear C. H., Rosenthal Y., and Slowey N. (2002). Benthic foraminiferal Mg/Ca-paleothermometry: A revised core-top calibration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3375-3387.
- Lécuyer C., Grandjean P., Reynard B., Albarède F., and Telouk P. (2002).  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  analysis of geological materials by ICP-MS Plasma 54: Application to the boron fractionation between brachiopod calcite and seawater. *Chemical Geology* **186**, 45-55
- Lemarchand D., Wasserburg G. J., and Papanastassiou D. A. (2004). Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 4665-4678.
- Li W., Chakraborty S., Beard B. L., Romanek C. S., and Johnson C. M. (2012). Magnesium isotope fractionation during precipitation of inorganic calcite under laboratory conditions. *Earth and Planetary Science Letters* **333-334**, 304-316.
- Li W.-Y., Teng F.-Z., Ke S., Rudnick R. L., Gao S., Wu F.-Y., and Chappell B. W. (2010). Heterogeneous magnesium isotopic composition of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 6867-6884.
- Ling M.-X., Sedaghatpour F., Teng F.-Z., Hays P. D., Strauss J., and Sun W. (2012). Homogeneous magnesium isotopic composition of seawater: an excellent geostandard for Mg isotope analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **25**, 2828-2836.
- Lipmann F. (1973). Sedimentary Carbonate Minerals. *Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New-York*, 228 pp.
- Lisitzin A. P. (1972) Sedimentation in the world ocean. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists*, Tulsa, 218pp.
- Logan A., MacKinnon D. I., and Phorson J. E. (1997). Morphology, distribution, life habits and phylogenetic affinities of the recent brachiopod *Gwynia capsula* (Jeffreys). *Marine Ecology-Pubblicazioni Della Stazione Zoologica Di Napoli I* **18**, 239-252.
- Lowenstam H. A. (1961). Mineralogy,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  Ratios, and Strontium and Magnesium Contents of Recent and Fossil Brachiopods and Their Bearing on the History of the Oceans. *Journal of Geology* **69**, 241-260.
- Lowenstein T. K., Hardie L. A., Timofeeff M. N., and Demicco R. V. (2003). Secular variation in seawater chemistry and the origin of calcium chloride basinal brines. *Geology* **31**, 857-860.
- Lowenstein T. K., Timofeeff M. N., Brennan S. T., Hardie L. A., and Demicco R. V. (2001). Oscillations in Phanerozoic Seawater Chemistry: Evidence from Fluid Inclusions. *Science* **294**, 1086-1088.

## M

- Mackenzie F. T., Agegian C. R., and Crick R. E. (1986). Biomineralization and tentative links to plate tectonics: origin, evolution, and modern aspects of biomineralization in plants and animals. In *Fifth International Symposium on Biomineralization, Arlington, TX*.
- Mackenzie F. T., Bishoff W. D., Bishop F. C., Loijens M., Schoonmaker J., and Wollast R. (1983). Magnesian calcites: low-temperature occurrence, solubility, and solid solution behaviour. In: Reeder RJ (ed) Carbonates: mineralogy and chemistry. *Reviews in Mineralogy* **11**, mineralogical Society of America, Washington DC, 97-144.
- Maguire M. E. and Cowan J. A. (2002). Magnesium chemistry and biochemistry. *Biometals* **15**, 203-210.
- Markham G. D., Glusker J. P., and Bock C. W. (2002). The arrangement of first- and second-sphere water molecules in divalent magnesium complexes: Results from molecular orbital and density functional theory and from structural crystallography. *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 5118-5134.
- McConnaughey T. (1989a).  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  Isotopic Disequilibrium in Biological Carbonates .1. Patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 151-162.
- McConnaughey T. (1989b).  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  Isotopic Disequilibrium in Biological Carbonates .2. In vitro Simulation of Kinetic Isotope Effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 163-171.
- McConnaughey T. A., Burdett J., Whelan J. F., and Paull C. K. (1997). Carbon isotopes in biological carbonates: Respiration and photosynthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 611-622.
- Michard A. and Albarède F. (1986). The REE content of some hydrothermal fluids. *Chemical Geology* **55**, 51-60.
- Morse J. W., Arvidson R. S., and Luttge A. (2007). Calcium carbonate formation and dissolution. *Chemical Reviews* **107**, 342-381.
- Morse J. W., Wang Q., and Tsio M. Y. (1997). Influences of temperature and Mg:Ca ratio on  $\text{CaCO}_3$  precipitates from seawater. *Geology* **25**, 85-87.
- Mucci A. (1983) The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure. *American Journal Science*, **283**, 780-799
- Mucci A. (1986). Growth kinetics and composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater: Quantitative influence of orthophosphate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 2255-2265.
- Mucci A. (1987). Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1977-1984.
- Mucci A., Canuel R., and Zhong S. (1989). The solubility of calcite and aragonite in sulfate-free seawater and the seeded growth kinetics and composition of the precipitates at 25°C. *Chemical Geology* **74**, 309-320.
- Mucci A. and Morse J. W. (1983). The incorporation of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 217-233.
- Müller M. N., Kisakürek B., Buhl D., Gutperlet R., Kolevica A., Riebesell U., Stoll H., and Eisenhauer A. (2011). Response of the coccolithophores *Emiliania huxleyi* and *Coccolithus braarudii* to changing seawater  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations: Mg/Ca, Sr/Ca ratios and  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $\delta^{26/24}\text{Mg}$  of coccolith calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 2088-2102.

## N

Nurnberg D., Bijma J., and Hemleben C. (1996). Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 803-814.

## O

Oomori T., Kaneshima H., Maezato Y., and Kitano Y. (1987). Distribution coefficient of  $Mg^{2+}$  ions between calcite and solution at 10-50°C. *Marine Chemistry* **20**, 327-336.

## P

Parkinson D., Curry G. B., Cusack M., and Fallick A. E. (2005). Shell structure, patterns and trends of oxygen and carbon stable isotopes in modern brachiopod shells. *Chemical Geology* **219**, 193-235.

Pearce C. R., Saldi G. D., Schott J., and Oelkers E. H. (2012). Isotopic fractionation during congruent dissolution, precipitation and at equilibrium: Evidence from Mg isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **92**, 170-183.

Pearson N. J., Griffin W. L., Alard O., and O'Reilly S. Y. (2006). The isotopic composition of magnesium in mantle olivine: Records of depletion and metasomatism. *Chemical Geology* **226**, 115-133.

Peck L.S., Brockington S., and Brey T.A. (1997). Growth and metabolism in the Antarctic brachiopod *Liothyrella uva*. *Philosophical Transaction of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences* **362**, 851-858.

Perez-Huerta A., England J., and Cusack M. (2008). Crystallography of craniid brachiopods by electron backscatter diffraction (EBSD). *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh* **98**, 437-442.

Pin C. and Bassin C. (1992). Evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic method for isotopic analysis in geological materials. *Analytica Chimica Acta* **269**, 249-255.

Pin C., Briot D., Bassin C., and Poitrasson F. (1994). Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta* **298**, 209-217.

Pogge von Strandmann P. A. E. (2008). Precise magnesium isotope measurements in core top planktic and benthic foraminifera. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **9**. doi: 10.1029/2008GC002209

Pogge von Strandmann P. A. E., Burton K. W., James R. H., van Calsteren P., Gislason S. R., and Sigfusson B. (2008a). The influence of weathering processes on riverine magnesium isotopes in a basaltic terrain. *Earth and Planetary Science Letters* **276**, 187-197.

Pogge von Strandmann P. A. E., James R. H., van Calsteren P., Gislason S. R., and Burton K. W. (2008b). Lithium, magnesium and uranium isotope behaviour in the estuarine environment of basaltic islands. *Earth and Planetary Science Letters* **274**, 462-471.

Politi Y., Arad T., Klein E., Weiner S., and Addadi L. (2004). Sea Urchin Spine Calcite Forms via a Transient Amorphous Calcium Carbonate Phase. *Science* **306**, 1161-1164.

Prokoph A., Shields G.A., Veizer J. (2008). Compilation and time-series analysis of a marine carbonate  $\delta^{18}O$ ,  $\delta^{13}C$ ,  $^{87}Sr/^{86}Sr$  and  $\delta^{34}S$  database through Earth history. *Earth-Science Reviews* **87**, 113-133.

Puechmaille C. (1981). Localisation du strontium à la microsonde dans quelques matériaux carbonatés et non carbonatés du Bassin d'Aquitaine. *Bulletin de l'Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine* **30**, 5-29.

Puechmaille C. (1985). Teneurs en strontium et magnésium dans les tests de Foraminifères planctoniques - Premiers indices de l'altération post-mortem. *Bulletin de l'Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine* **38**, 81-94.

R

Ra K. (2010) Determination of Mg isotope in chlorophyll *a* for marine bulk phytoplankton from the northwestern Pacific Ocean. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **11**, doi: 10.1029/2010GC003350.

Ra K. and Kitagawa H. (2007). Magnesium isotope analysis of different chlorophyll forms in marine phytoplankton using multi-collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **22**, 817-821.

Ra K., Kitagawa H., and Shiraiwa Y. (2010). Mg isotopes in chlorophyll-*a* and coccoliths of cultured coccolithophores (*Emiliana huxleyi*) by MC-ICP-MS. *Marine Chemistry* **122**, 130-137.

Richardson J. R. (1997). Ecology of articulated brachiopods, In : Kaesler, R. (Ed.) Treatise on Invertebrate Paleontology, pt. H. Brachiopoda (Revised). *Geological Society of America and University Kansas, Boulder, Colorado and Lawrence, Kansas*, 441-462.

Richter F. M. and Turekian K. K. (1993). Simple Models for the Geochemical Response of the Ocean to Climatic and Tectonic Forcing. *Earth and Planetary Science Letters* **119**, 121-131.

Riechelmann S., Buhl D., Schröder-Ritzrau A., Spötl C., Riechelmann D. F. C., Richter D. K., Kluge T., Marx T., and Immenhauser A. (2012). Hydrogeochemistry and fractionation pathways of Mg isotopes in a continental weathering system: Lessons from field experiments. *Chemical Geology* **300-301**, 109-122.

Rollion-Bard C. (2001) Variabilité des isotopes de l'oxygène dans les coraux Porites : développement et implications des microanalyses d'isotopes stables (B, C et O) par sonde ionique, Institut National Polytechnique de Lorraine, 165 pp.

Rollion-Bard C., Chaussidon M., and France-Lanord C. (2003). pH control on oxygen isotopic composition of symbiotic corals. *Earth and Planetary Science Letters* **215**, 275-288.

Rollion-Bard C., Blamart D., Cuif J.-P., and Dauphin Y. (2010). In situ measurements of oxygen isotopic composition in deep-sea coral, *Lophelia pertusa*: Re-examination of the current geochemical models of biomineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 1338-1349.

Rollion-Bard C., Chaussidon M., and France-Lanord C. (2011). Biological control of internal pH in scleractinian corals: Implications on paleo-pH and paleo-temperature reconstructions. *Comptes Rendus Geoscience* **343**, 397-405.

Romanek C. S., Grossman E. L., and Morse J. W. (1992). Carbon Isotopic Fractionation in Synthetic Aragonite and Calcite - Effects of Temperature and Precipitation Rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 419-430.

Ronov A.B. (1956). Permian lithologic associations of the world: Soviet Geology. no. 1, 27-48.

Rose-Koga E. F. and Albarède F. (2010). A data brief on magnesium isotope compositions of marine calcareous sediments and ferromanganese nodules. *Geochemistry Geophysics Geosystem*. **11**, Q03006, doi: 10.1029/2009GC002899.

Rosenthal Y., Boyle E. A., and Slowey N. (1997). Temperature control on the incorporation of magnesium, strontium, fluorine, and cadmium into benthic foraminiferal shells from Little Bahama Bank: Prospects for thermocline paleoceanography. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 3633-3643.

- Russell A. D., Hönisch B. R., Spero H. J., and Lea D. W. (2004). Effects of seawater carbonate ion concentration and temperature on shell U, Mg, and Sr in cultured planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 4347-4361.
- Rustad J. R., Casey W. H., Yin Q.-Z., Bylaska E. J., Felmy A. R., Bogatko S. A., Jackson V. E. and Dixon D. A. (2010). Isotopic fractionation of  $Mg^{2+}$ (aq),  $Ca^{2+}$ (aq), and  $Fe^{2+}$ (aq) with carbonate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 6301-6323.
- Ryu J.-S., Jacobson A. D., Holmden C., Lundstrom C., and Zhang Z. (2011). The major ion,  $\delta^{44/40}Ca$ ,  $\delta^{44/42}Ca$ , and  $\delta^{26/24}Mg$  geochemistry of granite weathering at pH=1 and T=25°C: power-law processes and the relative reactivity of minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 6004-6026.

## S

- Sandberg P. A. (1983). An oscillating trend in Phanerozoic non-skeletal carbonate mineralogy. *Nature* **305**, 19-22.
- Saulnier S., Rollion-Bard C., Vigier N., and Chaussidon M. (2012). Mg isotope fractionation during calcite precipitation: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **91**, 75-91.
- Schauble E. A. (2011). First-principles estimates of equilibrium magnesium isotope fractionation in silicate, oxide, carbonate and hexaaquamagnesium(2+) crystals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 844-869.
- Shimizu N. and Hart S. R. (1982). Isotope fractionation in secondary ion mass spectrometry. *Journal of Applied Physics* **53**, 1303-1311.
- Spencer R. J. and Hardie L. A. (1990). Control of seawater composition by mixing of river waters and mid-ocean ridge hydrothermal brines. In: *Spencer, R.J., Chou, I.-M. (Eds.), Fluid-Mineral Interactions: A Tribute to H.P. Eugster. Geochemical Society Specific Publication 19*, 409-419.
- Stanley S. M. and Hardie L. A. (1998). Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **144**, 3-19.
- Staudigel H., Plank T., White B., and Schmincke H.-U. (1996). Geochemical fluxes during seafloor alteration of the basaltic upper oceanic crust; DSDP sites 417 and 418. *Geophysical Monograph* **96**, 19-38.

## T

- Tanimizu M. (2008). Determination of Mg Isotopic Composition of Seawater with a Rapid Mg Purification Technique. *Journal of Nuclear science and Technology* **6**, 51-54.
- Teng F.-Z., Li W.-Y., Ke S., Marty B., Dauphas N., Huang S., Wu F.-Y., and Pourmand A. (2010a). Magnesium isotopic composition of the Earth and chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 4150-4166.
- Teng F.-Z., Li W.-Y., Rudnick R. L., and Gardner L. R. (2010b). Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering. *Earth and Planetary Science Letters* **300**, 63-71.
- Teng F.-Z., Wadhwa M., and Helz R. T. (2007). Investigation of magnesium isotope fractionation during basalt differentiation: Implications for a chondritic composition of the terrestrial mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **261**, 84-92.
- Timofeeff M. N., Lowenstein T. K., Martins da Silva M. A., and Harris N. B. (2006). Secular variation in the major-ion chemistry of seawater: Evidence from fluid inclusions in Cretaceous halites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 1977-1994.
- Tipper E. T., Calmels D., Gaillardet J., Louvat P., Capmas F., and Dubacq B. (2012a). Positive correlation between Li and Mg isotope ratios in the river waters of the

- Mackenzie Basin challenges the interpretation of apparent isotopic fractionation during weathering. *Earth and Planetary Science Letters* **333**, 35-45.
- Tipper E. T., Gaillardet J., Louvat P., Capmas F., and White A. F. (2010). Mg isotope constraints on soil pore-fluid chemistry: Evidence from Santa Cruz, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 3883-3896.
- Tipper E. T., Galy A., and Bickle M. J. (2006a). Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents: Implications for the oceanic Ca cycle. *Earth and Planetary Science Letters* **247**, 267-279.
- Tipper E. T., Galy A., Gaillardet J., Bickle M. J., Elderfield H., and Carder E. A. (2006b). The magnesium isotope budget of the modern ocean: Constraints from riverine magnesium isotope ratios. *Earth and Planetary Science Letters* **250**, 241-253.
- Tipper E. T., Lemarchand E., Hindshaw R. S., Reynolds B. C., and Bourdon B. (2012b). Seasonal sensitivity of weathering processes: Hints from magnesium isotopes in a glacial stream. *Chemical Geology* **312**, 80-92.
- Tipper E. T., Louvat P., Capmas F., Galy A., and Gaillardet J. (2008). Accuracy of stable Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition method. *Chemical Geology* **257**, 65-75.

## U

- Uchikawa J. and Zeebe R. E. (2010). Examining possible effects of seawater pH decline on foraminiferal stable isotopes during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Paleoceanography* **25**, doi: 10.1029/2009PA001864.
- Uzdowski E. and Hoefs J. (1993). Oxygen isotope exchange between carbonic acid, bicarbonate, carbonate, and water: A re-examination of the data of McCrea (1950) and an expression for the overall partitioning of oxygen isotopes between the carbonate species and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3815-3818.

## V

- Vander Putten E., Dehairs F., Keppens E., and Baeyens W. (2000). High resolution distribution of trace elements in the calcite shell layer of modern *Mytilus edulis*: Environmental and biological controls. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 997-1011.
- Veizer J. (1983). Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique. In: Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J., Land, L.S (Eds.), *Stable Isotopes in Sedimentary Geology, Vol. 10.* Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Short Course Notes., pp. III-1-III-100.
- Veizer J., Ala D., Azmy K., Bruckschen P., Buhl D., Bruhn F., Carden G. A. F., Diener A., Ebner S., Godderis Y., Jasper T., Korte C., Pawellek F., Podlaha O. G., and Strauss H. (1999).  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology* **161**, 59-88.
- Villeneuve J., Chaussidon M., Libourel G. (2011). Magnesium isotopes constraints on the origin of Mg-rich olivines from the Allende chondrite: Nebular versus planetary? *Earth and Planetary Science Letters* **301**, 107-116.
- Volk T. (1989). Sensivity of climate and atmospheric CO<sub>2</sub> to deep-ocean and shallow-ocean carbonate burial. *Nature* **337**, 637-640.

## W

- Wang Z., Hu P., Gaetani G., Liu C., Saenger C., Cohen A. and Hart S. (2013). Experimental calibration of Mg isotope fractionation between aragonite and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **102**, 113-123.
- Wasylenki L. E., Dove P. M., and De Yoreo J. J. (2005). Effects of temperature and transport conditions on calcite growth in the presence of  $Mg^{2+}$ : Implications for paleothermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 4227-4236.
- Watson E. B. (1996). Surface enrichment and trace-element uptake during crystal growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 5013-5020.
- Watson E. B. (2004). A conceptual model for near-surface kinetic controls on the trace-element and stable isotope composition of abiogenic calcite crystals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 1473-1488.
- Watson E. B. and Liang Y. (1995). A simple model for sector zoning in slowly grown crystals: implications for growth rate and lattice diffusion, with emphasis on accessory minerals in crustal rocks. *American Mineralogist* **80**, 1179-1187.
- White J. R. and Cameron A. E. (1948). The Natural Abundance of Isotopes of Stable Elements. *Physical Review* **74**, 991-1000.
- Wiechert U. and Halliday A. N. (2007). Non-chondritic magnesium and the origins of the inner terrestrial planets. *Earth and Planetary Science Letters* **256**, 360-371.
- Wilkinson B. H. (1979). Biomineralization, paleoceanography and the evolution of calcareous marine organisms. *Geology* **7**, 524-527.
- Wilkinson B. H. and Algeo T. J. (1989). Sedimentary carbonate record of calcium-magnesium cycling. *American Journal of Science* **289**, 1158-1194.
- Williams A. (1968). Significance of Structure of Brachiopod Periostracum. *Nature* **218**, 551-&.
- Wimpenny J., Burton K. W., James R. H., Gannoun A., Mokadem F., and Gislason S. R. (2011). The behaviour of magnesium and its isotopes during glacial weathering in an ancient shield terrain in West Greenland. *Earth and Planetary Science Letters* **304**, 260-269.
- Wimpenny J., Gislason S. u. R., James R. H., Gannoun A., Pogge Von Strandmann P. A. E., and Burton K. W. (2010). The behaviour of Li and Mg isotopes during primary phase dissolution and secondary mineral formation in basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 5259-5279.
- Wolf F. I. and Cittadini A. (2003). Chemistry and biochemistry of magnesium. *Molecular aspects of medicine* **24**, 3-9.
- Wombacher F., Eisenhauer A., Böhm F., Gussone N., Regenber M., Dullo W. C., and Rüggeberg A. (2011). Magnesium stable isotope fractionation in marine biogenic calcite and aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 5797-5818.
- Wombacher F., Eisenhauer A., Heuser A., and Weyer S. (2009). Separation of Mg, Ca and Fe from geological reference materials for stable isotope ratio analyses by MC-ICP-MS and double-spike TIMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **24**, 627-636.

## Y

- Yamamoto K., Asami R., and Iryu Y. (2010). Within-shell variations in carbon and oxygen isotope compositions of two modern brachiopods from a subtropical shelf environment off Amami-o-shima, southwestern Japan. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **11**, Q10009, doi: 10.1029/2010gc003190.
- Yang W., Teng F.-Z., and Zhang H.-F. (2009). Chondritic magnesium isotopic composition of the terrestrial mantle: A case study of peridotite xenoliths from the North China craton. *Earth and Planetary Science Letters* **288**, 475-482.

- Yoshimura T., Tanimizu M., Inoue M., Suzuki A., Iwasaki N., and Kawahata H. (2011). Mg isotope fractionation in biogenic carbonates of deep-sea coral, benthic foraminifera, and hermatypic coral. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **401**, 2755-2769.
- Young E. D., Galy A., and Nagahara H. (2002). Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 1095-1104.
- Young E. D. et Galy A. (2004). The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium. In: Geochemistry of non-traditional isotopes (eds. C. M. Johnson, B. L. Beard and F. Albarède). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **55**, 197-230.

## Z

- Zeebe R. E. (1999). An explanation of the effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 2001-2007.
- Zeebe R. E. (2007). An expression for the overall oxygen isotope fractionation between the sum of dissolved inorganic carbon and water. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **8**, Q09002, doi: 10.1029/2007GC001663.
- Zeebe R. E. and Wolf-Gladrow D. (2001). CO<sub>2</sub> in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. *Elsevier Oceanography Series*, 65 (series editor: David Halpern). 346 pp.
- Zeebe R. E. and Sanyal A. (2002). Comparison of two potential strategies of planktonic foraminifera for house building: Mg<sup>2+</sup> or H<sup>+</sup> removal? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 1159-1169.
- Zhang J. and Nozaki Y. (1996). Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 4631-4644.
- Zhang J., Quay P.D. and Wilbur D.O. (1995). Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO<sub>2</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 107-114.
- Zhong S. and Mucci A. (1989). Calcite and aragonite precipitation from seawater solutions of various salinities: Precipitation rates and overgrowth compositions. *Chemical Geology* **78**, 283-299.
- Zhong S. J. and Mucci A. (1993). Calcite Precipitation in Seawater Using a Constant Addition Technique - a New Overall Reaction Kinetic Expression. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 1409-1417.
- Zimmermann H. (2000). Tertiary seawater chemistry - Implications from primary fluid inclusions in marine halite. *American Journal Science* **300**, 723-767.
- Zimmermann H., Holland H. D., and Horita J. (2000). The evolution of seawater during the Phanerozoic; record from marine evaporites and fluid inclusions in halite. In *Geological Society of America Annual Meeting, Reno, NV, USA*.



**Annexe 1 : Mesures en Mg et Ca par microsonde électronique obtenues sur les calcites pour les différentes expériences de précipitation.**

Expérience 1								
T = 25,7 ± 0,3 °C								
pH = 8,12 ± 0,03								
Mg/Ca (solution) = 0,226 mol/mol								
Temps = 93,83 heures								
poids précipité : 545 mg ; calcite, magnésite								
$\Delta^{26}\text{Mg} = -2,29 \pm 0,21 \text{ ‰}$								
Grains	Mg	Ca	O	Total	Mg	Mg/Ca	erreur	D <sub>Mg</sub>
	Poids %				ppm	mmol/mol		
1	0.15	37.69	15.15	52.99	1500	6.56	1.90	0.031
2	0.24	38.01	15.33	53.58	2350	10.19	2.96	0.049
3	0.15	39.49	15.86	55.49	1450	6.06	1.76	0.029
4	0.22	38.05	15.33	53.60	2210	9.58	2.78	0.046
5	0.28	38.49	15.55	54.32	2790	11.95	3.47	0.057
6	0.23	40.20	16.20	56.62	2260	9.27	2.69	0.044
7	0.23	37.46	15.11	52.80	2330	10.26	2.97	0.049
7	0.22	39.40	15.87	55.49	2180	9.12	2.65	0.043
8	0.22	38.70	15.59	54.50	2170	9.25	2.68	0.044
9	0.26	37.33	15.07	52.66	2600	11.49	3.33	0.055
10	0.27	37.63	15.20	53.09	2660	11.66	3.38	0.056
11	0.29	37.17	15.03	52.48	2900	12.87	3.73	0.061
12	0.29	37.58	15.19	53.06	2940	12.90	3.74	0.061
13	0.24	37.29	15.04	52.57	2410	10.66	3.09	0.051
14	0.32	37.79	15.30	53.40	3230	14.10	4.09	0.067
15	0.25	37.43	15.11	52.79	2490	10.97	3.18	0.052
16	0.09	38.13	15.28	53.50	910	3.94	1.14	0.019
17	0.13	38.55	15.47	54.15	1290	5.52	1.60	0.026
18	0.20	38.02	15.31	53.52	1970	8.54	2.48	0.041
19	0.24	38.19	15.40	53.83	2410	10.41	3.02	0.050
19	0.26	37.71	15.22	53.19	2560	11.19	3.25	0.053
19	0.29	37.31	15.08	52.68	2900	12.82	3.72	0.061
19	0.26	37.24	15.04	52.53	2580	11.42	3.31	0.054
19	0.30	37.13	15.02	52.46	3040	13.50	3.91	0.064
19	0.24	37.53	15.14	52.91	2390	10.50	3.05	0.050
19	0.17	38.51	15.49	54.18	1730	7.41	2.15	0.035
19	0.22	38.13	15.37	53.71	2200	9.51	2.76	0.045
19	0.14	39.27	15.77	55.18	1440	6.05	1.75	0.029
19	0.10	38.40	15.40	53.90	1020	4.38	1.27	0.021
19	0.15	38.78	15.58	54.52	1540	6.55	1.90	0.031
19	0.22	37.97	15.30	53.49	2180	9.47	2.75	0.045
19	0.22	37.79	15.23	53.24	2180	9.51	2.76	0.045
19	0.29	37.74	15.26	53.28	2870	12.54	3.64	0.060
19	0.27	37.51	15.15	52.92	2660	11.69	3.39	0.056
19	0.31	37.12	15.02	52.45	3080	13.68	3.97	0.065
19	0.30	37.63	15.22	53.14	2960	12.97	3.76	0.062
20	0.32	37.30	15.10	52.72	3190	14.10	4.09	0.067
20	0.32	37.18	15.05	52.54	3150	13.97	4.05	0.067
20	0.27	37.42	15.11	52.80	2680	11.81	3.43	0.056
20	0.23	38.34	15.45	54.02	2260	9.72	2.82	0.046
20	0.21	37.99	15.31	53.51	2130	9.25	2.68	0.044
20	0.37	37.16	15.08	52.60	3650	16.20	4.70	0.077
20	0.37	37.41	15.18	52.96	3740	16.49	4.78	0.079
20	0.29	37.67	15.23	53.18	2850	12.47	3.62	0.059
20	0.29	37.47	15.15	52.91	2890	12.72	3.69	0.061
20	0.26	37.30	15.06	52.62	2560	11.32	3.28	0.054
20	0.28	37.92	15.32	53.52	2810	12.22	3.54	0.058
20	0.32	37.73	15.28	53.33	3230	14.11	4.09	0.067
20	0.19	38.07	15.32	53.58	1940	8.40	2.44	0.040
20	0.19	38.40	15.45	54.05	1880	8.07	2.34	0.038
20	0.24	38.82	15.65	54.71	2370	10.07	2.92	0.048
20	0.27	37.98	15.34	53.58	2680	11.64	3.37	0.055

20	0.20	38.37	15.45	54.03	2030	8.72	2.53	0.042
20	0.14	38.80	15.58	54.52	1400	5.95	1.73	0.028
20	0.09	38.86	15.58	54.53	930	3.95	1.14	0.019
20	0.17	37.88	15.23	53.28	1670	7.27	2.11	0.035
20	0.16	38.32	15.40	53.89	1610	6.93	2.01	0.033
20	0.13	38.88	15.60	54.61	1290	5.47	1.59	0.026
20	0.14	38.50	15.46	54.09	1400	6.00	1.74	0.029
20	0.16	38.36	15.42	53.94	1590	6.83	1.98	0.033
20	0.26	37.95	15.32	53.52	2580	11.21	3.25	0.053
20	0.21	38.83	15.64	54.68	2110	8.96	2.60	0.043
21	0.33	36.56	14.81	51.70	3300	14.88	4.32	0.071
21	0.26	38.27	15.45	53.98	2580	11.12	3.22	0.053
21	0.22	37.81	15.24	53.27	2240	9.77	2.83	0.047
21	0.05	38.96	15.59	54.60	490	2.07	0.60	0.010
21	0.07	39.11	15.65	54.83	660	2.78	0.81	0.013
21	0.14	38.01	15.27	53.42	1400	6.07	1.76	0.029
22	0.11	38.35	15.38	53.84	1140	4.90	1.42	0.023
23	0.12	38.14	15.31	53.57	1230	5.32	1.54	0.025
24	0.06	38.41	15.37	53.84	630	2.70	0.78	0.013
25	0.10	38.56	15.46	54.12	990	4.23	1.23	0.020
26	0.10	38.69	15.51	54.31	1020	4.35	1.26	0.021
27	0.11	39.23	15.73	55.07	1100	4.62	1.34	0.022
28	0.25	37.57	15.16	52.97	2450	10.75	3.12	0.051
28	0.30	38.70	15.65	54.65	3000	12.78	3.71	0.061
29	0.34	37.28	15.11	52.73	3420	15.13	4.39	0.072
30	0.31	38.07	15.40	53.78	3090	13.38	3.88	0.064
31	0.15	38.65	15.53	54.33	1480	6.31	1.83	0.030
31	0.35	37.89	15.35	53.59	3470	15.10	4.38	0.072
31	0.25	38.14	15.39	53.78	2500	10.81	3.13	0.051
31	0.27	37.93	15.32	53.51	2660	11.56	3.35	0.055
31	0.20	37.63	15.16	52.99	2030	8.89	2.58	0.042
31	0.20	37.99	15.30	53.50	2030	8.81	2.56	0.042
31	0.20	38.26	15.40	53.86	1990	8.58	2.49	0.041
31	0.36	37.80	15.33	53.49	3590	15.66	4.54	0.075
31	0.24	38.06	15.35	53.66	2430	10.53	3.05	0.050
31	0.33	37.13	15.04	52.50	3280	14.57	4.22	0.069
32	0.30	37.26	15.07	52.63	2980	13.19	3.82	0.063
32	0.26	37.59	15.18	53.03	2580	11.32	3.28	0.054
32	0.23	37.95	15.30	53.48	2260	9.82	2.85	0.047
32	0.22	38.41	15.48	54.12	2240	9.62	2.79	0.046
32	0.25	38.47	15.52	54.25	2520	10.80	3.13	0.051
32	0.26	37.49	15.14	52.89	2640	11.61	3.37	0.055
32	0.29	37.22	15.05	52.55	2850	12.63	3.66	0.060
32	0.33	37.63	15.24	53.20	3300	14.46	4.19	0.069
32	0.29	37.43	15.14	52.86	2940	12.95	3.76	0.062
32	0.27	38.28	15.46	54.01	2690	11.59	3.36	0.055
32	0.09	38.97	15.61	54.67	850	3.60	1.04	0.017
32	0.09	38.83	15.56	54.48	850	3.61	1.05	0.017
32	0.15	38.54	15.48	54.17	1460	6.25	1.81	0.030
32	0.14	38.54	15.47	54.15	1380	5.91	1.71	0.028
32	0.10	37.99	15.23	53.32	950	4.12	1.20	0.020
32	0.07	39.41	15.78	55.26	680	2.85	0.83	0.014
32	0.14	38.56	15.48	54.18	1370	5.86	1.70	0.028
32	0.22	38.00	15.31	53.53	2200	9.55	2.77	0.045
32	0.31	38.08	15.40	53.79	3070	13.29	3.86	0.063
32	0.29	37.00	14.96	52.25	2900	12.92	3.75	0.062
32	0.28	37.11	15.00	52.40	2830	12.57	3.65	0.060
32	0.32	38.58	15.61	54.51	3190	13.63	3.95	0.065
32	0.29	38.11	15.40	53.79	2870	12.42	3.60	0.059
32	0.24	37.73	15.22	53.19	2410	10.53	3.05	0.050
32	0.25	37.91	15.30	53.45	2490	10.83	3.14	0.052
32	0.27	37.84	15.28	53.38	2680	11.68	3.39	0.056
33	0.31	36.82	14.90	52.03	3110	13.93	4.04	0.066
33	0.32	37.47	15.17	52.95	3190	14.04	4.07	0.067
33	0.31	37.56	15.20	53.07	3100	13.61	3.95	0.065
33	0.38	37.65	15.28	53.31	3800	16.64	4.83	0.079

33	0.33	37.09	15.02	52.44	3320	14.76	4.28	0.070
33	0.27	37.55	15.17	52.98	2660	11.68	3.39	0.056
33	0.12	38.21	15.33	53.66	1160	5.01	1.45	0.024
33	0.13	38.70	15.53	54.36	1290	5.50	1.59	0.026
33	0.08	38.69	15.50	54.28	820	3.49	1.01	0.017
33	0.25	38.27	15.44	53.96	2470	10.64	3.09	0.051
33	0.18	37.74	15.19	53.12	1840	8.04	2.33	0.038
33	0.29	37.78	15.27	53.35	2940	12.83	3.72	0.061
34	0.18	38.32	15.42	53.92	1820	7.83	2.27	0.037
34	0.24	38.00	15.32	53.56	2390	10.37	3.01	0.049
34	0.23	37.68	15.19	53.10	2280	9.98	2.89	0.048
34	0.22	37.68	15.19	53.09	2200	9.63	2.79	0.046
34	0.23	37.99	15.31	53.53	2260	9.81	2.84	0.047
34	0.17	37.89	15.24	53.30	1690	7.35	2.13	0.035
34	0.22	37.77	15.22	53.20	2180	9.52	2.76	0.045
34	0.22	37.60	15.15	52.97	2160	9.47	2.75	0.045
34	0.21	38.24	15.40	53.84	2070	8.93	2.59	0.043
34	0.21	38.41	15.47	54.09	2090	8.97	2.60	0.043
34	0.18	38.55	15.50	54.23	1760	7.53	2.18	0.036
34	0.14	38.10	15.30	53.54	1370	5.93	1.72	0.028
34	0.24	37.47	15.11	52.82	2370	10.43	3.02	0.050
34	0.25	37.93	15.31	53.49	2510	10.91	3.16	0.052
34	0.17	38.48	15.47	54.12	1670	7.16	2.08	0.034
34	0.14	38.73	15.55	54.42	1370	5.83	1.69	0.028
34	0.15	38.59	15.50	54.24	1460	6.24	1.81	0.030
34	0.22	37.61	15.16	52.99	2240	9.82	2.85	0.047
34	0.13	37.76	15.16	53.04	1270	5.55	1.61	0.026
34	0.26	37.70	15.22	53.17	2560	11.20	3.25	0.053
34	0.21	37.60	15.14	52.94	2050	8.99	2.61	0.043
34	0.27	37.30	15.07	52.64	2710	11.98	3.47	0.057
35	0.17	38.09	15.32	53.58	1710	7.40	2.15	0.035
35	0.24	38.05	15.35	53.64	2430	10.53	3.05	0.050
35	0.23	37.68	15.19	53.10	2280	9.98	2.89	0.048
35	0.19	37.69	15.17	53.05	1880	8.23	2.39	0.039
35	0.19	37.76	15.20	53.15	1920	8.39	2.43	0.040
35	0.09	39.30	15.74	55.12	850	3.57	1.03	0.017
35	0.12	38.80	15.57	54.48	1210	5.14	1.49	0.024
35	0.14	39.32	15.79	55.25	1400	5.87	1.70	0.028
35	0.12	38.31	15.38	53.81	1230	5.29	1.54	0.025
35	0.06	38.61	15.45	54.13	630	2.69	0.78	0.013
35	0.06	38.76	15.51	54.32	570	2.43	0.70	0.012
35	0.07	38.95	15.59	54.60	660	2.79	0.81	0.013
35	0.15	38.92	15.64	54.70	1520	6.44	1.87	0.031
35	0.07	38.75	15.51	54.33	700	2.98	0.86	0.014
35	0.08	39.18	15.69	54.96	800	3.37	0.98	0.016
35	0.09	38.63	15.48	54.21	910	3.88	1.13	0.018
35	0.20	39.11	15.74	55.04	1950	8.22	2.38	0.039
35	0.17	38.21	15.37	53.76	1730	7.47	2.16	0.036
36	0.29	38.05	15.38	53.71	2880	12.48	3.62	0.059
36	0.13	38.66	15.52	54.31	1310	5.59	1.62	0.027
36	0.24	38.73	15.62	54.58	2410	10.26	2.98	0.049
36	0.21	37.79	15.22	53.22	2090	9.12	2.64	0.043
36	0.18	38.00	15.29	53.48	1840	7.98	2.32	0.038
36	0.11	38.16	15.30	53.57	1080	4.67	1.35	0.022
36	0.26	37.97	15.33	53.55	2600	11.29	3.27	0.054
36	0.36	38.05	15.43	53.85	3630	15.73	4.56	0.075
36	0.25	37.10	14.97	52.31	2450	10.89	3.16	0.052
36	0.28	38.54	15.57	54.40	2830	12.11	3.51	0.058
36	0.33	37.41	15.15	52.89	3320	14.63	4.24	0.070
36	0.35	37.43	15.17	52.96	3510	15.46	4.48	0.074
37	0.32	37.21	15.06	52.58	3150	13.96	4.05	0.066
37	0.26	37.15	15.00	52.42	2620	11.63	3.37	0.055
37	0.30	37.38	15.12	52.80	3020	13.32	3.86	0.063
37	0.28	37.29	15.07	52.63	2770	12.25	3.55	0.058
37	0.35	36.93	14.97	52.25	3510	15.67	4.55	0.075
37	0.28	38.04	15.37	53.69	2770	12.01	3.48	0.057

37	0.34	37.60	15.23	53.17	3380	14.82	4.30	0.071
37	0.29	37.92	15.33	53.54	2870	12.48	3.62	0.059
38	0.37	38.10	15.45	53.92	3740	16.19	4.69	0.077
38	0.24	38.29	15.44	53.97	2370	10.21	2.96	0.049
38	0.16	38.49	15.47	54.11	1560	6.68	1.94	0.032
38	0.15	38.58	15.50	54.23	1540	6.58	1.91	0.031
38	0.04	38.74	15.49	54.27	400	1.70	0.49	0.008
38	0.07	38.87	15.56	54.50	700	2.97	0.86	0.014
38	0.10	39.06	15.66	54.83	1020	4.31	1.25	0.021
38	0.26	37.74	15.23	53.22	2560	11.19	3.24	0.053
38	0.27	38.42	15.51	54.20	2710	11.63	3.37	0.055
38	0.31	37.51	15.18	52.99	3110	13.67	3.97	0.065
38	0.21	38.59	15.54	54.34	2090	8.93	2.59	0.043
38	0.12	38.55	15.47	54.15	1230	5.26	1.53	0.025
39	0.38	37.67	15.29	53.33	3780	16.55	4.80	0.079
39	0.27	37.49	15.14	52.90	2660	11.70	3.39	0.056
39	0.18	38.17	15.35	53.70	1800	7.78	2.26	0.037
39	0.20	38.29	15.42	53.92	2030	8.74	2.54	0.042
39	0.17	38.18	15.35	53.70	1690	7.30	2.12	0.035
39	0.22	38.41	15.48	54.11	2240	9.62	2.79	0.046
39	0.31	38.50	15.57	54.38	3110	13.32	3.86	0.063
39	0.36	37.73	15.30	53.40	3610	15.78	4.57	0.075
39	0.21	37.87	15.25	53.33	2090	9.10	2.64	0.043
39	0.21	38.56	15.53	54.30	2070	8.85	2.57	0.042
39	0.22	38.44	15.49	54.15	2240	9.61	2.79	0.046
40	0.17	38.62	15.53	54.31	1690	7.22	2.09	0.034
40	0.07	38.45	15.40	53.92	720	3.09	0.90	0.015
40	0.06	39.30	15.73	55.09	610	2.56	0.74	0.012
40	0.16	38.53	15.49	54.18	1610	6.89	2.00	0.033
41	0.28	38.31	15.47	54.06	2750	11.84	3.43	0.056
41	0.09	38.50	15.42	54.00	850	3.64	1.06	0.017
41	0.07	39.31	15.74	55.11	680	2.85	0.83	0.014
41	0.05	39.03	15.62	54.70	530	2.24	0.65	0.011
41	0.14	38.16	15.33	53.63	1400	6.05	1.75	0.029
41	0.31	37.75	15.27	53.33	3090	13.50	3.91	0.064
41	0.27	37.65	15.21	53.12	2710	11.87	3.44	0.057
42	0.39	37.66	15.29	53.33	3850	16.86	4.89	0.080
42	0.33	36.95	14.97	52.25	3340	14.91	4.32	0.071
42	0.30	37.43	15.14	52.87	3040	13.39	3.88	0.064
42	0.31	37.33	15.11	52.75	3110	13.74	3.98	0.065
42	0.35	37.19	15.07	52.61	3450	15.30	4.44	0.073
42	0.41	37.17	15.11	52.68	4080	18.10	5.25	0.086
42	0.35	37.46	15.19	53.00	3530	15.54	4.51	0.074
42	0.30	37.52	15.18	53.00	3020	13.27	3.85	0.063
42	0.32	37.81	15.30	53.43	3210	14.00	4.06	0.067
42	0.32	37.12	15.02	52.46	3170	14.08	4.08	0.067
42	0.16	38.55	15.50	54.21	1610	6.89	2.00	0.033
42	0.04	39.20	15.67	54.91	380	1.60	0.46	0.008
42	0.22	38.63	15.56	54.41	2200	9.39	2.72	0.045
43	0.33	37.79	15.30	53.42	3260	14.22	4.12	0.068
43	0.27	37.69	15.22	53.18	2710	11.86	3.44	0.056
43	0.24	37.66	15.19	53.09	2410	10.55	3.06	0.050
43	0.26	37.83	15.27	53.36	2560	11.16	3.24	0.053
43	0.30	38.33	15.50	54.12	2980	12.82	3.72	0.061
43	0.19	38.52	15.50	54.22	1920	8.22	2.38	0.039
44	0.33	37.32	15.12	52.77	3320	14.67	4.25	0.070
44	0.23	38.20	15.40	53.82	2260	9.76	2.83	0.046
44	0.25	37.97	15.32	53.53	2450	10.64	3.09	0.051
44	0.25	38.00	15.33	53.58	2470	10.72	3.11	0.051
44	0.24	38.23	15.42	53.88	2390	10.31	2.99	0.049
44	0.31	38.19	15.45	53.95	3070	13.25	3.84	0.063
44	0.22	38.23	15.40	53.85	2180	9.40	2.73	0.045
44	0.24	37.89	15.28	53.42	2390	10.40	3.02	0.050
44	0.19	38.54	15.51	54.24	1920	8.21	2.38	0.039
44	0.21	38.23	15.40	53.84	2070	8.93	2.59	0.043
44	0.18	37.09	14.92	52.20	1800	8.00	2.32	0.038

44	0.26	37.63	15.19	53.08	2620	11.48	3.33	0.055
44	0.29	37.67	15.23	53.19	2920	12.78	3.71	0.061
45	0.26	37.91	15.30	53.47	2560	11.14	3.23	0.053
45	0.26	37.93	15.31	53.50	2560	11.13	3.23	0.053
45	0.25	38.10	15.38	53.73	2510	10.86	3.15	0.052
45	0.26	38.17	15.40	53.83	2560	11.06	3.21	0.053
45	0.23	37.72	15.21	53.15	2260	9.88	2.87	0.047
45	0.21	37.98	15.30	53.49	2130	9.25	2.68	0.044
45	0.31	37.94	15.35	53.60	3110	13.52	3.92	0.064
46	0.14	38.36	15.40	53.90	1350	5.80	1.68	0.028
46	0.17	37.91	15.25	53.33	1690	7.35	2.13	0.035
46	0.21	38.23	15.40	53.84	2090	9.01	2.61	0.043
46	0.24	38.30	15.45	53.99	2410	10.38	3.01	0.049
46	0.24	38.48	15.52	54.24	2370	10.15	2.94	0.048
46	0.20	38.18	15.37	53.75	1990	8.59	2.49	0.041
46	0.21	38.44	15.48	54.13	2110	9.05	2.63	0.043
46	0.30	37.40	15.12	52.82	2960	13.05	3.78	0.062
46	0.33	37.60	15.22	53.15	3250	14.25	4.13	0.068
47	0.30	37.34	15.10	52.73	2960	13.07	3.79	0.062
47	0.31	37.43	15.14	52.88	3110	13.70	3.97	0.065
47	0.30	37.58	15.20	53.08	3020	13.25	3.84	0.063
47	0.26	38.57	15.57	54.40	2620	11.20	3.25	0.053
47	0.07	38.22	15.31	53.60	740	3.19	0.93	0.015
47	0.22	37.87	15.26	53.35	2200	9.58	2.78	0.046
47	0.27	37.58	15.18	53.03	2680	11.76	3.41	0.056
47	0.21	38.21	15.39	53.80	2070	8.93	2.59	0.043
47	0.31	38.03	15.38	53.72	3060	13.27	3.85	0.063
47	0.18	38.38	15.44	54.00	1820	7.82	2.27	0.037
47	0.25	38.21	15.42	53.88	2520	10.88	3.15	0.052
47	0.24	38.03	15.33	53.60	2350	10.19	2.96	0.049
47	0.28	37.68	15.23	53.19	2810	12.30	3.57	0.059
48	0.19	38.20	15.37	53.76	1920	8.29	2.40	0.039
48	0.17	38.27	15.38	53.82	1650	7.11	2.06	0.034
48	0.15	37.99	15.27	53.41	1520	6.60	1.91	0.031
48	0.21	38.30	15.42	53.93	2070	8.91	2.58	0.042
48	0.28	37.98	15.34	53.60	2750	11.94	3.46	0.057
48	0.25	38.16	15.39	53.80	2470	10.67	3.10	0.051
48	0.24	38.88	15.68	54.79	2370	10.05	2.91	0.048
48	0.21	38.49	15.50	54.20	2050	8.78	2.55	0.042
48	0.28	38.13	15.40	53.81	2810	12.15	3.52	0.058
48	0.17	37.95	15.26	53.37	1650	7.17	2.08	0.034
48	0.19	38.36	15.44	53.99	1920	8.25	2.39	0.039
48	0.18	38.66	15.55	54.40	1820	7.76	2.25	0.037
48	0.32	37.52	15.19	53.03	3170	13.93	4.04	0.066
48	0.11	38.47	15.43	54.02	1140	4.89	1.42	0.023
49	0.33	37.74	15.28	53.34	3260	14.24	4.13	0.068
50	0.24	38.49	15.52	54.25	2390	10.24	2.97	0.049
51	0.15	37.98	15.26	53.39	1480	6.43	1.86	0.031
52	0.30	37.13	15.02	52.44	2960	13.15	3.81	0.063
53	0.20	37.88	15.26	53.34	2030	8.84	2.56	0.042
54	0.20	37.99	15.29	53.48	1970	8.55	2.48	0.041
55	0.20	38.58	15.53	54.31	2010	8.59	2.49	0.041
55	0.21	38.65	15.57	54.42	2050	8.75	2.54	0.042
55	0.17	37.26	14.98	52.41	1670	7.39	2.14	0.035
56	0.16	37.98	15.27	53.41	1590	6.90	2.00	0.033
56	0.15	38.08	15.30	53.53	1500	6.50	1.88	0.031
56	0.17	37.95	15.26	53.37	1650	7.17	2.08	0.034
56	0.12	38.15	15.31	53.57	1160	5.01	1.45	0.024
56	0.11	37.76	15.14	53.01	1080	4.72	1.37	0.022
56	0.15	38.37	15.42	53.94	1520	6.53	1.89	0.031
56	0.16	37.48	15.07	52.71	1610	7.08	2.05	0.034
56	0.16	38.35	15.41	53.92	1570	6.75	1.96	0.032
56	0.11	37.93	15.21	53.24	1080	4.70	1.36	0.022
56	0.14	37.08	14.90	52.12	1440	6.40	1.86	0.030
57	0.14	38.56	15.48	54.17	1380	5.90	1.71	0.028
57	0.14	38.12	15.31	53.57	1420	6.14	1.78	0.029

57	0.15	38.48	15.46	54.08	1480	6.34	1.84	0.030
57	0.16	38.36	15.42	53.94	1630	7.01	2.03	0.033
57	0.09	38.09	15.26	53.44	890	3.85	1.12	0.018
57	0.11	39.24	15.73	55.08	1080	4.54	1.32	0.022
57	0.06	38.95	15.59	54.60	630	2.67	0.77	0.013
57	0.03	39.34	15.72	55.08	250	1.05	0.30	0.005
57	0.05	38.37	15.35	53.77	490	2.11	0.61	0.010
57	0.06	38.34	15.34	53.73	550	2.37	0.69	0.011
57	0.06	39.34	15.74	55.14	570	2.39	0.69	0.011
57	0.04	38.63	15.45	54.12	380	1.62	0.47	0.008
57	0.17	37.99	15.28	53.44	1690	7.34	2.13	0.035
58	0.35	37.72	15.29	53.37	3530	15.43	4.47	0.073
58	0.35	37.47	15.19	53.00	3490	15.36	4.45	0.073
58	0.28	38.17	15.42	53.86	2750	11.88	3.45	0.057
58	0.20	38.20	15.38	53.78	1990	8.59	2.49	0.041
58	0.16	38.87	15.62	54.65	1560	6.62	1.92	0.032
58	0.15	38.84	15.60	54.58	1460	6.20	1.80	0.030
58	0.14	39.16	15.72	55.02	1420	5.98	1.73	0.028
58	0.08	39.09	15.65	54.82	760	3.21	0.93	0.015
58	0.08	39.01	15.63	54.72	820	3.47	1.01	0.017
58	0.14	38.60	15.50	54.24	1350	5.77	1.67	0.027
58	0.19	37.80	15.21	53.20	1880	8.20	2.38	0.039
58	0.23	38.72	15.61	54.56	2300	9.79	2.84	0.047
58	0.20	37.94	15.27	53.40	1970	8.56	2.48	0.041
58	0.22	37.92	15.28	53.41	2150	9.35	2.71	0.045
58	0.27	38.38	15.50	54.16	2720	11.69	3.39	0.056
58	0.13	38.65	15.52	54.30	1290	5.50	1.60	0.026
58	0.05	38.68	15.47	54.20	490	2.09	0.61	0.010
58	0.13	38.90	15.61	54.64	1270	5.38	1.56	0.026
58	0.24	38.34	15.47	54.05	2430	10.45	3.03	0.050
58	0.27	38.12	15.39	53.78	2680	11.59	3.36	0.055
59	0.20	38.55	15.52	54.28	2030	8.68	2.52	0.041
59	0.16	38.09	15.31	53.57	1610	6.97	2.02	0.033
59	0.04	38.94	15.57	54.55	380	1.61	0.47	0.008
59	0.04	38.43	15.37	53.84	420	1.80	0.52	0.009
59	0.07	38.95	15.59	54.60	660	2.79	0.81	0.013
59	0.03	39.24	15.68	54.95	300	1.26	0.37	0.006
59	0.06	39.11	15.65	54.81	550	2.32	0.67	0.011
59	0.04	39.66	15.86	55.55	400	1.66	0.48	0.008
59	0.05	38.99	15.60	54.64	490	2.07	0.60	0.010
59	0.07	38.84	15.55	54.47	720	3.06	0.89	0.015
59	0.07	38.70	15.49	54.26	660	2.81	0.82	0.013
59	0.11	38.66	15.50	54.27	1100	4.69	1.36	0.022
59	0.11	38.14	15.30	53.55	1140	4.93	1.43	0.023
59	0.18	38.13	15.34	53.65	1800	7.78	2.26	0.037
59	0.17	38.38	15.43	53.98	1670	7.17	2.08	0.034
59	0.17	38.66	15.55	54.38	1730	7.38	2.14	0.035
59	0.18	38.19	15.36	53.73	1780	7.69	2.23	0.037
59	0.19	38.46	15.48	54.13	1920	8.23	2.39	0.039
59	0.21	38.43	15.47	54.11	2050	8.80	2.55	0.042
60	0.25	37.96	15.32	53.54	2540	11.03	3.20	0.053
60	0.12	38.15	15.31	53.58	1210	5.23	1.52	0.025
60	0.11	38.29	15.35	53.75	1060	4.56	1.32	0.022
60	0.07	39.40	15.78	55.25	740	3.10	0.90	0.015
60	0.03	39.03	15.60	54.65	250	1.06	0.31	0.005
60	0.08	38.55	15.44	54.07	800	3.42	0.99	0.016
60	0.09	38.24	15.32	53.65	910	3.92	1.14	0.019
60	0.07	39.04	15.63	54.75	740	3.13	0.91	0.015
60	0.06	38.21	15.29	53.56	610	2.63	0.76	0.013
60	0.17	37.94	15.25	53.36	1670	7.26	2.11	0.035
60	0.20	38.70	15.58	54.47	1990	8.48	2.46	0.040
60	0.10	38.41	15.40	53.91	1020	4.38	1.27	0.021
60	0.07	38.78	15.53	54.37	680	2.89	0.84	0.014
60	0.14	39.40	15.82	55.36	1400	5.86	1.70	0.028
60	0.08	38.66	15.48	54.21	760	3.24	0.94	0.015
60	0.18	39.21	15.77	55.16	1760	7.40	2.15	0.035

60	0.21	38.14	15.37	53.72	2140	9.25	2.68	0.044
60	0.14	38.15	15.32	53.60	1350	5.83	1.69	0.028
60	0.10	39.06	15.65	54.81	950	4.01	1.16	0.019
60	0.07	38.91	15.58	54.56	700	2.97	0.86	0.014
60	0.15	39.32	15.79	55.25	1460	6.12	1.78	0.029
60	0.09	38.46	15.41	53.96	910	3.90	1.13	0.019

**Expérience 2**

**T = 26,2 ± 0,3 °C**

**pH = 7,41 ± 0,07**

**Mg/Ca (solution) = 0,208 mol/mol**

**Temps = 93,42 heures**

**poinds précipité : 178 mg ; calcite, magnésite**

**$\Delta^{26}\text{Mg} = -2,11 \pm 0,21 \text{ ‰}$**

Grains	Mg	Ca	O	Total	Mg	Mg/Ca	erreur	D <sub>Mg</sub>
	Poids %				ppm	mmol/mol		
1	0.12	38.34	15.38	53.84	1190	5.12	1.64	0.026
2	0.17	39.24	15.77	55.18	1690	7.10	2.27	0.036
3	0.12	38.94	15.63	54.69	1220	5.17	1.65	0.026
4	0.22	38.74	15.61	54.57	2180	9.28	2.97	0.046
4	0.12	38.64	15.51	54.27	1210	5.16	1.65	0.026
5	0.19	39.26	15.80	55.24	1900	7.98	2.55	0.040
5	0.13	38.49	15.45	54.08	1330	5.70	1.82	0.028
5	0.09	39.53	15.84	55.46	850	3.55	1.13	0.018
5	0.10	39.02	15.64	54.77	1020	4.31	1.38	0.022
6	0.14	38.00	15.26	53.40	1380	5.99	1.92	0.030
6	0.22	37.43	15.09	52.74	2210	9.74	3.12	0.049
6	0.21	37.86	15.26	53.33	2140	9.32	2.98	0.047
7	0.13	38.99	15.65	54.76	1250	5.29	1.69	0.026
7	0.07	39.31	15.74	55.11	690	2.89	0.93	0.014
8	0.10	38.55	15.45	54.10	990	4.23	1.36	0.021
9	0.20	36.58	14.73	51.51	2000	9.02	2.89	0.045
10	0.21	37.99	15.30	53.50	2120	9.20	2.94	0.046
11	0.14	38.81	15.59	54.54	1410	5.99	1.92	0.030
11	0.15	38.82	15.59	54.56	1480	6.29	2.01	0.031
12	0.08	39.34	15.76	55.17	810	3.40	1.09	0.017
13	0.14	38.94	15.64	54.72	1390	5.89	1.88	0.029
14	0.15	38.63	15.52	54.29	1480	6.32	2.02	0.032
14	0.14	39.16	15.73	55.03	1440	6.06	1.94	0.030
15	0.11	39.24	15.74	55.09	1110	4.66	1.49	0.023
15	0.12	39.23	15.74	55.09	1190	5.00	1.60	0.025
16	0.14	38.65	15.52	54.31	1390	5.93	1.90	0.030
16	0.12	38.66	15.51	54.28	1180	5.03	1.61	0.025
16	0.17	38.39	15.44	54.00	1690	7.26	2.32	0.036
17	0.12	38.99	15.64	54.75	1190	5.03	1.61	0.025
18	0.17	38.22	15.37	53.76	1690	7.29	2.33	0.036
19	0.07	39.08	15.65	54.81	740	3.12	1.00	0.016
20	0.19	38.15	15.36	53.70	1910	8.25	2.64	0.041
21	0.18	38.36	15.43	53.97	1800	7.74	2.48	0.039
21	0.12	38.29	15.36	53.77	1220	5.25	1.68	0.026
22	0.18	38.70	15.57	54.44	1760	7.50	2.40	0.037
22	0.13	39.41	15.82	55.36	1310	5.48	1.75	0.027
23	0.17	38.82	15.61	54.60	1700	7.22	2.31	0.036
24	0.20	38.06	15.33	53.58	1980	8.58	2.75	0.043
25	0.13	38.94	15.63	54.70	1280	5.42	1.73	0.027
26	0.22	38.31	15.44	53.97	2160	9.30	2.97	0.046
26	0.07	39.30	15.73	55.10	690	2.90	0.93	0.014
27	0.14	34.48	13.85	48.47	1360	6.50	2.08	0.033
28	0.16	38.69	15.55	54.40	1600	6.82	2.18	0.034
29	0.20	28.72	11.60	40.53	2030	11.65	3.73	0.058
30	0.24	38.42	15.50	54.16	2420	10.39	3.32	0.052
31	0.23	40.22	16.20	56.65	2260	9.27	2.97	0.046
32	0.09	39.58	15.86	55.53	870	3.62	1.16	0.018
33	0.09	40.89	16.38	57.37	890	3.59	1.15	0.018
34	0.22	39.61	15.95	55.77	2160	8.99	2.88	0.045
35	0.25	38.67	15.60	54.51	2450	10.448	3.34	0.052
35	0.13	37.99	15.25	53.38	1330	5.773	1.85	0.029
35	0.16	38.06	15.30	53.53	1630	7.061	2.26	0.035
35	0.15	38.04	15.28	53.47	1480	6.416	2.05	0.032
35	0.11	38.47	15.43	54.02	1140	4.886	1.56	0.024
35	0.16	38.31	15.39	53.86	1570	6.759	2.16	0.034
35	0.14	37.90	15.22	53.26	1440	6.266	2.01	0.031



35	0.14	38.46	15.44	54.04	1420	6.089	1.95	0.030
35	0.14	37.91	15.23	53.28	1420	6.176	1.98	0.031
35	0.15	37.77	15.18	53.10	1520	6.636	2.12	0.033
36	0.15	38.39	15.42	53.96	1520	6.530	2.09	0.033
36	0.13	37.85	15.19	53.16	1250	5.446	1.74	0.027
36	0.12	38.91	15.61	54.65	1210	5.127	1.64	0.026
36	0.09	38.82	15.56	54.47	890	3.780	1.21	0.019
36	0.08	38.89	15.58	54.54	780	3.307	1.06	0.017
36	0.14	37.62	15.11	52.88	1440	6.312	2.02	0.032
36	0.17	37.78	15.19	53.15	1710	7.463	2.39	0.037
36	0.15	38.35	15.40	53.90	1460	6.278	2.01	0.031
36	0.15	38.25	15.37	53.77	1520	6.553	2.10	0.033
36	0.24	38.26	15.43	53.93	2390	10.300	3.30	0.052
36	0.23	38.63	15.57	54.43	2300	9.818	3.14	0.049
37	0.20	37.39	15.05	52.64	1990	8.777	2.81	0.044
37	0.26	37.39	15.10	52.75	2600	11.465	3.67	0.057
37	0.10	38.44	15.41	53.94	950	4.075	1.30	0.020
37	0.10	38.64	15.49	54.22	950	4.054	1.30	0.020
37	0.11	38.29	15.36	53.76	1080	4.651	1.49	0.023
37	0.14	37.79	15.18	53.10	1390	6.065	1.94	0.030
37	0.15	38.35	15.41	53.92	1520	6.535	2.09	0.033
37	0.23	38.03	15.33	53.58	2260	9.800	3.14	0.049
37	0.19	37.10	14.93	52.22	1920	8.535	2.73	0.043
38	0.22	38.68	15.58	54.48	2200	9.379	3.00	0.047
38	0.11	38.34	15.37	53.82	1080	4.646	1.49	0.023
38	0.06	39.46	15.79	55.30	590	2.466	0.79	0.012
38	0.09	38.45	15.40	53.94	850	3.645	1.17	0.018
38	0.08	39.11	15.67	54.86	820	3.457	1.11	0.017
38	0.09	38.50	15.43	54.02	890	3.812	1.22	0.019
38	0.11	38.29	15.36	53.76	1120	4.823	1.54	0.024
38	0.12	38.89	15.61	54.62	1230	5.215	1.67	0.026
38	0.12	39.39	15.80	55.31	1210	5.065	1.62	0.025
38	0.17	38.38	15.44	53.99	1730	7.432	2.38	0.037
39	0.11	38.54	15.46	54.11	1100	4.706	1.51	0.024
39	0.05	38.42	15.37	53.84	490	2.103	0.67	0.011
39	0.07	38.63	15.47	54.17	720	3.073	0.98	0.015
39	0.11	38.20	15.32	53.63	1140	4.921	1.57	0.025
39	0.07	38.25	15.31	53.63	720	3.104	0.99	0.016
39	0.06	38.00	15.21	53.26	550	2.387	0.76	0.012
39	0.10	38.23	15.33	53.66	990	4.270	1.37	0.021
39	0.07	38.78	15.52	54.36	660	2.807	0.90	0.014
39	0.10	38.52	15.44	54.07	1020	4.366	1.40	0.022
39	0.06	38.32	15.34	53.72	570	2.453	0.78	0.012
39	0.07	38.63	15.47	54.17	700	2.988	0.96	0.015
40	0.11	38.82	15.57	54.50	1080	4.587	1.47	0.023
40	0.12	38.73	15.54	54.39	1230	5.237	1.68	0.026
40	0.07	38.65	15.48	54.21	740	3.157	1.01	0.016
40	0.07	38.14	15.27	53.48	660	2.853	0.91	0.014
41	0.09	38.32	15.36	53.77	910	3.916	1.25	0.020
41	0.21	37.98	15.30	53.48	2070	8.988	2.88	0.045
41	0.24	37.88	15.28	53.39	2370	10.318	3.30	0.052
42	0.06	38.37	15.35	53.78	590	2.536	0.81	0.013
42	0.10	38.69	15.51	54.30	1020	4.347	1.39	0.022
42	0.06	38.27	15.32	53.66	630	2.714	0.87	0.014
42	0.10	38.03	15.24	53.37	950	4.119	1.32	0.021
42	0.06	38.26	15.31	53.63	630	2.715	0.87	0.014
42	0.11	38.57	15.47	54.15	1140	4.874	1.56	0.024
42	0.07	38.65	15.47	54.19	660	2.816	0.90	0.014
42	0.14	39.10	15.70	54.94	1380	5.819	1.86	0.029
43	0.14	38.74	15.55	54.43	1380	5.875	1.88	0.029
43	0.10	38.76	15.54	54.40	1020	4.340	1.39	0.022
43	0.15	38.21	15.35	53.72	1540	6.646	2.13	0.033
43	0.11	38.59	15.48	54.18	1100	4.700	1.50	0.024
43	0.06	38.65	15.47	54.19	610	2.602	0.83	0.013
43	0.09	38.36	15.37	53.81	870	3.740	1.20	0.019
43	0.06	38.61	15.45	54.12	570	2.434	0.78	0.012

43	0.12	38.41	15.41	53.94	1180	5.066	1.62	0.025
43	0.13	38.80	15.57	54.50	1290	5.483	1.75	0.027
43	0.10	38.97	15.62	54.68	950	4.020	1.29	0.020
44	0.10	39.17	15.70	54.96	950	4.000	1.28	0.020
44	0.10	38.83	15.57	54.50	1040	4.416	1.41	0.022
44	0.04	38.58	15.42	54.04	360	1.539	0.49	0.008
44	0.10	38.46	15.42	53.99	1040	4.459	1.43	0.022
44	0.06	38.94	15.58	54.58	570	2.414	0.77	0.012
44	0.09	38.54	15.44	54.08	890	3.808	1.22	0.019
45	0.07	38.37	15.36	53.80	680	2.923	0.94	0.015
45	0.08	38.84	15.56	54.49	830	3.523	1.13	0.018
45	0.10	38.84	15.57	54.50	970	4.118	1.32	0.021
45	0.05	39.14	15.66	54.85	490	2.064	0.66	0.010
45	0.09	38.71	15.51	54.31	890	3.791	1.21	0.019
45	0.10	38.63	15.49	54.22	1010	4.311	1.38	0.022
45	0.10	38.34	15.37	53.80	950	4.086	1.31	0.020
45	0.13	39.08	15.68	54.89	1250	5.274	1.69	0.026
45	0.07	38.39	15.37	53.82	700	3.007	0.96	0.015
45	0.06	38.28	15.32	53.66	630	2.714	0.87	0.014
45	0.10	37.67	15.10	52.88	1020	4.465	1.43	0.022
45	0.13	39.06	15.68	54.86	1310	5.531	1.77	0.028
45	0.09	38.78	15.54	54.41	910	3.869	1.24	0.019
45	0.11	38.61	15.48	54.20	1060	4.527	1.45	0.023
45	0.09	39.17	15.70	54.96	910	3.831	1.23	0.019
46	0.19	38.50	15.50	54.19	1920	8.223	2.63	0.041
46	0.13	38.79	15.57	54.50	1330	5.654	1.81	0.028
46	0.07	38.76	15.52	54.34	660	2.808	0.90	0.014
46	0.07	38.74	15.51	54.33	720	3.064	0.98	0.015
46	0.00	39.56	15.80	55.36	40	0.167	0.05	0.001
46	0.04	39.45	15.78	55.27	440	1.839	0.59	0.009
46	0.11	39.58	15.88	55.57	1140	4.749	1.52	0.024
46	0.06	39.01	15.61	54.68	630	2.663	0.85	0.013
46	0.08	38.78	15.53	54.39	780	3.317	1.06	0.017
46	0.06	38.76	15.51	54.32	550	2.340	0.75	0.012
46	0.06	38.37	15.35	53.78	570	2.450	0.78	0.012
46	0.16	37.81	15.19	53.16	1560	6.804	2.18	0.034
47	0.10	38.41	15.40	53.91	970	4.164	1.33	0.021
47	0.05	38.73	15.49	54.28	530	2.257	0.72	0.011
47	0.05	38.72	15.49	54.26	490	2.087	0.67	0.010
47	0.11	38.10	15.28	53.49	1120	4.848	1.55	0.024
47	0.07	38.83	15.55	54.44	700	2.973	0.95	0.015
47	0.06	38.76	15.51	54.33	610	2.595	0.83	0.013
47	0.05	39.11	15.65	54.80	530	2.235	0.72	0.011
47	0.13	38.13	15.31	53.57	1270	5.492	1.76	0.027
47	0.14	38.09	15.30	53.52	1370	5.931	1.90	0.030
47	0.19	37.76	15.20	53.15	1900	8.297	2.66	0.041
47	0.20	37.80	15.22	53.22	1990	8.681	2.78	0.043
48	0.08	38.49	15.42	53.98	800	3.428	1.10	0.017
48	0.07	38.29	15.33	53.68	700	3.015	0.96	0.015
48	0.14	38.53	15.47	54.15	1420	6.077	1.94	0.030
48	0.13	36.16	14.52	50.80	1270	5.792	1.85	0.029
48	0.14	38.36	15.41	53.91	1420	6.103	1.95	0.031
48	0.12	38.76	15.55	54.42	1180	5.021	1.61	0.025
48	0.12	38.34	15.38	53.84	1180	5.075	1.62	0.025
48	0.18	38.40	15.44	54.02	1780	7.644	2.45	0.038
48	0.13	38.12	15.30	53.55	1270	5.494	1.76	0.027
48	0.25	37.52	15.14	52.90	2450	10.768	3.45	0.054
49	0.16	38.34	15.41	53.91	1590	6.838	2.19	0.034
49	0.14	38.40	15.42	53.95	1380	5.927	1.90	0.030
49	0.15	38.76	15.57	54.48	1460	6.211	1.99	0.031
49	0.17	38.58	15.51	54.25	1670	7.139	2.28	0.036
49	0.22	38.68	15.58	54.48	2180	9.294	2.97	0.046
49	0.17	38.49	15.48	54.14	1670	7.154	2.29	0.036
49	0.17	37.68	15.15	53.00	1690	7.396	2.37	0.037
49	0.14	37.65	15.12	52.91	1420	6.220	1.99	0.031
49	0.11	38.57	15.47	54.14	1100	4.703	1.51	0.024

49	0.20	38.29	15.42	53.91	1970	8.483	2.71	0.042
49	0.25	37.98	15.32	53.55	2500	10.855	3.47	0.054
49	0.20	38.32	15.43	53.95	1950	8.390	2.68	0.042
49	0.22	38.13	15.37	53.72	2180	9.427	3.02	0.047
49	0.19	37.99	15.29	53.47	1900	8.247	2.64	0.041
49	0.18	38.82	15.61	54.61	1800	7.647	2.45	0.038
49	0.13	38.10	15.30	53.53	1330	5.757	1.84	0.029
49	0.16	38.65	15.53	54.34	1570	6.698	2.14	0.033
49	0.19	37.73	15.19	53.10	1900	8.304	2.66	0.042
49	0.16	38.14	15.33	53.62	1570	6.788	2.17	0.034
49	0.07	38.60	15.46	54.13	740	3.161	1.01	0.016
49	0.10	38.13	15.29	53.53	1040	4.497	1.44	0.022
49	0.07	38.78	15.53	54.38	700	2.977	0.95	0.015
49	0.11	38.44	15.42	53.96	1100	4.719	1.51	0.024
49	0.04	38.68	15.46	54.18	380	1.620	0.52	0.008
49	0.02	39.48	15.77	55.26	150	0.627	0.20	0.003
49	0.13	38.48	15.44	54.05	1270	5.443	1.74	0.027
49	0.15	38.47	15.45	54.07	1460	6.258	2.00	0.031
49	0.17	38.54	15.50	54.21	1710	7.316	2.34	0.037
49	0.13	38.54	15.47	54.15	1330	5.690	1.82	0.028
49	0.28	38.50	15.55	54.33	2790	11.950	3.82	0.060
49	0.23	37.82	15.25	53.30	2280	9.940	3.18	0.050
49	0.31	38.36	15.52	54.18	3060	13.154	4.21	0.066
49	0.20	38.79	15.62	54.61	2030	8.630	2.76	0.043
50	0.20	37.92	15.27	53.40	2030	8.827	2.82	0.044
50	0.16	38.49	15.47	54.12	1610	6.898	2.21	0.034
50	0.26	37.38	15.09	52.73	2600	11.471	3.67	0.057
50	0.11	38.97	15.63	54.70	1060	4.485	1.44	0.022
50	0.12	38.50	15.45	54.06	1160	4.968	1.59	0.025
50	0.18	38.49	15.48	54.14	1780	7.627	2.44	0.038
50	0.24	37.88	15.28	53.40	2390	10.404	3.33	0.052
50	0.25	38.09	15.37	53.70	2470	10.693	3.42	0.053
50	0.28	38.14	15.41	53.83	2830	12.235	3.92	0.061
50	0.25	37.44	15.11	52.81	2540	11.186	3.58	0.056
50	0.32	37.60	15.22	53.15	3230	14.164	4.53	0.071
50	0.31	37.47	15.16	52.95	3130	13.775	4.41	0.069
50	0.32	37.68	15.25	53.26	3210	14.047	4.50	0.070
50	0.25	37.19	15.01	52.45	2490	11.041	3.53	0.055
50	0.25	37.37	15.08	52.70	2540	11.209	3.59	0.056
50	0.20	37.82	15.23	53.25	1970	8.589	2.75	0.043
50	0.25	37.42	15.10	52.77	2520	11.106	3.55	0.056
51	0.16	38.34	15.41	53.92	1630	7.010	2.24	0.035
51	0.10	38.71	15.52	54.33	1040	4.430	1.42	0.022
51	0.14	38.76	15.57	54.47	1440	6.126	1.96	0.031
51	0.07	38.46	15.40	53.92	700	3.001	0.96	0.015
51	0.11	38.88	15.59	54.59	1120	4.750	1.52	0.024
51	0.07	38.34	15.35	53.75	700	3.011	0.96	0.015
51	0.12	36.69	14.72	51.53	1180	5.303	1.70	0.027
51	0.13	38.42	15.42	53.97	1270	5.451	1.74	0.027
51	0.11	38.73	15.53	54.37	1060	4.513	1.44	0.023
51	0.09	38.38	15.38	53.86	930	3.996	1.28	0.020
51	0.05	38.48	15.39	53.92	470	2.014	0.64	0.010
51	0.10	38.56	15.46	54.12	970	4.148	1.33	0.021
51	0.10	38.67	15.50	54.28	1020	4.349	1.39	0.022
51	0.09	38.29	15.34	53.72	930	4.006	1.28	0.020
51	0.04	38.61	15.44	54.10	440	1.879	0.60	0.009
51	0.02	38.86	15.52	54.40	150	0.636	0.20	0.003
51	0.02	38.50	15.38	53.90	150	0.642	0.21	0.003
51	0.04	38.94	15.57	54.56	440	1.863	0.60	0.009
51	0.03	38.65	15.45	54.13	300	1.280	0.41	0.006
51	0.10	38.44	15.41	53.95	990	4.247	1.36	0.021
51	0.06	38.32	15.33	53.71	550	2.367	0.76	0.012
51	0.11	37.92	15.21	53.23	1060	4.610	1.48	0.023
51	0.12	39.15	15.71	54.97	1210	5.097	1.63	0.025
51	0.15	37.78	15.18	53.11	1500	6.547	2.09	0.033
52	0.09	38.55	15.45	54.08	870	3.722	1.19	0.019

52	0.07	38.82	15.55	54.44	740	3.143	1.01	0.016
52	0.03	38.50	15.39	53.91	300	1.285	0.41	0.006
52	0.05	39.11	15.64	54.80	490	2.066	0.66	0.010
52	0.04	38.37	15.34	53.75	380	1.633	0.52	0.008
52	0.08	38.47	15.41	53.95	760	3.258	1.04	0.016
52	0.05	38.65	15.46	54.16	510	2.176	0.70	0.011
52	0.10	39.40	15.80	55.30	1040	4.353	1.39	0.022
52	0.08	38.18	15.29	53.55	780	3.368	1.08	0.017
52	0.12	38.57	15.48	54.18	1230	5.258	1.68	0.026
53	0.12	38.03	15.26	53.42	1230	5.333	1.71	0.027
53	0.19	38.18	15.37	53.74	1930	8.335	2.67	0.042
53	0.09	38.55	15.45	54.08	850	3.635	1.16	0.018
53	0.06	38.44	15.39	53.89	630	2.703	0.86	0.014
53	0.09	38.24	15.32	53.66	890	3.838	1.23	0.019
53	0.02	38.73	15.48	54.23	230	0.979	0.31	0.005
53	0.11	38.30	15.36	53.77	1100	4.736	1.52	0.024
53	0.14	38.60	15.50	54.24	1350	5.767	1.85	0.029
53	0.09	38.64	15.48	54.21	870	3.713	1.19	0.019
53	0.05	38.39	15.36	53.79	470	2.019	0.65	0.010
53	0.08	38.68	15.49	54.25	780	3.325	1.06	0.017
53	0.11	38.77	15.55	54.43	1100	4.678	1.50	0.023
54	0.14	38.00	15.26	53.41	1420	6.162	1.97	0.031
54	0.12	38.63	15.50	54.24	1210	5.166	1.65	0.026
54	0.09	38.17	15.29	53.55	850	3.672	1.17	0.018
54	0.11	38.25	15.34	53.71	1100	4.742	1.52	0.024
54	0.08	38.51	15.43	54.02	800	3.425	1.10	0.017
54	0.10	38.36	15.38	53.83	970	4.170	1.33	0.021
54	0.10	38.19	15.31	53.60	1040	4.491	1.44	0.022
54	0.11	38.22	15.33	53.66	1060	4.573	1.46	0.023
54	0.14	37.52	15.07	52.73	1420	6.241	2.00	0.031
54	0.08	38.26	15.33	53.67	780	3.361	1.08	0.017
54	0.12	38.35	15.39	53.87	1230	5.288	1.69	0.026
54	0.10	38.23	15.33	53.66	1020	4.400	1.41	0.022
54	0.08	38.35	15.36	53.79	780	3.354	1.07	0.017
55	0.13	38.36	15.40	53.89	1270	5.459	1.75	0.027
55	0.20	38.49	15.49	54.17	1960	8.398	2.69	0.042
55	0.11	38.63	15.49	54.23	1120	4.781	1.53	0.024
55	0.07	38.39	15.37	53.83	680	2.921	0.93	0.015
55	0.07	37.83	15.14	53.04	680	2.964	0.95	0.015
55	0.11	37.72	15.13	52.96	1060	4.633	1.48	0.023
55	0.12	38.20	15.32	53.63	1160	5.008	1.60	0.025
55	0.10	38.35	15.37	53.82	1020	4.386	1.40	0.022
55	0.13	38.80	15.57	54.50	1290	5.483	1.75	0.027
55	0.11	38.56	15.46	54.13	1060	4.533	1.45	0.023
55	0.17	37.51	15.08	52.76	1690	7.430	2.38	0.037
55	0.25	37.94	15.31	53.50	2470	10.734	3.43	0.054
56	0.18	37.93	15.25	53.36	1760	7.652	2.45	0.038
56	0.15	38.87	15.62	54.64	1520	6.448	2.06	0.032
56	0.07	38.81	15.54	54.41	700	2.974	0.95	0.015
56	0.09	38.60	15.47	54.17	930	3.973	1.27	0.020
56	0.15	39.02	15.67	54.84	1460	6.170	1.97	0.031
56	0.17	39.02	15.69	54.88	1670	7.057	2.26	0.035
56	0.13	38.81	15.58	54.52	1310	5.566	1.78	0.028
56	0.16	38.22	15.36	53.74	1590	6.859	2.19	0.034
56	0.11	38.58	15.47	54.16	1060	4.530	1.45	0.023
56	0.05	38.38	15.35	53.78	510	2.191	0.70	0.011
56	0.12	38.77	15.56	54.45	1210	5.146	1.65	0.026
56	0.10	39.11	15.68	54.89	1020	4.301	1.38	0.022
56	0.14	38.40	15.42	53.95	1380	5.926	1.90	0.030
56	0.13	38.75	15.55	54.43	1330	5.660	1.81	0.028
56	0.26	38.17	15.41	53.84	2600	11.232	3.59	0.056
57	0.19	38.76	15.60	54.55	1860	7.912	2.53	0.040
57	0.10	38.28	15.35	53.72	1020	4.394	1.41	0.022
57	0.09	38.68	15.50	54.27	870	3.709	1.19	0.019
57	0.13	36.29	14.57	50.98	1250	5.680	1.82	0.028
58	0.11	38.47	15.43	54.01	1100	4.715	1.51	0.024

58	0.05	38.83	15.53	54.40	470	1.996	0.64	0.010
58	0.07	38.99	15.61	54.67	700	2.960	0.95	0.015
58	0.09	38.93	15.60	54.61	850	3.600	1.15	0.018
58	0.08	37.91	15.19	53.18	830	3.610	1.16	0.018
58	0.17	37.70	15.16	53.03	1690	7.392	2.37	0.037
58	0.16	38.41	15.44	54.02	1630	6.997	2.24	0.035
59	0.16	37.35	15.02	52.53	1630	7.196	2.30	0.036
59	0.11	38.48	15.44	54.03	1140	4.885	1.56	0.024
59	0.07	38.29	15.33	53.68	660	2.843	0.91	0.014
59	0.10	38.28	15.34	53.72	970	4.179	1.34	0.021
59	0.09	38.61	15.47	54.18	930	3.972	1.27	0.020
60	0.10	38.59	15.47	54.17	1040	4.444	1.42	0.022
60	0.10	39.20	15.71	55.00	950	3.996	1.28	0.020
60	0.07	38.56	15.44	54.06	660	2.823	0.90	0.014
60	0.10	38.98	15.62	54.70	950	4.019	1.29	0.020
60	0.11	38.68	15.51	54.30	1100	4.690	1.50	0.023
61	0.14	38.01	15.26	53.41	1350	5.857	1.87	0.029
61	0.10	38.92	15.60	54.61	970	4.110	1.32	0.021
61	0.12	38.47	15.44	54.03	1230	5.273	1.69	0.026
61	0.06	38.13	15.26	53.45	610	2.638	0.84	0.013
61	0.03	38.67	15.45	54.14	250	1.066	0.34	0.005
61	0.08	39.00	15.62	54.69	760	3.214	1.03	0.016
61	0.15	36.82	14.80	51.77	1500	6.717	2.15	0.034
62	0.14	38.33	15.39	53.85	1370	5.894	1.89	0.029
62	0.14	37.88	15.21	53.23	1350	5.876	1.88	0.029
62	0.13	38.29	15.37	53.78	1270	5.470	1.75	0.027
62	0.08	38.71	15.51	54.29	820	3.493	1.12	0.017
62	0.10	37.67	15.10	52.87	1020	4.465	1.43	0.022
62	0.11	38.04	15.26	53.41	1060	4.594	1.47	0.023
63	0.12	37.75	15.15	53.02	1160	5.067	1.62	0.025
63	0.07	38.15	15.27	53.49	680	2.939	0.94	0.015
63	0.16	38.07	15.30	53.52	1570	6.801	2.18	0.034
63	0.12	38.06	15.27	53.45	1180	5.112	1.64	0.026
63	0.08	38.25	15.32	53.66	820	3.535	1.13	0.018
64	0.10	38.11	15.28	53.48	950	4.111	1.32	0.021
64	0.17	38.17	15.35	53.68	1670	7.215	2.31	0.036
64	0.11	37.99	15.24	53.35	1140	4.948	1.58	0.025
64	0.10	38.01	15.24	53.35	990	4.294	1.37	0.021
64	0.06	37.75	15.10	52.91	550	2.403	0.77	0.012
64	0.09	38.75	15.53	54.36	890	3.788	1.21	0.019
64	0.09	37.87	15.18	53.14	910	3.962	1.27	0.020
64	0.13	37.98	15.25	53.36	1290	5.600	1.79	0.028
64	0.10	37.83	15.16	53.09	950	4.141	1.33	0.021

**Expérience 3**

**T = 25,5 ± 0,3 °C**

**pH = 7,84 ± 0,04**

**Mg/Ca (solution) = 0,231 mol/mol**

**Temps = 93,58 heures**

**pois précipité : 630 mg ; calcite**

**$\Delta^{26}\text{Mg} = -2,12 \pm 0,27 \text{ ‰}$**

Grains	Mg	Ca	O	Total	Mg	Mg/Ca	erreur	D <sub>Mg</sub>
	Poids %				ppm	mmol/mol		
1	0.22	38.47	15.50	54.19	2180	9.34	2.71	0.042
2	0.29	37.84	15.30	53.43	2900	12.64	3.66	0.057
3	0.11	38.77	15.55	54.43	1120	4.76	1.38	0.022
4	0.15	38.70	15.55	54.40	1480	6.30	1.83	0.029
5	0.16	38.34	15.41	53.91	1600	6.88	2.00	0.031
6	0.08	38.93	15.60	54.61	840	3.56	1.03	0.016
7	0.14	38.85	15.60	54.60	1430	6.07	1.76	0.028
7	0.20	39.06	15.73	54.99	2020	8.53	2.47	0.039
7	0.17	38.48	15.48	54.13	1730	7.41	2.15	0.034
7	0.19	38.71	15.58	54.48	1880	8.01	2.32	0.036
8	0.16	38.85	15.61	54.62	1580	6.71	1.94	0.030
8	0.19	38.52	15.50	54.21	1850	7.92	2.30	0.036
8	0.22	38.25	15.42	53.89	2210	9.53	2.76	0.043
8	0.20	38.09	15.33	53.62	1960	8.49	2.46	0.039
8	0.17	38.21	15.37	53.75	1710	7.38	2.14	0.034
8	0.17	38.99	15.68	54.85	1720	7.27	2.11	0.033
8	0.14	38.25	15.36	53.75	1400	6.03	1.75	0.027
8	0.16	37.99	15.27	53.42	1610	6.99	2.03	0.032
9	0.19	38.27	15.41	53.87	1930	8.31	2.41	0.038
9	0.24	38.43	15.50	54.16	2380	10.21	2.96	0.046
9	0.25	38.62	15.59	54.46	2530	10.80	3.13	0.049
9	0.20	38.46	15.48	54.14	1960	8.40	2.44	0.038
9	0.14	38.68	15.53	54.35	1400	5.97	1.73	0.027
9	0.17	38.41	15.44	54.01	1660	7.13	2.07	0.032
10	0.18	38.50	15.49	54.17	1810	7.75	2.25	0.035
10	0.17	38.10	15.32	53.60	1700	7.36	2.13	0.033
10	0.17	38.62	15.53	54.32	1710	7.30	2.12	0.033
10	0.19	38.64	15.55	54.37	1850	7.89	2.29	0.036
10	0.17	38.85	15.62	54.64	1680	7.13	2.07	0.032
10	0.17	38.71	15.57	54.45	1710	7.28	2.11	0.033
10	0.15	38.81	15.59	54.55	1470	6.24	1.81	0.028
10	0.13	39.28	15.76	55.16	1260	5.29	1.53	0.024
10	0.11	39.16	15.71	54.98	1140	4.80	1.39	0.022
10	0.17	38.24	15.38	53.79	1730	7.46	2.16	0.034
10	0.18	38.84	15.62	54.64	1790	7.60	2.20	0.035
10	0.26	39.02	15.75	55.03	2610	11.03	3.20	0.050
11	0.09	39.32	15.76	55.17	910	3.82	1.11	0.017
12	0.09	39.31	15.75	55.14	860	3.61	1.05	0.016
13	0.17	38.53	15.50	54.20	1720	7.36	2.13	0.033
14	0.17	38.27	15.39	53.82	1690	7.28	2.11	0.033
15	0.17	38.23	15.37	53.76	1680	7.25	2.10	0.033
16	0.19	38.59	15.53	54.31	1900	8.12	2.35	0.037
17	0.11	38.31	15.36	53.78	1050	4.52	1.31	0.021
18	0.13	38.86	15.60	54.58	1290	5.47	1.59	0.025
19	0.17	38.62	15.53	54.32	1710	7.30	2.12	0.033
20	0.13	38.41	15.42	53.95	1260	5.41	1.57	0.025
21	0.16	38.53	15.49	54.17	1590	6.80	1.97	0.031
22	0.17	38.51	15.48	54.16	1660	7.11	2.06	0.032
23	0.19	38.61	15.53	54.33	1850	7.90	2.29	0.036
24	0.14	38.88	15.62	54.64	1410	5.98	1.73	0.027
25	0.20	38.40	15.47	54.07	2040	8.76	2.54	0.040
26	0.20	38.73	15.60	54.53	2030	8.64	2.51	0.039
27	0.18	38.68	15.56	54.41	1750	7.46	2.16	0.034
28	0.18	38.40	15.45	54.03	1820	7.81	2.27	0.036
29	0.16	38.52	15.48	54.16	1590	6.81	1.97	0.031
30	0.20	38.36	15.44	54.00	1950	8.38	2.43	0.038

31	0.14	38.89	15.62	54.65	1420	6.02	1.75	0.027
32	0.15	38.79	15.58	54.52	1490	6.33	1.84	0.029
33	0.16	38.25	15.37	53.78	1550	6.68	1.94	0.030
34	0.13	38.32	15.39	53.85	1340	5.77	1.67	0.026
35	0.18	38.73	15.58	54.48	1790	7.62	2.21	0.035
36	0.21	38.43	15.48	54.11	2090	8.97	2.60	0.041
37	0.16	39.20	15.75	55.10	1570	6.60	1.92	0.030
38	0.17	38.85	15.62	54.64	1680	7.13	2.07	0.032
37	0.22	38.65	15.57	54.44	2220	9.47	2.75	0.043
37	0.15	38.58	15.50	54.22	1470	6.28	1.82	0.029
37	0.16	38.75	15.58	54.49	1600	6.81	1.97	0.031
37	0.18	38.28	15.40	53.86	1800	7.75	2.25	0.035
37	0.18	38.86	15.63	54.67	1770	7.51	2.18	0.034
37	0.15	38.49	15.46	54.10	1460	6.25	1.81	0.028
37	0.14	39.12	15.71	54.96	1350	5.69	1.65	0.026
37	0.12	38.67	15.52	54.31	1240	5.29	1.53	0.024
37	0.15	38.72	15.56	54.43	1540	6.56	1.90	0.030
37	0.20	38.79	15.62	54.61	2040	8.67	2.51	0.039
37	0.19	38.53	15.51	54.23	1910	8.17	2.37	0.037
37	0.18	38.29	15.40	53.87	1780	7.67	2.22	0.035
37	0.15	38.52	15.48	54.15	1530	6.55	1.90	0.030
37	0.17	38.30	15.40	53.86	1650	7.10	2.06	0.032
37	0.12	38.91	15.61	54.64	1200	5.09	1.47	0.023
37	0.11	39.39	15.80	55.30	1110	4.65	1.35	0.021
37	0.19	38.71	15.58	54.48	1910	8.14	2.36	0.037
38	0.20	38.47	15.49	54.16	1980	8.49	2.46	0.039
38	0.23	38.22	15.41	53.86	2290	9.88	2.86	0.045
38	0.15	38.99	15.66	54.80	1480	6.26	1.82	0.028
38	0.12	39.14	15.70	54.96	1210	5.10	1.48	0.023
38	0.13	38.90	15.61	54.63	1250	5.30	1.54	0.024
38	0.12	38.66	15.51	54.29	1180	5.03	1.46	0.023
38	0.16	38.54	15.49	54.20	1620	6.93	2.01	0.032
38	0.22	38.45	15.49	54.17	2180	9.35	2.71	0.042
38	0.27	37.65	15.21	53.13	2680	11.74	3.40	0.053
38	0.23	38.39	15.48	54.09	2290	9.84	2.85	0.045
38	0.18	38.27	15.39	53.84	1790	7.71	2.24	0.035
38	0.17	38.91	15.64	54.71	1650	6.99	2.03	0.032
38	0.18	37.97	15.28	53.43	1840	7.99	2.32	0.036
38	0.15	38.13	15.32	53.61	1540	6.66	1.93	0.030
38	0.13	38.37	15.41	53.91	1330	5.71	1.66	0.026
38	0.08	39.09	15.65	54.82	760	3.21	0.93	0.015
38	0.08	38.81	15.54	54.43	760	3.23	0.94	0.015
38	0.11	39.00	15.64	54.75	1080	4.57	1.32	0.021
38	0.13	38.93	15.62	54.68	1290	5.46	1.58	0.025
38	0.20	38.29	15.42	53.91	1960	8.44	2.45	0.038
38	0.25	37.98	15.33	53.55	2500	10.85	3.15	0.049
39	0.19	38.39	15.45	54.02	1870	8.03	2.33	0.037
40	0.15	38.69	15.54	54.38	1480	6.31	1.83	0.029
41	0.20	38.54	15.52	54.26	2000	8.56	2.48	0.039
42	0.18	38.34	15.43	53.95	1840	7.91	2.29	0.036
43	0.16	38.66	15.54	54.36	1610	6.87	1.99	0.031
44	0.11	39.09	15.68	54.88	1140	4.81	1.39	0.022
45	0.13	38.59	15.49	54.22	1340	5.73	1.66	0.026
46	0.09	39.07	15.66	54.82	890	3.76	1.09	0.017
47	0.14	38.84	15.60	54.59	1410	5.99	1.74	0.027
48	0.24	38.31	15.45	54.00	2380	10.24	2.97	0.047
49	0.18	38.50	15.49	54.17	1800	7.71	2.24	0.035
50	0.12	39.04	15.66	54.82	1160	4.90	1.42	0.022
51	0.16	39.08	15.71	54.96	1640	6.92	2.01	0.031
52	0.10	39.27	15.74	55.10	950	3.99	1.16	0.018
53	0.17	38.72	15.57	54.47	1720	7.32	2.12	0.033
54	0.17	38.51	15.48	54.16	1680	7.19	2.09	0.033
55	0.20	38.27	15.41	53.89	2040	8.79	2.55	0.040
56	0.15	39.07	15.69	54.90	1450	6.12	1.77	0.028
57	0.20	39.71	15.98	55.90	1990	8.26	2.40	0.038
58	0.11	41.12	16.49	57.71	1050	4.21	1.22	0.019

59	0.14	39.81	15.98	55.92	1350	5.59	1.62	0.025
60	0.11	40.84	16.38	57.33	1140	4.60	1.33	0.021
61	0.14	40.96	16.44	57.54	1350	5.43	1.58	0.025
62	0.13	40.74	16.35	57.22	1260	5.10	1.48	0.023
63	0.14	39.92	16.03	56.08	1400	5.78	1.68	0.026
64	0.12	40.23	16.14	56.49	1200	4.92	1.43	0.022
65	0.11	37.89	15.19	53.19	1080	4.70	1.36	0.021
65	0.13	37.86	15.20	53.19	1310	5.70	1.65	0.026
65	0.23	38.32	15.45	53.99	2300	9.90	2.87	0.045
65	0.20	37.78	15.21	53.20	2010	8.77	2.54	0.040
65	0.17	38.45	15.46	54.08	1730	7.42	2.15	0.034
65	0.16	37.59	15.11	52.86	1610	7.06	2.05	0.032
65	0.14	37.79	15.18	53.10	1400	6.11	1.77	0.028
65	0.13	37.90	15.22	53.25	1330	5.79	1.68	0.026
65	0.14	38.17	15.33	53.65	1420	6.13	1.78	0.028
65	0.18	38.12	15.34	53.64	1800	7.79	2.26	0.035
65	0.17	37.79	15.20	53.16	1710	7.46	2.16	0.034
66	0.26	37.31	15.07	52.64	2640	11.67	3.38	0.053
66	0.30	36.91	14.93	52.14	3000	13.40	3.89	0.061
66	0.16	37.86	15.22	53.23	1570	6.84	1.98	0.031
66	0.10	37.83	15.16	53.08	950	4.14	1.20	0.019
66	0.15	37.84	15.21	53.20	1540	6.71	1.95	0.031
66	0.13	37.70	15.13	52.96	1310	5.73	1.66	0.026
66	0.18	38.70	15.57	54.45	1800	7.67	2.22	0.035
66	0.04	38.10	15.24	53.38	420	1.82	0.53	0.008
66	0.06	37.99	15.21	53.26	630	2.73	0.79	0.012
66	0.17	37.97	15.27	53.40	1670	7.25	2.10	0.033
66	0.22	37.49	15.11	52.82	2180	9.59	2.78	0.044
67	0.17	37.16	14.95	52.28	1730	7.68	2.23	0.035
67	0.16	37.65	15.14	52.95	1610	7.05	2.04	0.032
67	0.10	37.69	15.11	52.89	950	4.16	1.21	0.019
67	0.17	37.36	15.03	52.56	1730	7.64	2.21	0.035
67	0.15	37.16	14.93	52.24	1480	6.57	1.90	0.030
67	0.19	37.76	15.20	53.16	1940	8.47	2.46	0.039
67	0.21	38.00	15.31	53.51	2110	9.16	2.66	0.042
68	0.21	38.03	15.32	53.56	2050	8.89	2.58	0.040
68	0.22	37.19	14.99	52.40	2180	9.66	2.80	0.044
69	0.10	37.49	15.03	52.62	950	4.18	1.21	0.019
69	0.12	38.41	15.41	53.94	1200	5.15	1.49	0.023
69	0.12	38.08	15.28	53.48	1180	5.11	1.48	0.023
69	0.18	38.18	15.36	53.71	1770	7.64	2.22	0.035
69	0.10	38.22	15.32	53.63	950	4.10	1.19	0.019
69	0.13	37.91	15.22	53.25	1290	5.61	1.63	0.026
69	0.18	37.72	15.18	53.07	1820	7.96	2.31	0.036
69	0.23	37.87	15.27	53.37	2320	10.10	2.93	0.046
69	0.19	37.60	15.14	52.93	1940	8.51	2.47	0.039
70	0.19	37.72	15.18	53.09	1880	8.22	2.38	0.037
70	0.14	38.28	15.37	53.80	1440	6.20	1.80	0.028
70	0.13	37.60	15.09	52.81	1250	5.48	1.59	0.025
70	0.18	37.56	15.11	52.86	1820	7.99	2.32	0.036
70	0.11	38.20	15.32	53.63	1140	4.92	1.43	0.022
70	0.17	36.75	14.78	51.70	1650	7.40	2.15	0.034
71	0.11	37.51	15.04	52.66	1060	4.66	1.35	0.021
71	0.08	38.02	15.23	53.33	820	3.56	1.03	0.016
71	0.16	37.71	15.16	53.03	1580	6.91	2.00	0.031
71	0.14	37.64	15.12	52.90	1420	6.22	1.80	0.028
71	0.17	37.78	15.20	53.15	1730	7.55	2.19	0.034
72	0.17	37.71	15.16	53.04	1670	7.30	2.12	0.033
72	0.13	38.77	15.56	54.45	1250	5.32	1.54	0.024
72	0.17	37.76	15.18	53.11	1650	7.20	2.09	0.033
72	0.16	37.87	15.22	53.25	1590	6.92	2.01	0.031
72	0.09	38.21	15.32	53.62	930	4.01	1.16	0.018
72	0.14	37.96	15.24	53.34	1400	6.08	1.76	0.028
72	0.18	37.84	15.22	53.24	1780	7.76	2.25	0.035
72	0.19	38.05	15.31	53.56	1880	8.15	2.36	0.037
72	0.23	38.61	15.56	54.40	2280	9.74	2.82	0.044



72	0.19	37.40	15.05	52.64	1880	8.29	2.40	0.038
72	0.17	37.69	15.16	53.02	1730	7.57	2.20	0.034
73	0.18	37.84	15.22	53.24	1780	7.76	2.25	0.035
73	0.27	37.56	15.17	53.00	2730	11.99	3.48	0.054
73	0.24	38.07	15.35	53.66	2350	10.18	2.95	0.046
73	0.19	37.45	15.07	52.71	1880	8.28	2.40	0.038
73	0.16	37.68	15.15	52.99	1630	7.13	2.07	0.032
73	0.16	38.03	15.28	53.46	1570	6.81	1.97	0.031
74	0.18	36.94	14.86	51.98	1780	7.94	2.30	0.036
74	0.19	37.32	15.02	52.53	1920	8.48	2.46	0.039
74	0.15	37.71	15.15	53.01	1480	6.47	1.88	0.029
74	0.16	37.56	15.09	52.81	1560	6.85	1.99	0.031
74	0.21	37.87	15.26	53.34	2110	9.19	2.66	0.042
74	0.18	37.97	15.28	53.43	1800	7.82	2.27	0.036
75	0.21	37.77	15.21	53.18	2050	8.95	2.60	0.041
75	0.15	38.00	15.27	53.42	1540	6.68	1.94	0.030
75	0.19	37.43	15.07	52.69	1900	8.37	2.43	0.038
75	0.18	38.14	15.34	53.67	1800	7.78	2.26	0.035
75	0.09	38.55	15.44	54.08	850	3.64	1.05	0.017
75	0.16	38.07	15.30	53.54	1630	7.06	2.05	0.032
75	0.17	37.97	15.27	53.41	1730	7.51	2.18	0.034
75	0.24	38.19	15.40	53.83	2410	10.41	3.02	0.047
75	0.24	37.97	15.32	53.53	2430	10.55	3.06	0.048
75	0.26	38.18	15.41	53.85	2600	11.23	3.26	0.051
75	0.28	37.54	15.17	53.00	2830	12.43	3.60	0.056
75	0.25	37.92	15.30	53.47	2450	10.65	3.09	0.048
75	0.24	36.83	14.86	51.93	2370	10.61	3.08	0.048
76	0.19	38.30	15.41	53.90	1860	8.01	2.32	0.036
76	0.12	38.08	15.28	53.49	1230	5.33	1.54	0.024
76	0.15	38.24	15.36	53.75	1520	6.55	1.90	0.030
76	0.11	39.01	15.64	54.76	1120	4.73	1.37	0.022
76	0.10	38.72	15.52	54.33	950	4.05	1.17	0.018
76	0.22	38.09	15.35	53.66	2200	9.52	2.76	0.043
77	0.18	38.03	15.30	53.51	1780	7.72	2.24	0.035
77	0.13	38.72	15.54	54.39	1310	5.58	1.62	0.025
77	0.10	38.94	15.61	54.65	1020	4.32	1.25	0.020
77	0.09	39.29	15.74	55.11	850	3.57	1.03	0.016
77	0.17	37.78	15.19	53.15	1690	7.38	2.14	0.034
77	0.23	37.73	15.21	53.17	2260	9.88	2.86	0.045
77	0.20	37.41	15.06	52.67	2010	8.86	2.57	0.040
77	0.18	37.98	15.28	53.43	1780	7.73	2.24	0.035
77	0.21	37.60	15.15	52.96	2130	9.34	2.71	0.042
78	0.31	37.21	15.05	52.57	3060	13.56	3.93	0.062
78	0.21	37.87	15.25	53.32	2050	8.93	2.59	0.041
78	0.17	37.60	15.12	52.88	1650	7.24	2.10	0.033
78	0.19	37.86	15.24	53.28	1920	8.36	2.43	0.038
78	0.16	38.59	15.51	54.25	1580	6.75	1.96	0.031
78	0.12	37.78	15.16	53.06	1180	5.15	1.49	0.023
78	0.17	37.76	15.18	53.10	1650	7.21	2.09	0.033
78	0.20	37.99	15.30	53.48	1990	8.64	2.50	0.039
78	0.29	37.61	15.20	53.10	2910	12.76	3.70	0.058
78	0.15	37.84	15.20	53.19	1460	6.36	1.84	0.029
78	0.16	37.51	15.08	52.75	1630	7.17	2.08	0.033
78	0.10	37.37	14.98	52.45	950	4.19	1.22	0.019
78	0.14	37.90	15.22	53.26	1370	5.96	1.73	0.027
78	0.13	37.01	14.86	51.99	1250	5.57	1.62	0.025
78	0.18	37.57	15.12	52.87	1800	7.90	2.29	0.036
78	0.25	37.54	15.15	52.95	2530	11.11	3.22	0.051
79	0.13	37.76	15.16	53.04	1290	5.63	1.63	0.026
79	0.09	38.00	15.22	53.30	850	3.69	1.07	0.017
79	0.10	38.20	15.32	53.62	1040	4.49	1.30	0.020
79	0.13	38.37	15.41	53.91	1330	5.71	1.66	0.026
79	0.22	37.55	15.14	52.91	2240	9.84	2.85	0.045
80	0.19	38.23	15.38	53.80	1860	8.02	2.33	0.036
80	0.16	37.47	15.07	52.70	1630	7.17	2.08	0.033
80	0.10	37.96	15.22	53.29	1040	4.52	1.31	0.021

80	0.12	38.35	15.39	53.86	1200	5.16	1.50	0.023
80	0.20	38.28	15.41	53.88	1970	8.49	2.46	0.039
81	0.24	37.34	15.06	52.64	2370	10.47	3.04	0.048
81	0.15	37.71	15.15	53.01	1460	6.38	1.85	0.029
81	0.14	37.70	15.14	52.98	1400	6.12	1.78	0.028
81	0.11	38.00	15.24	53.34	1060	4.60	1.33	0.021
81	0.10	37.86	15.18	53.14	1010	4.40	1.28	0.020
81	0.21	38.13	15.36	53.69	2050	8.86	2.57	0.040
81	0.20	37.96	15.29	53.45	2030	8.82	2.56	0.040
82	0.21	38.00	15.31	53.52	2110	9.16	2.66	0.042
82	0.17	38.20	15.36	53.74	1730	7.47	2.17	0.034
82	0.19	37.58	15.13	52.90	1900	8.34	2.42	0.038
82	0.20	37.86	15.25	53.31	2010	8.75	2.54	0.040
82	0.17	38.04	15.30	53.51	1710	7.41	2.15	0.034
82	0.25	37.85	15.27	53.38	2520	10.98	3.18	0.050
82	0.23	38.00	15.32	53.54	2280	9.89	2.87	0.045
82	0.28	37.60	15.20	53.08	2810	12.32	3.57	0.056
82	0.26	37.96	15.33	53.55	2640	11.47	3.33	0.052
83	0.20	37.87	15.25	53.31	1970	8.58	2.49	0.039
83	0.12	38.35	15.39	53.86	1210	5.20	1.51	0.024
83	0.13	38.35	15.40	53.88	1310	5.63	1.63	0.026
83	0.22	38.44	15.49	54.15	2180	9.35	2.71	0.042
83	0.12	37.88	15.20	53.20	1230	5.35	1.55	0.024
83	0.17	38.40	15.44	54.00	1670	7.17	2.08	0.033
83	0.15	37.87	15.21	53.23	1500	6.53	1.89	0.030
84	0.19	37.57	15.12	52.88	1860	8.16	2.37	0.037
84	0.15	38.35	15.41	53.92	1540	6.62	1.92	0.030
84	0.17	38.02	15.29	53.48	1690	7.33	2.13	0.033
84	0.11	38.43	15.41	53.95	1140	4.89	1.42	0.022
84	0.11	38.18	15.31	53.60	1120	4.84	1.40	0.022
84	0.14	38.44	15.44	54.01	1370	5.88	1.70	0.027
85	0.14	37.79	15.17	53.09	1350	5.89	1.71	0.027
85	0.18	37.93	15.26	53.36	1780	7.74	2.24	0.035
85	0.09	37.86	15.17	53.12	890	3.88	1.12	0.018
85	0.09	38.04	15.24	53.37	870	3.77	1.09	0.017
85	0.08	38.51	15.43	54.01	800	3.43	0.99	0.016
85	0.09	38.07	15.25	53.41	890	3.86	1.12	0.018
85	0.12	38.31	15.37	53.80	1160	4.99	1.45	0.023
85	0.21	37.54	15.12	52.87	2070	9.09	2.64	0.041
85	0.14	37.73	15.15	53.01	1370	5.99	1.74	0.027
85	0.10	37.63	15.08	52.80	950	4.16	1.21	0.019
85	0.04	37.96	15.18	53.18	380	1.65	0.48	0.008
85	0.12	37.95	15.23	53.31	1230	5.34	1.55	0.024
85	0.14	38.16	15.32	53.62	1420	6.14	1.78	0.028
86	0.16	38.11	15.32	53.58	1610	6.97	2.02	0.032
86	0.04	38.35	15.33	53.72	360	1.55	0.45	0.007
86	0.16	37.67	15.14	52.97	1570	6.87	1.99	0.031
86	0.20	38.13	15.35	53.68	1970	8.52	2.47	0.039
86	0.13	38.09	15.29	53.51	1310	5.67	1.64	0.026
86	0.13	38.44	15.43	54.01	1310	5.62	1.63	0.026
86	0.12	38.32	15.38	53.82	1210	5.21	1.51	0.024
86	0.11	38.55	15.46	54.12	1120	4.79	1.39	0.022
86	0.11	37.75	15.14	52.99	1060	4.63	1.34	0.021
87	0.18	38.39	15.44	54.01	1780	7.64	2.22	0.035
87	0.06	38.75	15.51	54.32	610	2.60	0.75	0.012
87	0.17	38.30	15.40	53.86	1650	7.10	2.06	0.032
87	0.17	38.30	15.40	53.87	1710	7.36	2.13	0.033
87	0.18	38.35	15.43	53.96	1840	7.91	2.29	0.036
87	0.21	37.49	15.10	52.80	2070	9.10	2.64	0.041
87	0.24	37.49	15.12	52.85	2390	10.51	3.05	0.048
87	0.29	37.07	14.98	52.33	2850	12.68	3.68	0.058
88	0.25	36.16	14.60	51.00	2450	11.17	3.24	0.051
88	0.13	38.15	15.31	53.58	1250	5.40	1.57	0.025
88	0.18	38.09	15.32	53.59	1750	7.58	2.20	0.034
88	0.13	37.69	15.13	52.96	1330	5.82	1.69	0.026
88	0.16	37.51	15.08	52.75	1580	6.94	2.01	0.032

88	0.20	36.95	14.88	52.03	1990	8.88	2.58	0.040
88	0.15	38.13	15.32	53.61	1540	6.66	1.93	0.030
88	0.16	37.77	15.19	53.12	1630	7.12	2.06	0.032
88	0.13	38.34	15.39	53.85	1250	5.38	1.56	0.024
88	0.15	37.83	15.20	53.17	1460	6.36	1.85	0.029
88	0.13	37.81	15.17	53.11	1250	5.45	1.58	0.025
88	0.16	38.14	15.33	53.63	1590	6.87	1.99	0.031
89	0.21	37.72	15.19	53.12	2070	9.05	2.62	0.041
89	0.18	38.24	15.38	53.80	1800	7.76	2.25	0.035
89	0.22	38.09	15.35	53.65	2180	9.44	2.74	0.043
89	0.12	37.83	15.18	53.14	1210	5.27	1.53	0.024
89	0.20	37.96	15.29	53.45	1990	8.64	2.51	0.039
89	0.12	38.13	15.30	53.54	1160	5.02	1.45	0.023
89	0.10	38.27	15.34	53.71	1040	4.48	1.30	0.020
89	0.11	38.14	15.30	53.55	1140	4.93	1.43	0.022
89	0.15	37.91	15.24	53.30	1540	6.70	1.94	0.030
89	0.21	37.33	15.04	52.57	2050	9.05	2.63	0.041
89	0.22	37.93	15.29	53.45	2240	9.74	2.82	0.044
89	0.14	37.83	15.19	53.16	1400	6.10	1.77	0.028
89	0.17	37.93	15.25	53.35	1650	7.17	2.08	0.033
90	0.20	37.15	14.96	52.30	1990	8.83	2.56	0.040
90	0.22	38.01	15.32	53.55	2220	9.63	2.79	0.044
90	0.21	37.35	15.05	52.61	2070	9.14	2.65	0.042
90	0.10	37.42	15.00	52.52	970	4.27	1.24	0.019
90	0.11	37.83	15.17	53.12	1100	4.79	1.39	0.022
90	0.14	37.93	15.23	53.30	1370	5.96	1.73	0.027
90	0.13	37.98	15.25	53.36	1270	5.51	1.60	0.025
90	0.15	37.56	15.09	52.80	1500	6.59	1.91	0.030
90	0.14	37.53	15.07	52.74	1400	6.15	1.78	0.028
90	0.16	37.73	15.17	53.06	1610	7.04	2.04	0.032
90	0.24	37.94	15.30	53.47	2370	10.30	2.99	0.047
91	0.15	37.75	15.17	53.08	1540	6.73	1.95	0.031
91	0.15	37.91	15.24	53.30	1520	6.61	1.92	0.030
91	0.10	38.19	15.31	53.60	990	4.27	1.24	0.019
91	0.11	38.76	15.55	54.41	1120	4.76	1.38	0.022
91	0.10	37.82	15.16	53.08	950	4.14	1.20	0.019
91	0.04	38.14	15.25	53.43	400	1.73	0.50	0.008
91	0.19	37.45	15.07	52.71	1880	8.28	2.40	0.038
91	0.25	37.17	15.01	52.43	2540	11.27	3.27	0.051
91	0.28	37.03	14.97	52.29	2830	12.60	3.65	0.057

Expérience 4							
T = 24,5 ± 0,2 °C							
pH = 8,03 ± 0,03							
Mg/Ca (solution) = 0,467 mol/mol							
Temps = 93,70 heures							
poids précipité : 779 mg ; calcite, aragonite, magnésite							
$\Delta^{26}\text{Mg} = -2,16 \pm 0,19 \text{ ‰}$							

Grains	Mg	Ca	O	Total	Mg	Mg/Ca	erreur	D <sub>Mg</sub>
	Poids %			ppm	mmol/mol			
1	0.32	38.20	15.46	53.98	3170	13.68	2.05	0.032
2	0.35	38.55	15.62	54.51	3480	14.89	2.23	0.035
3	0.69	37.50	15.42	53.60	6860	30.17	4.53	0.070
4	0.66	37.18	15.28	53.12	6590	29.22	4.38	0.068
5	0.42	37.87	15.39	53.68	4150	18.07	2.71	0.042
6	0.54	37.90	15.49	53.92	5380	23.41	3.51	0.054
7	0.40	38.12	15.48	54.00	4030	17.43	2.62	0.041
8	0.41	37.74	15.33	53.48	4060	17.74	2.66	0.041
9	0.31	38.91	15.74	54.97	3120	13.22	1.98	0.031
9	0.37	38.44	15.59	54.40	3660	15.70	2.35	0.037
9	0.42	38.19	15.52	54.13	4220	18.22	2.73	0.042
9	0.44	38.33	15.60	54.37	4440	19.10	2.86	0.044
9	0.50	37.94	15.47	53.91	4990	21.69	3.25	0.050
9	0.49	37.64	15.35	53.48	4920	21.56	3.23	0.050
9	0.34	38.09	15.43	53.87	3440	14.89	2.23	0.035
9	0.32	38.48	15.57	54.36	3190	13.67	2.05	0.032
9	0.34	38.13	15.45	53.92	3400	14.70	2.21	0.034
9	0.34	38.88	15.75	54.96	3400	14.42	2.16	0.034
10	0.45	36.63	14.91	51.99	4450	20.03	3.01	0.047
11	0.66	36.59	15.04	52.29	6580	29.65	4.45	0.069
12	0.45	38.27	15.57	54.29	4490	19.35	2.90	0.045
13	0.45	37.95	15.44	53.84	4470	19.42	2.91	0.045
14	0.46	37.93	15.44	53.83	4590	19.95	2.99	0.046
15	0.42	37.89	15.40	53.72	4220	18.36	2.75	0.043
16	0.36	37.84	15.34	53.54	3610	15.73	2.36	0.037
17	0.50	38.10	15.54	54.13	4950	21.42	3.21	0.050
18	0.37	38.02	15.42	53.81	3660	15.87	2.38	0.037
19	0.60	37.32	15.29	53.21	5980	26.42	3.96	0.061
20	0.45	37.75	15.37	53.57	4510	19.70	2.96	0.046
20	0.55	37.94	15.51	53.99	5480	23.82	3.57	0.055
20	0.49	38.35	15.63	54.47	4870	20.94	3.14	0.049
20	0.44	38.18	15.53	54.15	4360	18.83	2.82	0.044
20	0.43	37.83	15.39	53.65	4330	18.87	2.83	0.044
20	0.44	38.05	15.48	53.98	4430	19.20	2.88	0.045
20	0.42	37.95	15.42	53.78	4160	18.08	2.71	0.042
20	0.40	38.03	15.44	53.87	3980	17.26	2.59	0.040
20	0.45	38.32	15.59	54.35	4450	19.15	2.87	0.045
20	0.51	38.13	15.56	54.20	5120	22.14	3.32	0.051
21	0.50	38.20	15.58	54.27	4950	21.37	3.20	0.050
22	0.30	38.40	15.53	54.23	2980	12.80	1.92	0.030
23	0.49	38.15	15.55	54.18	4890	21.14	3.17	0.049
24	0.36	38.60	15.64	54.60	3570	15.25	2.29	0.035
25	0.38	38.35	15.56	54.28	3810	16.38	2.46	0.038
25	0.30	39.37	15.91	55.57	2960	12.40	1.86	0.029
26	0.58	37.83	15.48	53.89	5750	25.06	3.76	0.058
27	0.45	37.97	15.45	53.87	4500	19.54	2.93	0.045
28	0.32	38.49	15.57	54.38	3150	13.49	2.02	0.031
29	0.43	36.00	14.65	51.07	4270	19.56	2.93	0.045
30	0.45	38.22	15.55	54.21	4450	19.20	2.88	0.045
31	0.47	37.94	15.46	53.88	4740	20.60	3.09	0.048
32	0.74	37.22	15.34	53.30	7380	32.70	4.90	0.076
32	0.37	37.98	15.40	53.75	3680	15.98	2.40	0.037
32	0.60	37.92	15.53	54.04	5960	25.92	3.89	0.060
33	0.31	38.76	15.68	54.75	3080	13.10	1.97	0.030
34	0.47	37.99	15.48	53.93	4720	20.49	3.07	0.048
35	0.47	37.83	15.41	53.71	4690	20.44	3.07	0.048

36	0.34	38.75	15.69	54.77	3390	14.43	2.16	0.034
37	0.58	37.69	15.43	53.71	5820	25.46	3.82	0.059
38	0.35	38.09	15.43	53.86	3460	14.98	2.25	0.035
39	0.30	38.59	15.60	54.49	2970	12.69	1.90	0.030
40	0.48	40.96	16.67	58.12	4840	19.48	2.92	0.045
41	0.81	39.39	16.26	56.46	8080	33.82	5.07	0.079
42	0.58	40.55	16.57	57.70	5840	23.75	3.56	0.055
43	0.77	38.47	15.87	55.11	7690	32.96	4.94	0.077
44	0.58	40.15	16.41	57.14	5800	23.82	3.57	0.055
45	0.72	39.81	16.37	56.90	7240	29.99	4.50	0.070
46	0.31	40.52	16.38	57.22	3120	12.70	1.90	0.030
47	0.23	39.87	16.07	56.17	2340	9.68	1.45	0.023
49	0.23	39.99	16.12	56.34	2300	9.48	1.42	0.022
50	0.56	37.85	15.48	53.88	5580	24.31	3.65	0.057
50	0.46	37.46	15.25	53.17	4560	20.07	3.01	0.047
50	0.29	37.38	15.11	52.77	2880	12.71	1.91	0.030
50	0.20	38.10	15.34	53.64	2010	8.70	1.30	0.020
50	0.19	37.89	15.25	53.33	1860	8.09	1.21	0.019
50	0.23	38.39	15.48	54.10	2330	10.01	1.50	0.023
50	0.30	38.48	15.56	54.34	2960	12.68	1.90	0.029
50	0.48	38.22	15.58	54.28	4820	20.79	3.12	0.048
50	0.40	37.60	15.27	53.28	3990	17.50	2.62	0.041
51	0.29	38.13	15.41	53.84	2940	12.71	1.91	0.030
51	0.26	37.94	15.31	53.51	2560	11.13	1.67	0.026
51	0.29	37.62	15.21	53.11	2850	12.49	1.87	0.029
51	0.25	37.52	15.14	52.92	2520	11.07	1.66	0.026
51	0.36	37.80	15.33	53.49	3610	15.75	2.36	0.037
51	0.30	37.90	15.33	53.53	3000	13.05	1.96	0.030
51	0.40	37.53	15.24	53.17	3990	17.53	2.63	0.041
51	0.62	37.48	15.37	53.46	6180	27.19	4.08	0.063
51	0.78	37.06	15.30	53.14	7760	34.53	5.18	0.080
51	0.68	37.07	15.25	53.00	6830	30.38	4.56	0.071
52	0.39	36.98	15.02	52.38	3890	17.35	2.60	0.040
52	0.63	37.16	15.25	53.04	6330	28.09	4.21	0.065
52	0.24	37.56	15.15	52.95	2410	10.58	1.59	0.025
52	0.39	37.03	15.04	52.45	3880	17.28	2.59	0.040
52	0.37	38.15	15.47	53.98	3690	15.95	2.39	0.037
52	0.53	36.43	14.89	51.85	5250	23.76	3.56	0.055
53	0.64	37.55	15.41	53.60	6410	28.15	4.22	0.065
53	0.40	37.87	15.38	53.65	3990	17.37	2.61	0.040
53	0.39	38.21	15.51	54.11	3920	16.92	2.54	0.039
53	0.69	36.89	15.18	52.75	6880	30.75	4.61	0.072
53	0.64	35.23	14.48	50.35	6410	30.01	4.50	0.070
53	0.31	38.31	15.49	54.10	3060	13.17	1.98	0.031
53	0.43	38.22	15.54	54.18	4290	18.51	2.78	0.043
53	0.76	36.84	15.20	52.79	7550	33.80	5.07	0.079
53	0.55	37.79	15.44	53.78	5450	23.78	3.57	0.055
53	0.47	37.36	15.22	53.04	4660	20.57	3.09	0.048
54	0.34	37.14	15.05	52.53	3440	15.27	2.29	0.036
54	0.36	36.90	14.97	52.22	3610	16.13	2.42	0.038
54	0.32	37.64	15.23	53.19	3170	13.89	2.08	0.032
54	0.29	38.32	15.49	54.11	2940	12.65	1.90	0.029
54	0.45	38.91	15.83	55.18	4460	18.90	2.84	0.044
54	0.52	37.21	15.19	52.92	5150	22.82	3.42	0.053
55	0.34	38.28	15.50	54.12	3380	14.56	2.18	0.034
55	0.24	38.35	15.47	54.05	2370	10.19	1.53	0.024
55	0.33	38.52	15.59	54.44	3290	14.09	2.11	0.033
55	0.28	38.03	15.36	53.66	2750	11.92	1.79	0.028
55	0.61	37.35	15.31	53.26	6080	26.84	4.03	0.062
56	0.73	36.46	15.04	52.23	7340	33.20	4.98	0.077
56	0.50	36.95	15.08	52.52	4960	22.13	3.32	0.051
56	0.47	37.40	15.24	53.11	4670	20.59	3.09	0.048
56	0.48	37.11	15.13	52.72	4840	21.51	3.23	0.050
56	0.52	36.97	15.10	52.58	5150	22.97	3.45	0.053
56	0.46	37.41	15.24	53.11	4600	20.27	3.04	0.047
56	0.39	37.51	15.23	53.12	3860	16.97	2.55	0.039

56	0.44	36.87	15.00	52.31	4370	19.55	2.93	0.045
56	0.34	37.16	15.06	52.56	3420	15.18	2.28	0.035
56	0.45	37.43	15.24	53.13	4540	20.00	3.00	0.047
57	0.40	36.71	14.92	52.04	4040	18.15	2.72	0.042
57	0.36	37.32	15.14	52.82	3640	16.08	2.41	0.037
57	0.25	37.27	15.05	52.57	2540	11.24	1.69	0.026
57	0.31	37.20	15.05	52.56	3110	13.79	2.07	0.032
57	0.39	37.51	15.23	53.12	3870	17.01	2.55	0.040
57	0.40	37.41	15.20	53.01	4030	17.76	2.66	0.041
58	0.41	37.46	15.23	53.10	4140	18.23	2.73	0.042
58	0.40	37.61	15.28	53.29	3990	17.49	2.62	0.041
58	0.36	37.82	15.34	53.53	3630	15.83	2.37	0.037
58	0.36	37.24	15.10	52.70	3590	15.90	2.38	0.037
58	0.29	38.15	15.42	53.87	2920	12.62	1.89	0.029
59	0.44	36.80	14.98	52.22	4390	19.67	2.95	0.046
59	0.39	37.36	15.17	52.92	3930	17.35	2.60	0.040
59	0.29	37.71	15.25	53.25	2920	12.77	1.92	0.030
59	0.43	37.36	15.20	52.98	4330	19.11	2.87	0.044
59	0.50	36.93	15.07	52.50	4990	22.28	3.34	0.052
59	0.46	37.14	15.13	52.74	4630	20.56	3.08	0.048
60	0.45	35.10	14.31	49.86	4500	21.14	3.17	0.049
60	0.44	37.81	15.38	53.64	4420	19.28	2.89	0.045
60	0.48	37.02	15.10	52.60	4820	21.47	3.22	0.050
60	0.39	37.62	15.28	53.29	3910	17.14	2.57	0.040
60	0.43	37.92	15.42	53.76	4250	18.48	2.77	0.043
61	0.52	37.88	15.46	53.86	5170	22.50	3.38	0.052
61	0.38	37.80	15.34	53.52	3780	16.49	2.47	0.038
61	0.35	37.95	15.38	53.67	3460	15.03	2.26	0.035
61	0.33	38.10	15.43	53.86	3330	14.41	2.16	0.034
61	0.37	37.54	15.23	53.14	3650	16.03	2.40	0.037
61	0.38	37.24	15.12	52.73	3820	16.92	2.54	0.039
61	0.25	37.55	15.15	52.94	2470	10.85	1.63	0.025
61	0.20	38.40	15.46	54.06	2010	8.63	1.29	0.020
61	0.32	37.46	15.17	52.95	3210	14.13	2.12	0.033
61	0.63	36.63	15.04	52.29	6290	28.32	4.25	0.066
62	0.34	36.64	14.85	51.82	3400	15.30	2.30	0.036
62	0.39	37.17	15.10	52.66	3900	17.30	2.60	0.040
62	0.49	36.73	14.99	52.21	4920	22.09	3.31	0.051
62	0.41	36.87	14.99	52.27	4140	18.52	2.78	0.043
62	0.28	37.25	15.05	52.57	2750	12.17	1.83	0.028
62	0.36	37.97	15.39	53.72	3550	15.42	2.31	0.036
62	0.49	37.85	15.43	53.77	4920	21.43	3.22	0.050
63	0.54	37.24	15.22	52.99	5360	23.73	3.56	0.055
63	0.43	36.98	15.04	52.45	4260	19.00	2.85	0.044
63	0.46	37.19	15.15	52.79	4580	20.31	3.05	0.047
63	0.38	37.59	15.26	53.23	3840	16.84	2.53	0.039
63	0.36	37.66	15.27	53.28	3570	15.63	2.34	0.036
63	0.19	37.98	15.28	53.45	1900	8.25	1.24	0.019
63	0.33	37.40	15.15	52.88	3340	14.73	2.21	0.034
63	0.36	37.72	15.29	53.37	3610	15.78	2.37	0.037
63	0.45	37.62	15.31	53.39	4500	19.72	2.96	0.046
63	0.54	37.23	15.22	52.98	5380	23.83	3.57	0.055
63	0.43	36.91	15.01	52.35	4250	18.99	2.85	0.044
63	0.48	37.67	15.35	53.50	4820	21.10	3.17	0.049
64	0.73	35.38	14.60	50.71	7300	34.03	5.10	0.079
64	0.68	36.25	14.92	51.85	6800	30.93	4.64	0.072
64	0.68	36.20	14.90	51.79	6840	31.16	4.67	0.072
64	0.44	36.72	14.95	52.11	4390	19.71	2.96	0.046
64	0.68	37.13	15.27	53.09	6840	30.37	4.56	0.071
64	0.64	36.24	14.89	51.77	6400	29.12	4.37	0.068
64	0.70	36.39	14.99	52.08	6990	31.67	4.75	0.074
64	0.71	36.77	15.14	52.61	7050	31.62	4.74	0.074
64	0.70	36.45	15.01	52.17	7030	31.80	4.77	0.074
65	0.74	36.67	15.13	52.54	7390	33.23	4.98	0.077
65	0.45	38.09	15.50	54.04	4500	19.48	2.92	0.045
65	0.44	37.77	15.36	53.57	4370	19.08	2.86	0.044

65	0.35	37.82	15.33	53.50	3490	15.22	2.28	0.035
65	0.18	38.23	15.38	53.79	1820	7.85	1.18	0.018
65	0.25	38.38	15.49	54.12	2540	10.91	1.64	0.025
65	0.45	36.71	14.95	52.12	4540	20.39	3.06	0.047
65	0.43	36.81	14.97	52.21	4250	19.04	2.86	0.044
65	0.45	37.64	15.32	53.41	4500	19.71	2.96	0.046
65	0.64	37.07	15.21	52.92	6360	28.29	4.24	0.066
65	0.68	36.72	15.11	52.51	6800	30.53	4.58	0.071
66	0.66	36.69	15.08	52.43	6570	29.53	4.43	0.069
66	0.48	37.53	15.30	53.31	4800	21.09	3.16	0.049
66	0.50	37.96	15.48	53.95	5010	21.76	3.26	0.051
66	0.30	37.70	15.25	53.25	3040	13.30	1.99	0.031
66	0.26	38.52	15.55	54.33	2640	11.30	1.70	0.026
66	0.30	38.19	15.44	53.94	3040	13.13	1.97	0.031
66	0.60	36.96	15.15	52.71	6040	26.95	4.04	0.063
67	0.54	37.82	15.46	53.82	5430	23.67	3.55	0.055
67	0.47	37.78	15.39	53.63	4670	20.38	3.06	0.047
67	0.35	37.72	15.28	53.35	3490	15.26	2.29	0.035
67	0.39	37.89	15.38	53.66	3890	16.93	2.54	0.039
67	0.42	37.07	15.08	52.57	4200	18.68	2.80	0.043
67	0.41	37.41	15.20	53.02	4120	18.16	2.72	0.042
67	0.53	36.88	15.07	52.48	5280	23.61	3.54	0.055
67	0.59	36.89	15.11	52.59	5890	26.33	3.95	0.061
67	0.60	36.61	15.01	52.22	5950	26.80	4.02	0.062
67	0.70	36.08	14.86	51.64	6960	31.81	4.77	0.074
67	0.71	36.68	15.11	52.50	7050	31.69	4.75	0.074
68	0.56	37.91	15.50	53.97	5620	24.45	3.67	0.057
68	0.34	38.06	15.42	53.81	3380	14.64	2.20	0.034
68	0.34	37.59	15.23	53.16	3440	15.09	2.26	0.035
68	0.38	37.99	15.41	53.78	3800	16.50	2.47	0.038
68	0.24	38.08	15.36	53.68	2370	10.26	1.54	0.024
68	0.33	37.60	15.22	53.15	3270	14.34	2.15	0.033
68	0.32	37.58	15.21	53.12	3230	14.17	2.13	0.033
68	0.44	37.81	15.38	53.64	4410	19.23	2.88	0.045
68	0.42	38.23	15.54	54.19	4240	18.29	2.74	0.043
69	0.51	37.22	15.19	52.92	5070	22.46	3.37	0.052
69	0.36	38.15	15.47	53.98	3610	15.60	2.34	0.036
69	0.23	37.64	15.18	53.04	2300	10.08	1.51	0.023
69	0.27	37.61	15.19	53.07	2680	11.75	1.76	0.027
69	0.40	36.80	14.95	52.14	3970	17.79	2.67	0.041
69	0.40	37.30	15.15	52.86	4030	17.82	2.67	0.041
69	0.49	36.50	14.89	51.89	4920	22.23	3.33	0.052
70	0.49	37.22	15.18	52.88	4850	21.49	3.22	0.050
70	0.49	37.28	15.20	52.98	4880	21.58	3.24	0.050
70	0.42	36.99	15.04	52.46	4240	18.90	2.84	0.044
70	0.42	37.42	15.21	53.05	4160	18.33	2.75	0.043
70	0.41	37.44	15.21	53.06	4050	17.84	2.68	0.041
70	0.35	37.20	15.08	52.63	3530	15.65	2.35	0.036
70	0.41	37.54	15.26	53.21	4140	18.19	2.73	0.042
70	0.40	37.71	15.31	53.42	3970	17.36	2.60	0.040
70	0.32	37.92	15.35	53.60	3230	14.04	2.11	0.033
70	0.34	37.74	15.29	53.36	3360	14.68	2.20	0.034
70	0.37	37.50	15.21	53.08	3650	16.05	2.41	0.037
70	0.53	36.70	15.00	52.23	5300	23.81	3.57	0.055
70	0.40	37.16	15.10	52.66	3970	17.62	2.64	0.041
70	0.59	37.74	15.45	53.78	5930	25.91	3.89	0.060
71	0.50	36.70	14.98	52.17	4960	22.29	3.34	0.052
71	0.25	37.93	15.30	53.47	2450	10.65	1.60	0.025
71	0.34	37.22	15.08	52.64	3400	15.06	2.26	0.035
71	0.64	36.65	15.05	52.33	6350	28.57	4.29	0.066
71	0.61	36.06	14.79	51.46	6060	27.71	4.16	0.064
71	0.69	36.58	15.05	52.32	6860	30.92	4.64	0.072
71	0.60	36.50	14.97	52.07	6040	27.29	4.09	0.063
71	0.51	37.43	15.27	53.21	5050	22.25	3.34	0.052
72	0.20	37.69	15.18	53.07	2010	8.79	1.32	0.020
72	0.24	37.00	14.93	52.17	2410	10.74	1.61	0.025

72	0.23	37.55	15.14	52.91	2300	10.10	1.52	0.023
72	0.27	37.57	15.18	53.02	2710	11.89	1.78	0.028
72	0.26	36.86	14.88	52.00	2600	11.63	1.74	0.027
72	0.33	37.62	15.24	53.19	3340	14.64	2.20	0.034
72	0.36	37.85	15.34	53.55	3590	15.64	2.35	0.036
73	0.56	37.28	15.25	53.08	5560	24.59	3.69	0.057
73	0.38	38.12	15.47	53.96	3800	16.44	2.47	0.038
73	0.33	37.80	15.30	53.43	3280	14.31	2.15	0.033
73	0.44	37.84	15.40	53.68	4440	19.35	2.90	0.045
73	0.48	37.35	15.23	53.06	4840	21.37	3.21	0.050
73	0.49	37.51	15.30	53.29	4920	21.63	3.24	0.050
73	0.43	37.33	15.18	52.93	4250	18.78	2.82	0.044
73	0.36	37.31	15.13	52.81	3630	16.04	2.41	0.037
73	0.33	37.40	15.15	52.88	3340	14.73	2.21	0.034
73	0.35	36.80	14.92	52.06	3450	15.46	2.32	0.036
73	0.34	36.98	14.98	52.30	3360	14.98	2.25	0.035
73	0.39	37.52	15.23	53.14	3910	17.19	2.58	0.040
73	0.37	37.42	15.18	52.96	3680	16.22	2.43	0.038
73	0.56	36.45	14.92	51.93	5600	25.33	3.80	0.059
73	0.66	36.68	15.08	52.41	6610	29.72	4.46	0.069
73	0.66	36.27	14.91	51.85	6590	29.96	4.49	0.070
73	0.60	36.58	14.99	52.17	5980	26.96	4.04	0.063
74	0.50	37.32	15.23	53.04	5030	22.23	3.33	0.052
74	0.51	37.20	15.18	52.89	5070	22.47	3.37	0.052
74	0.37	38.19	15.49	54.05	3720	16.06	2.41	0.037
74	0.26	38.12	15.39	53.77	2600	11.25	1.69	0.026
74	0.25	38.29	15.45	53.99	2470	10.64	1.60	0.025
74	0.24	37.65	15.19	53.08	2370	10.38	1.56	0.024
74	0.31	38.21	15.46	53.97	3110	13.42	2.01	0.031
74	0.45	38.05	15.49	53.99	4520	19.59	2.94	0.046
74	0.83	36.47	15.10	52.40	8270	37.39	5.61	0.087
75	0.49	36.95	15.07	52.51	4920	21.96	3.29	0.051
75	0.48	37.41	15.25	53.14	4800	21.16	3.17	0.049
75	0.39	37.39	15.18	52.96	3930	17.33	2.60	0.040
75	0.33	37.25	15.09	52.67	3320	14.70	2.20	0.034
75	0.19	38.23	15.39	53.80	1920	8.28	1.24	0.019
75	0.13	38.20	15.33	53.66	1310	5.66	0.85	0.013
75	0.18	37.62	15.14	52.95	1840	8.06	1.21	0.019
75	0.24	37.75	15.22	53.21	2390	10.44	1.57	0.024
75	0.28	37.48	15.14	52.90	2790	12.28	1.84	0.029
75	0.42	36.77	14.95	52.14	4200	18.84	2.83	0.044
75	0.37	37.07	15.04	52.49	3740	16.64	2.50	0.039
75	0.20	37.98	15.29	53.47	1990	8.64	1.30	0.020
75	0.20	38.05	15.32	53.56	1960	8.49	1.27	0.020
75	0.30	37.93	15.34	53.56	2960	12.87	1.93	0.030
75	0.32	37.43	15.15	52.91	3210	14.14	2.12	0.033
75	0.49	37.82	15.42	53.72	4850	21.15	3.17	0.049
75	0.46	37.12	15.12	52.71	4620	20.52	3.08	0.048
75	0.57	37.32	15.27	53.16	5670	25.05	3.76	0.058
75	0.62	36.59	15.01	52.22	6200	27.94	4.19	0.065
76	0.41	32.72	13.33	46.46	4080	20.56	3.08	0.048
76	0.39	36.10	14.67	51.16	3910	17.86	2.68	0.042
76	0.41	37.16	15.10	52.66	4050	17.97	2.70	0.042
76	0.35	36.78	14.91	52.03	3460	15.51	2.33	0.036
76	0.41	37.15	15.10	52.67	4140	18.37	2.76	0.043
76	0.21	38.32	15.43	53.96	2050	8.82	1.32	0.021
76	0.21	37.94	15.29	53.44	2110	9.17	1.38	0.021
76	0.49	37.39	15.25	53.12	4850	21.39	3.21	0.050
76	0.64	36.66	15.05	52.35	6370	28.65	4.30	0.067
76	0.63	37.17	15.25	53.04	6250	27.73	4.16	0.064
76	0.32	36.56	14.81	51.69	3230	14.57	2.19	0.034
76	0.30	38.30	15.48	54.08	2980	12.83	1.92	0.030
76	0.54	36.46	14.91	51.92	5410	24.47	3.67	0.057
76	0.55	36.92	15.10	52.58	5510	24.61	3.69	0.057
76	0.53	38.03	15.53	54.08	5260	22.81	3.42	0.053
76	0.44	37.54	15.27	53.25	4390	19.29	2.89	0.045



76	0.46	37.52	15.28	53.25	4560	20.04	3.01	0.047
76	0.47	37.71	15.37	53.55	4730	20.68	3.10	0.048
77	0.62	36.96	15.16	52.74	6210	27.71	4.16	0.064
77	0.52	36.05	14.74	51.31	5240	23.97	3.59	0.056
77	0.51	36.44	14.88	51.83	5050	22.85	3.43	0.053
77	0.55	36.64	14.99	52.19	5510	24.79	3.72	0.058
77	0.33	37.12	15.04	52.49	3340	14.84	2.23	0.035
77	0.24	37.93	15.30	53.46	2390	10.39	1.56	0.024
77	0.22	38.05	15.33	53.60	2200	9.54	1.43	0.022
77	0.29	37.92	15.33	53.54	2940	12.79	1.92	0.030
77	0.26	37.84	15.27	53.37	2580	11.24	1.69	0.026
77	0.29	37.58	15.19	53.06	2900	12.73	1.91	0.030
77	0.33	36.94	14.96	52.23	3300	14.73	2.21	0.034
77	0.48	37.25	15.19	52.93	4840	21.42	3.21	0.050
77	0.46	36.55	14.89	51.91	4630	20.89	3.13	0.049

**Expérience 5**

**T = 24,4 ± 0,4 °C**

**pH = 7,69 ± 0,04**

**Mg/Ca (solution) = 0,517 mol/mol**

**Temps = 95,83 heures**

**poids précipité : 840 mg ; calcite, aragonite, magnésite**

**$\Delta^{26}\text{Mg} = -2,00 \pm 0,18 \text{ ‰}$**

	Mg	Ca	O	Total	Mg	Mg/Ca	erreur	D <sub>Mg</sub>
Grains	Poids %				ppm	mmol/mol		
1	0.356	38.116	15.45	53.923	3560	15.40	3.08	0.033
2	0.459	38.766	15.778	55.003	4590	19.52	3.90	0.042
3	0.293	39.55	15.981	55.824	2930	12.22	2.44	0.027
4	0.406	38.802	15.757	54.965	4060	17.25	3.45	0.038
5	0.413	38.842	15.778	55.033	4130	17.53	3.51	0.038
6	0.558	38.115	15.583	54.256	5580	24.14	4.83	0.052
7	0.44	39.237	15.953	55.63	4400	18.49	3.70	0.040
8	0.492	38.804	15.814	55.11	4920	20.91	4.18	0.045
9	0.39	39.608	16.068	56.066	3900	16.24	3.25	0.035
10	0.557	38.487	15.731	54.775	5570	23.86	4.77	0.052
11	0.527	38.357	15.659	54.544	5270	22.66	4.53	0.049
12	0.486	38.851	15.829	55.166	4860	20.63	4.13	0.045
13	0.333	39.982	16.18	56.495	3330	13.73	2.75	0.030
14	0.471	39.178	15.95	55.598	4710	19.82	3.96	0.043
15	0.649	38.392	15.753	54.794	6490	27.87	5.57	0.061
16	0.291	39.613	16.005	55.909	2910	12.11	2.42	0.026
17	0.281	39.477	15.944	55.703	2810	11.74	2.35	0.026
18	0.403	39.358	15.977	55.739	4030	16.88	3.38	0.037
19	0.504	38.55	15.721	54.775	5040	21.56	4.31	0.047
20	0.455	38.447	15.648	54.55	4550	19.51	3.90	0.042
21	0.315	39.384	15.93	55.629	3150	13.19	2.64	0.029
22	0.238	39.976	16.115	56.328	2380	9.82	1.96	0.021
23	0.33	38.23	15.477	54.037	3300	14.23	2.85	0.031
23	0.275	38.603	15.59	54.468	2750	11.75	2.35	0.026
23	0.262	38.329	15.472	54.063	2620	11.27	2.25	0.025
23	0.304	38.344	15.506	54.154	3040	13.07	2.61	0.028
23	0.393	38.217	15.514	54.124	3930	16.96	3.39	0.037
23	0.391	37.681	15.299	53.371	3910	17.11	3.42	0.037
23	0.472	37.228	15.171	52.871	4720	20.91	4.18	0.045
24	0.328	37.247	15.084	52.659	3280	14.52	2.90	0.032
24	0.239	38.592	15.562	54.393	2390	10.21	2.04	0.022
24	0.258	38.15	15.398	53.806	2580	11.15	2.23	0.024
24	0.3	38.079	15.398	53.777	3000	12.99	2.60	0.028
24	0.268	38.308	15.468	54.044	2680	11.54	2.31	0.025
24	0.459	37.883	15.424	53.766	4590	19.98	4.00	0.043
24	0.347	37.456	15.179	52.982	3470	15.28	3.06	0.033
24	0.427	37.527	15.261	53.215	4270	18.76	3.75	0.041
24	0.385	37.752	15.323	53.46	3850	16.82	3.36	0.037
25	0.598	37.258	15.266	53.122	5980	26.47	5.29	0.058
25	0.678	36.694	15.093	52.465	6780	30.47	6.09	0.066
25	0.292	37.638	15.216	53.146	2920	12.79	2.56	0.028
25	0.224	38.754	15.617	54.595	2240	9.53	1.91	0.021
25	0.199	38.051	15.32	53.57	1990	8.62	1.72	0.019
25	0.273	38.193	15.425	53.891	2730	11.79	2.36	0.026
25	0.41	37.775	15.349	53.534	4100	17.90	3.58	0.039
25	0.397	37.583	15.264	53.244	3970	17.42	3.48	0.038
25	0.381	36.899	14.98	52.26	3810	17.03	3.41	0.037
25	0.292	38.168	15.428	53.888	2920	12.62	2.52	0.027
25	0.22	38.301	15.433	53.954	2200	9.47	1.89	0.021
25	0.552	36.791	15.049	52.392	5520	24.74	4.95	0.054
25	0.537	37.131	15.175	52.843	5370	23.85	4.77	0.052
25	0.528	37.033	15.13	52.691	5280	23.51	4.70	0.051
25	0.355	37.706	15.285	53.346	3550	15.52	3.10	0.034
25	0.442	37.362	15.205	53.009	4420	19.51	3.90	0.042
25	0.436	37.654	15.317	53.407	4360	19.09	3.82	0.042
25	0.328	37.832	15.317	53.477	3280	14.30	2.86	0.031

26	0.186	37.62	15.139	52.945	1860	8.15	1.63	0.018
26	0.135	37.775	15.168	53.078	1350	5.89	1.18	0.013
26	0.315	37.127	15.028	52.47	3150	13.99	2.80	0.030
26	0.104	37.188	14.913	52.205	1040	4.61	0.92	0.010
26	0.412	37.183	15.114	52.709	4120	18.27	3.65	0.040
26	0.26	38.291	15.456	54.007	2600	11.20	2.24	0.024
26	0.359	38.094	15.443	53.896	3590	15.54	3.11	0.034
26	0.587	37.01	15.16	52.757	5870	26.15	5.23	0.057
26	0.397	37.081	15.064	52.542	3970	17.65	3.53	0.038
26	0.488	37.711	15.374	53.573	4880	21.34	4.27	0.046
26	0.205	37.229	14.996	52.43	2050	9.08	1.82	0.020
27	0.372	37.413	15.179	52.964	3720	16.40	3.28	0.036
27	0.353	37.875	15.351	53.579	3530	15.37	3.07	0.033
27	0.209	38.593	15.543	54.345	2090	8.93	1.79	0.019
27	0.41	37.065	15.065	52.54	4100	18.24	3.65	0.040
27	0.296	38.468	15.55	54.314	2960	12.69	2.54	0.028
27	0.378	37.602	15.259	53.239	3780	16.58	3.32	0.036
27	0.384	37.767	15.329	53.48	3840	16.77	3.35	0.036
27	0.188	38.632	15.545	54.365	1880	8.02	1.60	0.017
27	0.3	37.738	15.262	53.3	3000	13.11	2.62	0.028
27	0.27	38.424	15.516	54.21	2700	11.59	2.32	0.025
27	0.502	36.923	15.069	52.494	5020	22.42	4.48	0.049
27	0.65	36.626	15.048	52.324	6500	29.26	5.85	0.064
27	0.224	37.353	15.058	52.635	2240	9.89	1.98	0.021
27	0.304	37.935	15.343	53.582	3040	13.21	2.64	0.029
27	0.178	38.149	15.345	53.672	1780	7.69	1.54	0.017
27	0.599	37.285	15.278	53.162	5990	26.49	5.30	0.058
27	0.412	37.876	15.391	53.679	4120	17.94	3.59	0.039
27	0.279	38.101	15.393	53.773	2790	12.07	2.41	0.026
27	0.336	38.044	15.407	53.787	3360	14.56	2.91	0.032
27	0.353	37.659	15.265	53.277	3530	15.46	3.09	0.034
28	0.551	36.853	15.073	52.477	5510	24.65	4.93	0.054
28	0.604	37.028	15.178	52.81	6040	26.90	5.38	0.058
28	0.228	37.889	15.275	53.392	2280	9.92	1.98	0.022
28	0.385	37.218	15.11	52.713	3850	17.06	3.41	0.037
28	0.412	37.33	15.173	52.915	4120	18.20	3.64	0.040
28	0.543	36.956	15.109	52.608	5430	24.23	4.85	0.053
28	0.372	36.796	14.933	52.101	3720	16.67	3.33	0.036
28	0.406	37.585	15.27	53.261	4060	17.81	3.56	0.039
28	0.402	37.316	15.16	52.878	4020	17.76	3.55	0.039
28	0.433	37.448	15.233	53.114	4330	19.07	3.81	0.041
28	0.497	37.08	15.128	52.705	4970	22.10	4.42	0.048
28	0.478	37.548	15.302	53.328	4780	20.99	4.20	0.046
28	0.264	37.164	15.009	52.437	2640	11.71	2.34	0.025
28	0.266	37.972	15.333	53.571	2660	11.55	2.31	0.025
28	0.292	38.025	15.371	53.688	2920	12.66	2.53	0.028
28	0.345	37.922	15.364	53.631	3450	15.00	3.00	0.033
28	0.572	36.821	15.075	52.468	5720	25.62	5.12	0.056
28	0.427	37.1	15.09	52.617	4270	18.98	3.80	0.041
28	0.281	37.846	15.292	53.419	2810	12.24	2.45	0.027
28	0.587	36.809	15.08	52.476	5870	26.30	5.26	0.057
28	0.545	37.288	15.243	53.076	5450	24.10	4.82	0.052
29	0.245	38.744	15.627	54.616	2450	10.43	2.09	0.023
29	0.186	38.288	15.406	53.88	1860	8.01	1.60	0.017
29	0.361	37.792	15.324	53.477	3610	15.75	3.15	0.034
29	0.397	37.321	15.159	52.877	3970	17.54	3.51	0.038
29	0.452	37.838	15.402	53.692	4520	19.70	3.94	0.043
29	0.547	36.599	14.97	52.116	5470	24.64	4.93	0.054
29	0.494	36.764	15.001	52.259	4940	22.16	4.43	0.048
29	0.427	37.899	15.409	53.735	4270	18.58	3.72	0.040
29	0.347	37.761	15.302	53.41	3470	15.15	3.03	0.033
29	0.659	36.783	15.117	52.559	6590	29.54	5.91	0.064
29	0.52	37.124	15.161	52.805	5200	23.10	4.62	0.050
29	0.321	37.708	15.264	53.293	3210	14.04	2.81	0.031
29	0.203	38.511	15.506	54.22	2030	8.69	1.74	0.019
29	0.361	38.234	15.5	54.095	3610	15.57	3.11	0.034

29	0.404	36.907	14.998	52.309	4040	18.05	3.61	0.039
29	0.241	38.634	15.58	54.455	2410	10.29	2.06	0.022
29	0.448	37.526	15.274	53.248	4480	19.69	3.94	0.043
29	0.482	38.657	15.748	54.887	4820	20.56	4.11	0.045
29	0.229	38.405	15.481	54.115	2290	9.83	1.97	0.021
29	0.541	36.922	15.095	52.558	5410	24.16	4.83	0.053
29	0.476	36.531	14.895	51.902	4760	21.49	4.30	0.047
30	0.308	36.686	14.847	51.841	3080	13.84	2.77	0.030
30	0.338	36.838	14.927	52.103	3380	15.13	3.03	0.033
30	0.422	36.989	15.043	52.454	4220	18.81	3.76	0.041
30	0.344	37.602	15.236	53.182	3440	15.09	3.02	0.033
30	0.097	37.003	14.835	51.935	970	4.32	0.86	0.009
30	0.302	37.162	15.033	52.497	3020	13.40	2.68	0.029
30	0.41	37.114	15.085	52.609	4100	18.22	3.64	0.040
30	0.423	37.006	15.05	52.479	4230	18.85	3.77	0.041
30	0.3	37.2	15.047	52.547	3000	13.30	2.66	0.029
31	0.135	37.338	14.994	52.467	1350	5.96	1.19	0.013
31	0.201	37.142	14.958	52.301	2010	8.92	1.78	0.019
31	0.364	37.555	15.23	53.149	3640	15.98	3.20	0.035
31	0.458	36.815	14.997	52.27	4580	20.51	4.10	0.045
31	0.199	37.585	15.134	52.918	1990	8.73	1.75	0.019
31	0.338	37.442	15.168	52.948	3380	14.89	2.98	0.032
31	0.4	37.132	15.085	52.617	4000	17.76	3.55	0.039
31	0.442	36.64	14.917	51.999	4420	19.89	3.98	0.043
31	0.507	36.609	14.947	52.063	5070	22.84	4.57	0.050
31	0.296	37.466	15.15	52.912	2960	13.03	2.61	0.028
31	0.41	37.399	15.199	53.008	4100	18.08	3.62	0.039
31	0.359	37.869	15.353	53.581	3590	15.63	3.13	0.034
31	0.391	36.788	14.942	52.121	3910	17.53	3.51	0.038
31	0.509	37.109	15.148	52.766	5090	22.62	4.52	0.049
31	0.313	38.352	15.515	54.18	3130	13.46	2.69	0.029
31	0.507	36.256	14.806	51.569	5070	23.06	4.61	0.050
31	0.29	37.054	14.982	52.326	2900	12.91	2.58	0.028
32	0.463	36.913	15.039	52.415	4630	20.68	4.14	0.045
32	0.467	37.091	15.113	52.671	4670	20.76	4.15	0.045
32	0.304	37.361	15.114	52.779	3040	13.42	2.68	0.029
32	0.321	37.395	15.139	52.855	3210	14.15	2.83	0.031
32	0.328	37.301	15.105	52.734	3280	14.50	2.90	0.032
32	0.298	37.367	15.112	52.777	2980	13.15	2.63	0.029
32	0.307	37.071	15	52.378	3070	13.66	2.73	0.030
32	0.486	36.275	14.8	51.561	4860	22.09	4.42	0.048
33	0.135	38.339	15.393	53.867	1350	5.81	1.16	0.013
33	0.207	38.275	15.415	53.897	2070	8.92	1.78	0.019
34	0.482	36.876	15.037	52.395	4820	21.55	4.31	0.047
34	0.554	36.862	15.079	52.495	5540	24.78	4.96	0.054
34	0.402	37.312	15.158	52.872	4020	17.77	3.55	0.039
34	0.368	37.204	15.093	52.665	3680	16.31	3.26	0.035
34	0.298	38.086	15.399	53.783	2980	12.90	2.58	0.028
34	0.552	36.845	15.071	52.468	5520	24.70	4.94	0.054
34	0.562	36.997	15.138	52.697	5620	25.05	5.01	0.054
34	0.503	37.044	15.118	52.665	5030	22.39	4.48	0.049
34	0.516	37.92	15.476	53.912	5160	22.44	4.49	0.049
34	0.478	38.034	15.496	54.008	4780	20.72	4.14	0.045
34	0.372	37.884	15.367	53.623	3720	16.19	3.24	0.035
34	0.44	38.707	15.74	54.887	4400	18.74	3.75	0.041
34	0.397	38.108	15.473	53.978	3970	17.18	3.44	0.037
34	0.374	38.481	15.607	54.462	3740	16.03	3.21	0.035
34	0.313	38.181	15.447	53.941	3130	13.52	2.70	0.029
34	0.199	38.486	15.493	54.178	1990	8.53	1.71	0.019
35	0.442	36.885	15.014	52.341	4420	19.76	3.95	0.043
35	0.45	37.287	15.18	52.917	4500	19.90	3.98	0.043
35	0.34	38.166	15.459	53.965	3400	14.69	2.94	0.032
35	0.243	38.342	15.465	54.05	2430	10.45	2.09	0.023
35	0.237	37.863	15.27	53.37	2370	10.32	2.06	0.022
35	0.209	38.24	15.402	53.851	2090	9.01	1.80	0.020
35	0.222	38.23	15.406	53.858	2220	9.58	1.92	0.021

35	0.19	38.463	15.479	54.132	1900	8.15	1.63	0.018
35	0.156	37.484	15.066	52.706	1560	6.86	1.37	0.015
35	0.154	38.605	15.512	54.271	1540	6.58	1.32	0.014
35	0.213	37.913	15.274	53.4	2130	9.26	1.85	0.020
35	0.226	37.724	15.207	53.157	2260	9.88	1.98	0.021
35	0.332	37.397	15.146	52.875	3320	14.64	2.93	0.032
35	0.359	37.611	15.25	53.22	3590	15.74	3.15	0.034
35	0.319	37.697	15.258	53.274	3190	13.95	2.79	0.030
35	0.264	38.207	15.425	53.896	2640	11.39	2.28	0.025
35	0.465	35.931	14.649	51.045	4650	21.34	4.27	0.046
36	0.477	37.407	15.246	53.13	4770	21.03	4.21	0.046
36	0.42	37.656	15.308	53.384	4200	18.39	3.68	0.040
36	0.156	38.626	15.522	54.304	1560	6.66	1.33	0.014
36	0.194	38.746	15.594	54.534	1940	8.26	1.65	0.018
36	0.175	38.534	15.497	54.206	1750	7.49	1.50	0.016
36	0.209	37.448	15.086	52.743	2090	9.20	1.84	0.020
36	0.374	37.598	15.255	53.227	3740	16.40	3.28	0.036
36	0.378	37.064	15.044	52.486	3780	16.82	3.36	0.037
36	0.408	37.364	15.183	52.955	4080	18.01	3.60	0.039
36	0.479	36.631	14.938	52.048	4790	21.56	4.31	0.047
36	0.467	37.041	15.093	52.601	4670	20.79	4.16	0.045
36	0.376	37.163	15.082	52.621	3760	16.68	3.34	0.036
37	0.233	38.13	15.374	53.737	2330	10.08	2.02	0.022
37	0.214	37.839	15.245	53.298	2140	9.33	1.87	0.020
37	0.247	38.092	15.368	53.707	2470	10.69	2.14	0.023
37	0.359	37.664	15.271	53.294	3590	15.72	3.14	0.034
38	0.307	37.328	15.102	52.737	3070	13.56	2.71	0.029
38	0.311	37.319	15.101	52.731	3110	13.74	2.75	0.030
38	0.553	36.494	14.932	51.979	5530	24.99	5.00	0.054
38	0.575	37.665	15.413	53.653	5750	25.17	5.03	0.055
38	0.406	37.586	15.271	53.263	4060	17.81	3.56	0.039
38	0.277	37.667	15.218	53.162	2770	12.13	2.43	0.026
38	0.336	37.972	15.379	53.687	3360	14.59	2.92	0.032
38	0.332	37.323	15.117	52.772	3320	14.67	2.93	0.032
38	0.516	37.451	15.289	53.256	5160	22.72	4.54	0.049
39	0.323	38.38	15.533	54.236	3230	13.88	2.78	0.030
39	0.209	38.863	15.651	54.723	2090	8.87	1.77	0.019
39	0.212	38.016	15.314	53.542	2120	9.20	1.84	0.020
39	0.197	38.467	15.485	54.149	1970	8.44	1.69	0.018
39	0.359	38.195	15.483	54.037	3590	15.50	3.10	0.034
39	0.362	37.983	15.4	53.745	3620	15.72	3.14	0.034
40	0.419	35.55	14.466	50.435	4190	19.44	3.89	0.042
40	0.305	37.525	15.179	53.009	3050	13.40	2.68	0.029
40	0.313	36.801	14.896	52.01	3130	14.02	2.80	0.030
40	0.203	37.219	14.991	52.413	2030	8.99	1.80	0.020
40	0.241	38.153	15.389	53.783	2410	10.42	2.08	0.023
40	0.353	37.151	15.062	52.566	3530	15.67	3.13	0.034
40	0.425	36.728	14.941	52.094	4250	19.08	3.82	0.041
40	0.446	37.037	15.078	52.561	4460	19.86	3.97	0.043
40	0.419	36.628	14.896	51.943	4190	18.86	3.77	0.041
40	0.503	36.551	14.921	51.975	5030	22.69	4.54	0.049
40	0.52	37.336	15.246	53.102	5200	22.97	4.59	0.050
40	0.243	37.836	15.263	53.342	2430	10.59	2.12	0.023
40	0.353	37.923	15.371	53.647	3530	15.35	3.07	0.033
40	0.212	37.025	14.919	52.156	2120	9.44	1.89	0.021
40	0.3	37.504	15.168	52.972	3000	13.19	2.64	0.029
40	0.387	36.951	15.005	52.343	3870	17.27	3.45	0.038
40	0.357	36.891	14.961	52.209	3570	15.96	3.19	0.035
40	0.436	36.845	14.994	52.275	4360	19.51	3.90	0.042
40	0.471	36.876	15.03	52.377	4710	21.06	4.21	0.046
41	0.309	37.274	15.082	52.665	3090	13.67	2.73	0.030
41	0.25	37.702	15.214	53.166	2500	10.93	2.19	0.024
41	0.243	37.543	15.146	52.932	2430	10.67	2.13	0.023
41	0.262	37.751	15.242	53.255	2620	11.44	2.29	0.025
41	0.277	37.661	15.216	53.154	2770	12.13	2.43	0.026
41	0.254	37.575	15.166	52.995	2540	11.15	2.23	0.024

41	0.266	37.625	15.194	53.085	2660	11.66	2.33	0.025
41	0.197	37.431	15.071	52.699	1970	8.68	1.74	0.019
41	0.545	37.315	15.254	53.114	5450	24.08	4.82	0.052
41	0.509	36.934	15.078	52.521	5090	22.72	4.54	0.049
41	0.45	37.016	15.072	52.538	4500	20.05	4.01	0.044
41	0.429	36.831	14.984	52.244	4290	19.21	3.84	0.042
42	0.353	37.756	15.303	53.412	3530	15.42	3.08	0.034
42	0.395	37.242	15.126	52.763	3950	17.49	3.50	0.038
42	0.222	37.962	15.299	53.483	2220	9.64	1.93	0.021
42	0.178	38.678	15.556	54.412	1780	7.59	1.52	0.016
42	0.492	36.655	14.956	52.103	4920	22.13	4.43	0.048
42	0.595	36.541	14.978	52.114	5950	26.85	5.37	0.058
42	0.617	37.178	15.247	53.042	6170	27.37	5.47	0.059
42	0.249	38.924	15.702	54.875	2490	10.55	2.11	0.023
42	0.442	37.209	15.143	52.794	4420	19.59	3.92	0.043
42	0.558	36.684	15.01	52.252	5580	25.08	5.02	0.055
42	0.372	37.987	15.408	53.767	3720	16.15	3.23	0.035
42	0.547	36.978	15.121	52.646	5470	24.39	4.88	0.053
42	0.621	36.873	15.127	52.621	6210	27.77	5.55	0.060
42	0.543	37.25	15.227	53.02	5430	24.04	4.81	0.052
42	0.509	36.472	14.894	51.875	5090	23.01	4.60	0.050
42	0.549	37.991	15.527	54.067	5490	23.83	4.77	0.052
42	0.444	36.84	14.998	52.282	4440	19.87	3.97	0.043
42	0.475	38.027	15.492	53.994	4750	20.60	4.12	0.045
42	0.307	37.788	15.286	53.381	3070	13.40	2.68	0.029
42	0.68	36.68	15.089	52.449	6800	30.57	6.11	0.066
42	0.528	36.96	15.101	52.589	5280	23.56	4.71	0.051
42	0.467	37.655	15.338	53.46	4670	20.45	4.09	0.044
43	0.294	37.417	15.129	52.84	2940	12.96	2.59	0.028
43	0.389	37.69	15.301	53.38	3890	17.02	3.40	0.037
43	0.277	37.322	15.08	52.679	2770	12.24	2.45	0.027
43	0.275	37.899	15.309	53.483	2750	11.97	2.39	0.026
43	0.26	38.605	15.581	54.446	2600	11.11	2.22	0.024
43	0.228	38.232	15.412	53.872	2280	9.83	1.97	0.021
43	0.209	38.147	15.365	53.721	2090	9.03	1.81	0.020
43	0.22	37.335	15.048	52.603	2200	9.72	1.94	0.021
43	0.286	37.872	15.305	53.463	2860	12.45	2.49	0.027
43	0.307	37.085	15.005	52.397	3070	13.65	2.73	0.030
43	0.362	37.686	15.281	53.329	3620	15.84	3.17	0.034
43	0.245	37.95	15.31	53.505	2450	10.65	2.13	0.023
43	0.222	38.486	15.509	54.217	2220	9.51	1.90	0.021
43	0.165	37.775	15.187	53.127	1650	7.20	1.44	0.016
43	0.18	38.459	15.47	54.109	1800	7.72	1.54	0.017
43	0.224	38.18	15.388	53.792	2240	9.67	1.93	0.021
43	0.228	38.355	15.461	54.044	2280	9.80	1.96	0.021
43	0.309	38.408	15.535	54.252	3090	13.27	2.65	0.029
43	0.351	36.756	14.903	52.01	3510	15.75	3.15	0.034
43	0.406	36.584	14.87	51.86	4060	18.30	3.66	0.040
43	0.459	36.707	14.955	52.121	4590	20.62	4.12	0.045
43	0.459	36.89	15.028	52.377	4590	20.52	4.10	0.045
43	0.469	36.974	15.068	52.511	4690	20.92	4.18	0.045
43	0.484	36.176	14.759	51.419	4840	22.06	4.41	0.048
43	0.55	37.166	15.197	52.913	5500	24.40	4.88	0.053
43	0.566	35.886	14.698	51.15	5660	26.01	5.20	0.057
43	0.431	35.926	14.625	50.982	4310	19.78	3.96	0.043
43	0.482	36.583	14.92	51.985	4820	21.73	4.35	0.047
43	0.509	36.937	15.08	52.526	5090	22.72	4.54	0.049
44	0.575	34.76	14.254	49.589	5750	27.28	5.46	0.059
44	0.406	37.267	15.143	52.816	4060	17.96	3.59	0.039
44	0.507	37.118	15.15	52.775	5070	22.52	4.50	0.049
44	0.326	37.49	15.179	52.995	3260	14.34	2.87	0.031
44	0.154	38.606	15.512	54.272	1540	6.58	1.32	0.014
44	0.163	38.424	15.445	54.032	1630	7.00	1.40	0.015
44	0.336	37.984	15.384	53.704	3360	14.59	2.92	0.032

Expérience 6								
T = 25,5 ± 0,3 °C								
pH = 8,12 ± 0,04								
Mg/Ca (solution) = 0,466 mol/mol								
Temps = 93,41 heures								
poids précipité : 660 mg ; calcite, aragonite, magnésite								
$\Delta^{26}\text{Mg} = -2,06 \pm 0,19 \text{ ‰}$								
	Mg	Ca	O	Total	Mg	Mg/Ca	erreur	D <sub>Mg</sub>
Grains	Weight%				ppm	mmol/mol		
1	0.3480	37.9230	15.3680	53.6390	3480	15.13	3.03	0.036
2	0.4620	37.5490	15.2940	53.3050	4620	20.29	4.06	0.048
3	0.4920	37.5410	15.3100	53.3430	4920	21.61	4.32	0.051
4	0.2790	38.4190	15.5210	54.2190	2790	11.97	2.39	0.029
5	0.3910	38.3640	15.5720	54.3280	3910	16.81	3.36	0.040
6	0.4740	37.5700	15.3100	53.3540	4740	20.80	4.16	0.050
7	0.3510	37.7220	15.2900	53.3630	3510	15.34	3.07	0.037
8	0.3110	38.5570	15.5960	54.4640	3110	13.30	2.66	0.032
12	0.1840	38.5790	15.5220	54.2850	1840	7.86	1.57	0.019
13	0.3730	38.3020	15.5350	54.2100	3730	16.06	3.21	0.038
13	0.3830	38.8330	15.7540	54.9710	3830	16.26	3.25	0.039
14	0.3960	38.5780	15.6610	54.6360	3960	16.93	3.39	0.040
15	0.2300	38.5200	15.5290	54.2790	2300	9.85	1.97	0.023
15	0.3580	37.9250	15.3750	53.6590	3580	15.57	3.11	0.037
16	0.5280	38.3170	15.6440	54.4890	5280	22.72	4.54	0.054
17	0.4650	38.5670	15.7020	54.7350	4650	19.88	3.98	0.047
17	0.5000	39.4920	16.0950	56.0870	5000	20.88	4.18	0.050
18	0.2620	39.5440	15.9590	55.7650	2620	10.93	2.19	0.026
18	0.2650	39.0180	15.7510	55.0340	2650	11.20	2.24	0.027
18	0.2890	39.2360	15.8530	55.3770	2890	12.15	2.43	0.029
18	0.3400	38.6460	15.6510	54.6370	3400	14.51	2.90	0.035
18	0.4140	38.0640	15.4680	53.9450	4140	17.93	3.59	0.043
18	0.3450	37.9080	15.3600	53.6120	3450	15.01	3.00	0.036
18	0.3670	38.8170	15.7370	54.9210	3670	15.59	3.12	0.037
18	0.3010	39.0910	15.8040	55.1960	3010	12.70	2.54	0.030
19	0.2580	39.2770	15.8490	55.3850	2580	10.83	2.17	0.026
19	0.4460	39.1580	15.9260	55.5300	4460	18.78	3.76	0.045
19	0.4240	39.2980	15.9670	55.6890	4240	17.79	3.56	0.042
20	0.3940	39.5400	16.0440	55.9780	3940	16.43	3.29	0.039
21	0.4490	38.3510	15.6050	54.4060	4490	19.31	3.86	0.046
22	0.2960	38.7400	15.6600	54.6960	2960	12.60	2.52	0.030
23	0.2870	38.9710	15.7460	55.0040	2870	12.14	2.43	0.029
24	0.3080	39.1740	15.8410	55.3230	3080	12.96	2.59	0.031
25	0.2950	38.1750	15.4340	53.9040	2950	12.74	2.55	0.030
26	0.5810	38.8130	15.8760	55.2700	5810	24.68	4.94	0.059
27	0.2150	39.4560	15.8920	55.5640	2150	8.99	1.80	0.021
28	0.3670	39.1810	15.8830	55.4310	3670	15.45	3.09	0.037
29	0.2440	39.4590	15.9130	55.6170	2440	10.20	2.04	0.024
30	0.2350	39.3270	15.8540	55.4160	2350	9.85	1.97	0.023
31	0.2750	38.6330	15.6030	54.5110	2750	11.74	2.35	0.028
32	0.3090	38.6190	15.6200	54.5470	3090	13.19	2.64	0.031
33	0.2880	39.6610	16.0220	55.9710	2880	11.97	2.39	0.029
34	0.2510	39.3370	15.8680	55.4560	2510	10.52	2.10	0.025
35	0.2050	39.6280	15.9550	55.7880	2050	8.53	1.71	0.020
36	0.3140	39.2610	15.8800	55.4540	3140	13.19	2.64	0.031
37	0.3400	38.7380	15.6880	54.7670	3400	14.47	2.89	0.034
38	0.4040	39.5740	16.0640	56.0410	4040	16.83	3.37	0.040
39	0.3290	39.2770	15.8960	55.5010	3290	13.81	2.76	0.033
40	0.2360	39.4620	15.9090	55.6070	2360	9.86	1.97	0.023
41	0.2360	39.2940	15.8410	55.3710	2360	9.90	1.98	0.024
42	0.3950	38.8390	15.7650	54.9990	3950	16.77	3.35	0.040
42	0.3350	38.8390	15.7250	54.8980	3350	14.22	2.84	0.034
43	0.408	37.063	15.063	52.534	4080	18.15	3.63	0.043
43	0.368	37.345	15.149	52.862	3680	16.25	3.25	0.039
43	0.378	37.366	15.165	52.909	3780	16.68	3.34	0.040
43	0.488	37.212	15.175	52.875	4880	21.62	4.32	0.051

43	0.456	37.433	15.242	53.131	4560	20.09	4.02	0.048
43	0.351	37.115	15.046	52.512	3510	15.59	3.12	0.037
43	0.492	38.023	15.502	54.017	4920	21.34	4.27	0.051
43	0.42	37.3	15.166	52.886	4200	18.57	3.71	0.044
43	0.254	38.473	15.524	54.251	2540	10.89	2.18	0.026
43	0.247	38.448	15.51	54.205	2470	10.59	2.12	0.025
43	0.302	37.5	15.168	52.97	3020	13.28	2.66	0.032
44	0.477	36.155	14.746	51.378	4770	21.76	4.35	0.052
44	0.448	37.242	15.161	52.851	4480	19.84	3.97	0.047
44	0.431	36.574	14.883	51.888	4310	19.43	3.89	0.046
44	0.41	37.158	15.102	52.67	4100	18.19	3.64	0.043
44	0.391	37.539	15.242	53.172	3910	17.18	3.44	0.041
44	0.399	37.086	15.067	52.552	3990	17.74	3.55	0.042
44	0.361	37.942	15.383	53.686	3610	15.69	3.14	0.037
44	0.431	37.564	15.278	53.273	4310	18.92	3.78	0.045
44	0.422	37.601	15.288	53.311	4220	18.51	3.70	0.044
45	0.359	37.332	15.138	52.829	3590	15.86	3.17	0.038
45	0.304	37.548	15.188	53.04	3040	13.35	2.67	0.032
45	0.429	37.799	15.371	53.599	4290	18.71	3.74	0.045
45	0.387	37.577	15.254	53.218	3870	16.98	3.40	0.040
45	0.408	37.284	15.151	52.843	4080	18.04	3.61	0.043
45	0.501	37.855	15.44	53.796	5010	21.82	4.36	0.052
45	0.461	37.179	15.144	52.784	4610	20.45	4.09	0.049
45	0.334	38.202	15.469	54.005	3340	14.42	2.88	0.034
45	0.25	38.091	15.369	53.71	2500	10.82	2.16	0.026
45	0.207	37.429	15.077	52.713	2070	9.12	1.82	0.022
45	0.256	38.271	15.445	53.972	2560	11.03	2.21	0.026
45	0.336	37.418	15.157	52.911	3360	14.81	2.96	0.035
45	0.463	37.166	15.14	52.769	4630	20.54	4.11	0.049
46	0.412	36.788	14.956	52.156	4120	18.47	3.69	0.044
46	0.378	37.04	15.035	52.453	3780	16.83	3.37	0.040
46	0.467	37.53	15.289	53.286	4670	20.52	4.10	0.049
46	0.514	36.492	14.905	51.911	5140	23.23	4.65	0.055
47	0.381	37.099	15.06	52.54	3810	16.93	3.39	0.040
47	0.336	37.889	15.345	53.57	3360	14.62	2.92	0.035
47	0.288	37.535	15.172	52.995	2880	12.65	2.53	0.030
47	0.288	37.637	15.213	53.138	2880	12.62	2.52	0.030
47	0.285	37.038	14.973	52.296	2850	12.69	2.54	0.030
47	0.332	37.609	15.231	53.172	3320	14.56	2.91	0.035
47	0.271	37.718	15.234	53.223	2710	11.85	2.37	0.028
47	0.311	37.248	15.073	52.632	3110	13.77	2.75	0.033
47	0.288	36.931	14.931	52.15	2880	12.86	2.57	0.031
47	0.296	37.582	15.197	53.075	2960	12.99	2.60	0.031
47	0.262	37.61	15.186	53.058	2620	11.49	2.30	0.027
47	0.296	37.103	15.005	52.404	2960	13.16	2.63	0.031
48	0.266	36.995	14.943	52.204	2660	11.86	2.37	0.028
48	0.228	37.577	15.15	52.955	2280	10.01	2.00	0.024
48	0.25	38.116	15.379	53.745	2500	10.82	2.16	0.026
48	0.326	36.645	14.842	51.813	3260	14.67	2.93	0.035
48	0.26	37.358	15.084	52.702	2600	11.48	2.30	0.027
49	0.461	36.61	14.917	51.988	4610	20.76	4.15	0.049
49	0.402	36.992	15.031	52.425	4020	17.92	3.58	0.043
49	0.317	37.688	15.253	53.258	3170	13.87	2.77	0.033
49	0.256	36.57	14.766	51.592	2560	11.54	2.31	0.027
49	0.309	37.885	15.326	53.52	3090	13.45	2.69	0.032
50	0.345	37.246	15.095	52.686	3450	15.27	3.05	0.036
50	0.338	37.505	15.194	53.037	3380	14.86	2.97	0.035
50	0.142	37.925	15.232	53.299	1420	6.17	1.23	0.015
50	0.292	37.642	15.218	53.152	2920	12.79	2.56	0.030
50	0.176	37.517	15.091	52.784	1760	7.74	1.55	0.018
50	0.243	37.282	15.042	52.567	2430	10.75	2.15	0.026
50	0.283	37.327	15.086	52.696	2830	12.50	2.50	0.030
50	0.362	37.362	15.152	52.876	3620	15.98	3.20	0.038
50	0.412	37.498	15.24	53.15	4120	18.12	3.62	0.043
51	0.101	37.526	15.046	52.673	1010	4.44	0.89	0.011
51	0.325	37.37	15.131	52.826	3250	14.34	2.87	0.034



51	0.467	37.386	15.231	53.084	4670	20.60	4.12	0.049
51	0.363	36.137	14.664	51.164	3630	16.56	3.31	0.039
52	0.152	37.075	14.899	52.126	1520	6.76	1.35	0.016
52	0.218	37.385	15.066	52.669	2180	9.62	1.92	0.023
52	0.171	37.615	15.128	52.914	1710	7.50	1.50	0.018
52	0.412	37.788	15.355	53.555	4120	17.98	3.60	0.043
52	0.431	37.412	15.217	53.06	4310	19.00	3.80	0.045
52	0.384	36.945	15	52.329	3840	17.14	3.43	0.041
52	0.441	36.48	14.853	51.774	4410	19.93	3.99	0.047
52	0.209	37.136	14.962	52.307	2090	9.28	1.86	0.022
52	0.161	37.765	15.18	53.106	1610	7.03	1.41	0.017
52	0.171	38.044	15.299	53.514	1710	7.41	1.48	0.018
52	0.275	36.623	14.8	51.698	2750	12.38	2.48	0.029
52	0.258	37.729	15.23	53.217	2580	11.28	2.26	0.027
52	0.226	37.77	15.226	53.222	2260	9.87	1.97	0.023
52	0.165	38.255	15.379	53.799	1650	7.11	1.42	0.017
52	0.224	37.606	15.159	52.989	2240	9.82	1.96	0.023
52	0.372	37.512	15.219	53.103	3720	16.35	3.27	0.039
52	0.416	37.428	15.214	53.058	4160	18.33	3.67	0.044
52	0.338	37.608	15.235	53.181	3380	14.82	2.96	0.035
52	0.233	37.632	15.175	53.04	2330	10.21	2.04	0.024
52	0.336	37.824	15.32	53.48	3360	14.65	2.93	0.035
52	0.125	37.381	15.004	52.51	1250	5.51	1.10	0.013
52	0.216	37.039	14.927	52.182	2160	9.62	1.92	0.023
53	0.351	38.012	15.404	53.767	3510	15.23	3.05	0.036
53	0.376	37.131	15.069	52.576	3760	16.70	3.34	0.040
53	0.241	37.327	15.059	52.627	2410	10.65	2.13	0.025
53	0.241	37.597	15.167	53.005	2410	10.57	2.11	0.025
53	0.243	37.688	15.204	53.135	2430	10.63	2.13	0.025
53	0.385	37.848	15.361	53.594	3850	16.77	3.35	0.040
53	0.408	36.865	14.984	52.257	4080	18.25	3.65	0.043
54	0.307	37.189	15.047	52.543	3070	13.61	2.72	0.032
54	0.302	37.174	15.038	52.514	3020	13.40	2.68	0.032
54	0.218	36.85	14.853	51.921	2180	9.76	1.95	0.023
54	0.258	37.298	15.058	52.614	2580	11.41	2.28	0.027
54	0.307	36.991	14.968	52.266	3070	13.69	2.74	0.033
54	0.273	37.608	15.192	53.073	2730	11.97	2.39	0.028
54	0.313	37.374	15.125	52.812	3130	13.81	2.76	0.033
54	0.414	36.857	14.985	52.256	4140	18.52	3.70	0.044
54	0.313	37.283	15.088	52.684	3130	13.84	2.77	0.033
54	0.269	37.322	15.075	52.666	2690	11.88	2.38	0.028
54	0.207	37.544	15.123	52.874	2070	9.09	1.82	0.022
54	0.19	37.162	14.959	52.311	1900	8.43	1.69	0.020
54	0.226	37.702	15.199	53.127	2260	9.88	1.98	0.024
54	0.152	37.947	15.248	53.347	1520	6.61	1.32	0.016
55	0.383	37.591	15.257	53.231	3830	16.80	3.36	0.040
55	0.271	37.542	15.164	52.977	2710	11.90	2.38	0.028
55	0.273	37.864	15.294	53.431	2730	11.89	2.38	0.028
55	0.207	38.055	15.327	53.589	2070	8.97	1.79	0.021
55	0.207	37.783	15.219	53.209	2070	9.03	1.81	0.022
55	0.302	37.556	15.19	53.048	3020	13.26	2.65	0.032
55	0.408	37.563	15.263	53.234	4080	17.91	3.58	0.043
56	0.59	37.525	15.367	53.482	5900	25.93	5.19	0.062
56	0.573	36.643	15.004	52.22	5730	25.79	5.16	0.061
56	0.573	36.672	15.015	52.26	5730	25.77	5.15	0.061
56	0.585	37.088	15.19	52.863	5850	26.01	5.20	0.062
56	0.52	36.645	14.97	52.135	5200	23.40	4.68	0.056
57	0.266	37.415	15.111	52.792	2660	11.72	2.34	0.028
57	0.359	37.049	15.026	52.434	3590	15.98	3.20	0.038
57	0.296	37.664	15.229	53.189	2960	12.96	2.59	0.031
57	0.347	37.898	15.356	53.601	3470	15.10	3.02	0.036
57	0.393	37.685	15.302	53.38	3930	17.20	3.44	0.041
57	0.433	37.184	15.128	52.745	4330	19.20	3.84	0.046
57	0.305	38.048	15.388	53.741	3050	13.22	2.64	0.031
57	0.317	37.389	15.134	52.84	3170	13.98	2.80	0.033
57	0.37	37.446	15.191	53.007	3700	16.29	3.26	0.039

57	0.328	37.659	15.248	53.235	3280	14.36	2.87	0.034
58	0.311	37.537	15.188	53.036	3110	13.66	2.73	0.033
58	0.319	37.015	14.986	52.32	3190	14.21	2.84	0.034
58	0.404	36.976	15.025	52.405	4040	18.02	3.60	0.043
58	0.399	37.485	15.226	53.11	3990	17.55	3.51	0.042
58	0.363	37.638	15.263	53.264	3630	15.90	3.18	0.038
58	0.446	37.185	15.137	52.768	4460	19.78	3.96	0.047
58	0.351	37.806	15.322	53.479	3510	15.31	3.06	0.036
58	0.412	37.06	15.065	52.537	4120	18.33	3.67	0.044
58	0.308	37.37	15.12	52.798	3080	13.59	2.72	0.032
59	0.452	37.961	15.451	53.864	4520	19.63	3.93	0.047
59	0.294	37.453	15.144	52.891	2940	12.94	2.59	0.031
59	0.338	38.426	15.561	54.325	3380	14.50	2.90	0.035
59	0.374	37.227	15.106	52.707	3740	16.57	3.31	0.039
59	0.391	36.91	14.991	52.292	3910	17.47	3.49	0.042
59	0.389	36.739	14.921	52.049	3890	17.46	3.49	0.042
59	0.391	37.15	15.087	52.628	3910	17.36	3.47	0.041
59	0.306	37.429	15.142	52.877	3060	13.48	2.70	0.032
59	0.332	37.185	15.062	52.579	3320	14.72	2.94	0.035
60	0.382	37.291	15.137	52.81	3820	16.89	3.38	0.040
60	0.334	38.53	15.6	54.464	3340	14.29	2.86	0.034
60	0.296	37.07	14.992	52.358	2960	13.17	2.63	0.031
60	0.304	37.182	15.043	52.529	3040	13.48	2.70	0.032
60	0.256	37.07	14.966	52.292	2560	11.39	2.28	0.027
60	0.241	37.657	15.19	53.088	2410	10.55	2.11	0.025
60	0.239	37.051	14.947	52.237	2390	10.64	2.13	0.025
60	0.226	38.275	15.427	53.928	2260	9.74	1.95	0.023
60	0.125	38.312	15.375	53.812	1250	5.38	1.08	0.013
60	0.165	37.663	15.143	52.971	1650	7.22	1.44	0.017
60	0.271	37.502	15.148	52.921	2710	11.92	2.38	0.028
60	0.275	36.853	14.892	52.02	2750	12.30	2.46	0.029
61	0.438	37.305	15.179	52.922	4380	19.36	3.87	0.046
61	0.359	37.508	15.209	53.076	3590	15.78	3.16	0.038
61	0.376	37.537	15.232	53.145	3760	16.52	3.30	0.039
61	0.38	37.377	15.17	52.927	3800	16.76	3.35	0.040
61	0.336	37.442	15.167	52.945	3360	14.80	2.96	0.035
61	0.326	37.342	15.12	52.788	3260	14.40	2.88	0.034
61	0.399	37.379	15.184	52.962	3990	17.60	3.52	0.042
61	0.433	36.72	14.943	52.096	4330	19.44	3.89	0.046
61	0.353	37.296	15.12	52.769	3530	15.61	3.12	0.037
61	0.347	37.452	15.178	52.977	3470	15.28	3.06	0.036
61	0.452	37.648	15.326	53.426	4520	19.80	3.96	0.047
61	0.292	37.121	15.01	52.423	2920	12.97	2.59	0.031
61	0.408	36.631	14.891	51.93	4080	18.37	3.67	0.044
62	0.391	36.836	14.961	52.188	3910	17.50	3.50	0.042
62	0.465	37.503	15.276	53.244	4650	20.45	4.09	0.049
62	0.188	38.258	15.396	53.842	1880	8.10	1.62	0.019
62	0.408	37.117	15.085	52.61	4080	18.13	3.63	0.043
63	0.499	36.014	14.704	51.217	4990	22.85	4.57	0.054
63	0.435	37.016	15.063	52.514	4350	19.38	3.88	0.046
63	0.387	37.323	15.153	52.863	3870	17.10	3.42	0.041
63	0.383	37.314	15.147	52.844	3830	16.93	3.39	0.040
63	0.317	37.259	15.081	52.657	3170	14.03	2.81	0.033
63	0.304	36.989	14.965	52.258	3040	13.55	2.71	0.032
63	0.26	37.756	15.242	53.258	2600	11.36	2.27	0.027
63	0.157	37.625	15.122	52.904	1570	6.88	1.38	0.016
63	0.15	37.445	15.046	52.641	1500	6.61	1.32	0.016
63	0.273	37.386	15.103	52.762	2730	12.04	2.41	0.029
63	0.298	37.336	15.1	52.734	2980	13.16	2.63	0.031
63	0.345	36.678	14.868	51.891	3450	15.51	3.10	0.037
64	0.309	37.847	15.311	53.467	3090	13.46	2.69	0.032
64	0.267	37.639	15.2	53.106	2670	11.70	2.34	0.028
64	0.364	37.072	15.038	52.474	3640	16.19	3.24	0.039
64	0.269	37.454	15.128	52.851	2690	11.84	2.37	0.028
64	0.41	37.011	15.044	52.465	4100	18.27	3.65	0.043
64	0.364	37.895	15.366	53.625	3640	15.84	3.17	0.038

64	0.345	37.441	15.172	52.958	3450	15.19	3.04	0.036
64	0.37	38.134	15.466	53.97	3700	16.00	3.20	0.038
64	0.336	36.673	14.86	51.869	3360	15.11	3.02	0.036
65	0.313	37.64	15.231	53.184	3130	13.71	2.74	0.033
65	0.353	37.699	15.281	53.333	3530	15.44	3.09	0.037
65	0.362	37.263	15.112	52.737	3620	16.02	3.20	0.038
65	0.311	36.873	14.923	52.107	3110	13.91	2.78	0.033
65	0.416	37.368	15.19	52.974	4160	18.36	3.67	0.044
65	0.4	36.719	14.92	52.039	4000	17.96	3.59	0.043
65	0.421	37.299	15.166	52.886	4210	18.61	3.72	0.044
65	0.315	37.226	15.067	52.608	3150	13.95	2.79	0.033
66	0.334	37.552	15.21	53.096	3340	14.67	2.93	0.035
66	0.294	37.295	15.081	52.67	2940	13.00	2.60	0.031
66	0.275	37.494	15.148	52.917	2750	12.09	2.42	0.029
66	0.285	37.591	15.193	53.069	2850	12.50	2.50	0.030
66	0.336	38.015	15.396	53.747	3360	14.57	2.91	0.035
66	0.309	36.932	14.945	52.186	3090	13.80	2.76	0.033
66	0.564	36.931	15.113	52.608	5640	25.18	5.04	0.060
66	0.325	37.542	15.2	53.067	3250	14.28	2.86	0.034
67	0.158	37.831	15.205	53.194	1580	6.89	1.38	0.016
67	0.199	38.177	15.37	53.746	1990	8.60	1.72	0.020
67	0.232	37.11	14.966	52.308	2320	10.31	2.06	0.025
67	0.169	37.973	15.269	53.411	1690	7.34	1.47	0.017
67	0.163	38.156	15.338	53.657	1630	7.04	1.41	0.017
67	0.211	37.489	15.104	52.804	2110	9.28	1.86	0.022
67	0.262	37.264	15.048	52.574	2620	11.59	2.32	0.028
67	0.199	37.75	15.2	53.149	1990	8.69	1.74	0.021
68	0.171	37.023	14.891	52.085	1710	7.62	1.52	0.018
69	0.37	37.657	15.275	53.302	3700	16.20	3.24	0.039
69	0.365	37.988	15.405	53.758	3650	15.84	3.17	0.038
69	0.327	38.373	15.533	54.233	3270	14.05	2.81	0.033
69	0.306	38.676	15.64	54.622	3060	13.05	2.61	0.031
69	0.266	38.468	15.531	54.265	2660	11.40	2.28	0.027
69	0.258	38.134	15.392	53.784	2580	11.16	2.23	0.027
69	0.22	38.366	15.459	54.045	2200	9.46	1.89	0.023
69	0.211	38.47	15.495	54.176	2110	9.04	1.81	0.022
69	0.281	37.892	15.311	53.484	2810	12.23	2.45	0.029
69	0.309	36.378	14.724	51.411	3090	14.01	2.80	0.033
70	0.437	37.069	15.085	52.591	4370	19.44	3.89	0.046
70	0.366	38.005	15.411	53.782	3660	15.88	3.18	0.038
70	0.287	38.087	15.393	53.767	2870	12.43	2.49	0.030
70	0.311	37.815	15.299	53.425	3110	13.56	2.71	0.032
70	0.241	37.893	15.285	53.419	2410	10.49	2.10	0.025
70	0.22	37.765	15.22	53.205	2200	9.61	1.92	0.023
70	0.233	37.886	15.276	53.395	2330	10.14	2.03	0.024
70	0.285	37.595	15.195	53.075	2850	12.50	2.50	0.030
71	0.475	37.547	15.301	53.323	4750	20.86	4.17	0.050
71	0.482	37.423	15.256	53.161	4820	21.24	4.25	0.051
71	0.42	37.24	15.142	52.802	4200	18.60	3.72	0.044
71	0.438	36.903	15.019	52.36	4380	19.57	3.91	0.047
71	0.328	38.316	15.51	54.154	3280	14.12	2.82	0.034
71	0.387	38.077	15.454	53.918	3870	16.76	3.35	0.040
71	0.233	37.802	15.243	53.278	2330	10.16	2.03	0.024
71	0.296	37.407	15.127	52.83	2960	13.05	2.61	0.031
71	0.269	36.977	14.937	52.183	2690	12.00	2.40	0.029
71	0.243	38.359	15.472	54.074	2430	10.45	2.09	0.025
71	0.266	37.728	15.235	53.229	2660	11.63	2.33	0.028
71	0.283	37.879	15.307	53.469	2830	12.32	2.46	0.029
71	0.345	38.181	15.468	53.994	3450	14.90	2.98	0.035
71	0.338	37.678	15.263	53.279	3380	14.79	2.96	0.035
71	0.393	38.256	15.53	54.179	3930	16.94	3.39	0.040
71	0.334	37.571	15.217	53.122	3340	14.66	2.93	0.035
71	0.49	37.542	15.309	53.341	4900	21.52	4.30	0.051
72	0.283	38.089	15.391	53.763	2830	12.25	2.45	0.029
72	0.193	38.313	15.42	53.926	1930	8.31	1.66	0.020
72	0.374	37.458	15.199	53.031	3740	16.46	3.29	0.039

72	0.353	37.992	15.398	53.743	3530	15.32	3.06	0.036
72	0.34	38.275	15.502	54.117	3400	14.65	2.93	0.035
72	0.283	37.253	15.057	52.593	2830	12.53	2.51	0.030
72	0.266	38.681	15.616	54.563	2660	11.34	2.27	0.027
72	0.205	37.625	15.154	52.984	2050	8.98	1.80	0.021
72	0.233	37.756	15.224	53.213	2330	10.18	2.04	0.024
72	0.26	37.775	15.25	53.285	2600	11.35	2.27	0.027
72	0.34	37.823	15.322	53.485	3400	14.82	2.96	0.035
72	0.357	37.894	15.362	53.613	3570	15.53	3.11	0.037
72	0.233	37.221	15.011	52.465	2330	10.32	2.06	0.025
72	0.25	38.248	15.432	53.93	2500	10.78	2.16	0.026
72	0.296	37.853	15.305	53.454	2960	12.89	2.58	0.031
72	0.271	37.816	15.273	53.36	2710	11.82	2.36	0.028
72	0.193	38.242	15.392	53.827	1930	8.32	1.66	0.020
72	0.138	38.699	15.538	54.375	1380	5.88	1.18	0.014
72	0.171	38.58	15.513	54.264	1710	7.31	1.46	0.017
72	0.182	38.329	15.42	53.931	1820	7.83	1.57	0.019
72	0.199	38.248	15.398	53.845	1990	8.58	1.72	0.020
72	0.321	38.279	15.491	54.091	3210	13.83	2.77	0.033
72	0.258	38.465	15.524	54.247	2580	11.06	2.21	0.026
72	0.383	38.208	15.504	54.095	3830	16.53	3.31	0.039
72	0.29	38.019	15.367	53.676	2900	12.58	2.52	0.030
72	0.294	38.338	15.497	54.129	2940	12.65	2.53	0.030
72	0.317	37.623	15.227	53.167	3170	13.89	2.78	0.033
72	0.218	37.329	15.044	52.591	2180	9.63	1.93	0.023
72	0.195	38.18	15.369	53.744	1950	8.42	1.68	0.020
73	0.323	37.838	15.317	53.478	3230	14.08	2.82	0.034
73	0.296	37.951	15.344	53.591	2960	12.86	2.57	0.031
73	0.344	37.298	15.115	52.757	3440	15.21	3.04	0.036
73	0.34	38.191	15.469	54	3400	14.68	2.94	0.035
73	0.294	37.642	15.219	53.155	2940	12.88	2.58	0.031
73	0.344	37.483	15.189	53.016	3440	15.13	3.03	0.036
73	0.329	37.703	15.267	53.299	3290	14.39	2.88	0.034
73	0.374	37.787	15.33	53.491	3740	16.32	3.26	0.039
73	0.46	37.788	15.387	53.635	4600	20.07	4.01	0.048
74	0.372	37.809	15.337	53.518	3720	16.22	3.24	0.039
74	0.435	37.759	15.359	53.553	4350	19.00	3.80	0.045
74	0.34	37.978	15.384	53.702	3400	14.76	2.95	0.035
74	0.346	37.749	15.297	53.392	3460	15.11	3.02	0.036
74	0.329	38.657	15.648	54.634	3290	14.03	2.81	0.033
74	0.256	38.256	15.439	53.951	2560	11.03	2.21	0.026
74	0.159	38.347	15.412	53.918	1590	6.84	1.37	0.016
74	0.325	37.46	15.167	52.952	3250	14.31	2.86	0.034
74	0.313	38.117	15.421	53.851	3130	13.54	2.71	0.032
74	0.391	38.03	15.438	53.859	3910	16.95	3.39	0.040
74	0.317	38.013	15.383	53.713	3170	13.75	2.75	0.033
74	0.372	38.132	15.466	53.97	3720	16.09	3.22	0.038
75	0.602	37.521	15.374	53.497	6020	26.46	5.29	0.063
75	0.505	37.553	15.322	53.38	5050	22.17	4.43	0.053
75	0.412	38.288	15.555	54.255	4120	17.74	3.55	0.042
75	0.102	38.54	15.451	54.093	1020	4.36	0.87	0.010
75	0.142	38.508	15.465	54.115	1420	6.08	1.22	0.014
75	0.195	37.952	15.278	53.425	1950	8.47	1.69	0.020
75	0.355	38.272	15.511	54.138	3550	15.30	3.06	0.036
75	0.347	38.092	15.434	53.873	3470	15.02	3.00	0.036
75	0.298	38.244	15.462	54.004	2980	12.85	2.57	0.031
75	0.211	38.032	15.321	53.564	2110	9.15	1.83	0.022
75	0.296	38.129	15.415	53.84	2960	12.80	2.56	0.030
75	0.296	38.01	15.368	53.674	2960	12.84	2.57	0.031
75	0.298	38.191	15.441	53.93	2980	12.87	2.57	0.031
75	0.313	37.655	15.237	53.205	3130	13.71	2.74	0.033

**Expérience 7**

**T = 24,9 ± 0,4 °C**

**pH = 8,20 ± 0,08**

**Mg/Ca (solution) = 0,448 mol/mol**

**Temps = 92,83 heures**

**poids précipité : 604 mg ; calcite, aragonite, magnésite**

**$\Delta^{26}\text{Mg} = -1,78 \pm 0,16 \text{ ‰}$**

Grains	Mg	Ca	O	Total	Mg	Mg/Ca	erreur	D <sub>Mg</sub>
	Poids %				ppm	mmol/mol		
1	0.44	39.46	16.04	55.93	4400	18.39	4.60	0.044
2	0.20	40.20	16.18	56.58	2010	8.24	2.06	0.020
2	0.20	38.39	15.45	54.04	1980	8.51	2.13	0.020
2	0.20	38.92	15.67	54.78	1950	8.26	2.07	0.020
2	0.20	39.25	15.80	55.24	1950	8.19	2.05	0.020
2	0.25	39.26	15.84	55.35	2530	10.63	2.66	0.025
2	0.32	39.04	15.80	55.16	3200	13.52	3.38	0.032
2	0.40	40.30	16.35	57.05	3980	16.29	4.07	0.039
3	0.25	38.57	15.56	54.38	2480	10.60	2.65	0.025
4	0.28	39.66	16.02	55.96	2780	11.56	2.89	0.028
5	0.26	39.16	15.80	55.22	2580	10.86	2.72	0.026
6	0.54	39.36	16.07	55.96	5360	22.45	5.61	0.053
7	0.22	39.76	16.02	55.99	2180	9.04	2.26	0.022
7	0.46	40.05	16.29	56.80	4570	18.82	4.70	0.045
8	0.51	39.01	15.91	55.42	5100	21.56	5.39	0.051
9	0.40	39.35	15.97	55.72	3980	16.68	4.17	0.040
10	0.24	39.51	15.93	55.68	2440	10.18	2.55	0.024
11	0.21	39.80	16.02	56.03	2060	8.54	2.13	0.020
12	0.38	38.64	15.67	54.69	3780	16.13	4.03	0.038
13	0.37	39.12	15.86	55.35	3740	15.77	3.94	0.038
13	0.23	39.71	16.01	55.95	2330	9.67	2.42	0.023
14	0.49	39.29	16.01	55.79	4880	20.48	5.12	0.049
15	0.19	39.67	15.96	55.82	1930	8.02	2.01	0.019
16	0.23	39.63	15.97	55.84	2340	9.74	2.43	0.023
17	0.41	39.26	15.94	55.60	4090	17.18	4.30	0.041
18	0.44	39.49	16.05	55.97	4350	18.17	4.54	0.043
19	0.35	39.40	15.96	55.71	3520	14.73	3.68	0.035
20	0.37	37.64	15.27	53.28	3720	16.30	4.07	0.039
20	0.25	37.32	15.06	52.63	2490	11.00	2.75	0.026
20	0.34	37.82	15.32	53.48	3400	14.83	3.71	0.035
20	0.40	37.32	15.16	52.87	3970	17.54	4.39	0.042
20	0.45	36.60	14.90	51.95	4480	20.18	5.05	0.048
20	0.51	36.88	15.06	52.45	5130	22.94	5.73	0.055
20	0.29	37.52	15.16	52.97	2850	12.53	3.13	0.030
20	0.21	37.93	15.28	53.42	2140	9.30	2.33	0.022
20	0.45	36.65	14.92	52.02	4480	20.16	5.04	0.048
20	0.28	37.91	15.32	53.50	2810	12.22	3.06	0.029
20	0.26	37.61	15.19	53.06	2620	11.49	2.87	0.027
20	0.22	36.88	14.87	51.97	2180	9.75	2.44	0.023
20	0.26	37.33	15.08	52.67	2640	11.66	2.92	0.028
20	0.18	37.68	15.16	53.01	1750	7.66	1.91	0.018
21	0.51	37.14	15.16	52.81	5090	22.60	5.65	0.054
21	0.40	37.10	15.08	52.58	4020	17.87	4.47	0.043
21	0.46	37.44	15.25	53.15	4580	20.17	5.04	0.048
21	0.32	37.39	15.14	52.85	3210	14.16	3.54	0.034
21	0.39	37.48	15.22	53.09	3930	17.29	4.32	0.041
21	0.21	37.43	15.08	52.72	2140	9.43	2.36	0.022
21	0.50	37.03	15.11	52.64	5030	22.40	5.60	0.053
21	0.52	36.77	15.02	52.31	5180	23.23	5.81	0.055
21	0.61	36.71	15.05	52.37	6090	27.36	6.84	0.065
21	0.35	38.06	15.42	53.82	3490	15.12	3.78	0.036
21	0.36	37.46	15.19	53.02	3610	15.89	3.97	0.038
21	0.25	38.10	15.37	53.72	2500	10.82	2.70	0.026
21	0.27	38.24	15.44	53.96	2730	11.77	2.94	0.028
22	0.18	38.44	15.47	54.10	1840	7.89	1.97	0.019
22	0.26	37.67	15.21	53.14	2640	11.56	2.89	0.028

22	0.32	37.44	15.16	52.92	3210	14.14	3.53	0.034
22	0.38	37.46	15.20	53.04	3830	16.86	4.22	0.040
22	0.38	37.48	15.21	53.07	3830	16.85	4.21	0.040
22	0.36	37.48	15.20	53.05	3620	15.93	3.98	0.038
22	0.40	37.36	15.18	52.93	4020	17.75	4.44	0.042
22	0.37	37.25	15.12	52.74	3720	16.47	4.12	0.039
22	0.26	37.72	15.23	53.22	2640	11.54	2.89	0.027
22	0.34	37.57	15.22	53.12	3400	14.92	3.73	0.036
22	0.26	37.52	15.15	52.93	2580	11.34	2.83	0.027
22	0.32	37.63	15.23	53.18	3240	14.20	3.55	0.034
22	0.35	36.78	14.91	52.04	3510	15.74	3.93	0.037
22	0.50	36.83	15.03	52.36	4970	22.25	5.56	0.053
22	0.63	36.61	15.03	52.27	6320	28.47	7.12	0.068
22	0.49	37.01	15.10	52.60	4910	21.87	5.47	0.052
23	0.29	36.79	14.88	51.96	2900	13.00	3.25	0.031
23	0.32	36.37	14.73	51.41	3150	14.28	3.57	0.034
23	0.32	37.08	15.02	52.42	3240	14.41	3.60	0.034
23	0.29	37.60	15.20	53.10	2920	12.80	3.20	0.030
23	0.30	37.38	15.12	52.79	2980	13.15	3.29	0.031
23	0.37	36.55	14.83	51.76	3720	16.78	4.20	0.040
23	0.43	37.37	15.20	52.99	4270	18.84	4.71	0.045
23	0.41	37.07	15.07	52.54	4100	18.24	4.56	0.043
23	0.35	36.88	14.95	52.18	3490	15.60	3.90	0.037
24	0.30	37.36	15.11	52.77	3020	13.33	3.33	0.032
24	0.37	37.36	15.15	52.88	3660	16.16	4.04	0.038
24	0.32	37.12	15.03	52.48	3230	14.35	3.59	0.034
24	0.32	37.13	15.03	52.49	3210	14.26	3.56	0.034
24	0.28	37.36	15.10	52.73	2750	12.14	3.03	0.029
24	0.20	37.30	15.02	52.52	2030	8.97	2.24	0.021
24	0.25	37.97	15.32	53.55	2490	10.81	2.70	0.026
24	0.21	37.35	15.05	52.61	2090	9.23	2.31	0.022
24	0.27	37.96	15.33	53.55	2660	11.56	2.89	0.028
24	0.29	37.86	15.30	53.44	2850	12.41	3.10	0.030
24	0.34	37.78	15.30	53.42	3400	14.84	3.71	0.035
24	0.32	37.93	15.35	53.61	3210	13.95	3.49	0.033
24	0.33	37.31	15.11	52.76	3320	14.67	3.67	0.035
24	0.40	37.44	15.21	53.04	3970	17.49	4.37	0.042
24	0.40	37.71	15.31	53.41	3950	17.27	4.32	0.041
25	0.52	36.28	14.83	51.63	5240	23.82	5.95	0.057
25	0.41	37.26	15.14	52.81	4080	18.06	4.51	0.043
25	0.40	37.32	15.16	52.88	3970	17.54	4.38	0.042
25	0.49	37.12	15.14	52.76	4920	21.85	5.46	0.052
25	0.30	37.63	15.22	53.16	3040	13.32	3.33	0.032
25	0.35	37.10	15.04	52.48	3490	15.51	3.88	0.037
25	0.35	37.48	15.19	53.03	3510	15.44	3.86	0.037
25	0.54	36.82	15.06	52.42	5430	24.32	6.08	0.058
25	0.48	36.91	15.05	52.45	4820	21.53	5.38	0.051
25	0.29	37.99	15.36	53.64	2870	12.46	3.11	0.030
25	0.26	37.82	15.27	53.35	2580	11.25	2.81	0.027
26	0.36	37.75	15.31	53.42	3590	15.68	3.92	0.037
26	0.35	37.12	15.05	52.52	3510	15.59	3.90	0.037
26	0.16	37.64	15.13	52.92	1560	6.83	1.71	0.016
26	0.17	37.34	15.02	52.52	1690	7.46	1.87	0.018
26	0.24	37.16	14.99	52.40	2430	10.78	2.70	0.026
26	0.22	36.96	14.90	52.08	2240	10.00	2.50	0.024
26	0.27	37.17	15.01	52.44	2660	11.80	2.95	0.028
26	0.39	36.89	14.98	52.27	3910	17.48	4.37	0.042
26	0.34	37.24	15.09	52.66	3360	14.88	3.72	0.035
26	0.31	37.19	15.05	52.55	3130	13.88	3.47	0.033
26	0.29	37.16	15.02	52.47	2850	12.65	3.16	0.030
27	0.48	36.60	14.93	52.02	4840	21.80	5.45	0.052
27	0.34	37.43	15.16	52.93	3360	14.80	3.70	0.035
27	0.37	37.05	15.04	52.46	3740	16.65	4.16	0.040
27	0.40	36.91	15.00	52.31	4020	17.96	4.49	0.043
28	0.26	36.97	14.93	52.15	2600	11.60	2.90	0.028
28	0.30	37.30	15.09	52.69	3000	13.26	3.32	0.032

28	0.18	37.12	14.94	52.24	1840	8.17	2.04	0.019
28	0.18	37.52	15.09	52.78	1760	7.74	1.93	0.018
28	0.20	38.04	15.32	53.56	1970	8.54	2.13	0.020
28	0.24	37.22	15.01	52.47	2370	10.50	2.63	0.025
28	0.30	37.16	15.03	52.48	3000	13.31	3.33	0.032
28	0.38	36.97	15.00	52.35	3760	16.77	4.19	0.040
28	0.42	37.75	15.34	53.51	4210	18.39	4.60	0.044
28	0.38	36.76	14.93	52.07	3830	17.18	4.30	0.041
28	0.39	37.06	15.05	52.49	3850	17.13	4.28	0.041
29	0.33	36.87	14.94	52.14	3320	14.85	3.71	0.035
29	0.39	37.75	15.33	53.47	3930	17.17	4.29	0.041
29	0.37	37.27	15.12	52.75	3660	16.19	4.05	0.039
29	0.35	36.69	14.88	51.91	3510	15.78	3.94	0.038
29	0.31	37.53	15.19	53.03	3130	13.75	3.44	0.033
29	0.26	37.35	15.08	52.69	2580	11.39	2.85	0.027
29	0.22	37.33	15.05	52.60	2200	9.72	2.43	0.023
29	0.16	38.22	15.36	53.74	1570	6.77	1.69	0.016
29	0.12	37.72	15.14	52.98	1210	5.29	1.32	0.013
29	0.23	37.00	14.92	52.15	2280	10.16	2.54	0.024
29	0.31	36.76	14.88	51.94	3090	13.86	3.47	0.033
29	0.40	37.41	15.20	53.01	4020	17.72	4.43	0.042
29	0.39	37.45	15.21	53.05	3890	17.13	4.28	0.041
29	0.41	37.37	15.19	52.96	4060	17.91	4.48	0.043
30	0.35	37.45	15.18	52.97	3470	15.28	3.82	0.036
30	0.27	37.58	15.18	53.04	2710	11.89	2.97	0.028
30	0.30	37.68	15.24	53.22	2980	13.04	3.26	0.031
30	0.36	37.16	15.07	52.59	3550	15.75	3.94	0.038
30	0.38	37.38	15.17	52.93	3800	16.76	4.19	0.040
31	0.40	37.62	15.28	53.29	3950	17.32	4.33	0.041
31	0.22	37.88	15.27	53.37	2200	9.58	2.39	0.023
31	0.20	37.93	15.27	53.40	1990	8.65	2.16	0.021
31	0.20	38.20	15.38	53.78	2030	8.76	2.19	0.021
31	0.27	38.10	15.38	53.75	2660	11.51	2.88	0.027
31	0.34	38.37	15.54	54.26	3420	14.70	3.67	0.035
31	0.50	37.10	15.14	52.73	4980	22.14	5.53	0.053
31	0.32	38.20	15.46	53.97	3170	13.68	3.42	0.033
31	0.47	37.34	15.21	53.03	4670	20.62	5.16	0.049
31	0.37	37.29	15.13	52.79	3720	16.45	4.11	0.039
31	0.26	37.83	15.27	53.36	2580	11.25	2.81	0.027
31	0.33	37.18	15.05	52.55	3250	14.42	3.60	0.034
31	0.38	37.57	15.25	53.19	3800	16.68	4.17	0.040
31	0.32	37.43	15.15	52.91	3190	14.05	3.51	0.033
31	0.40	36.80	14.95	52.16	4010	17.97	4.49	0.043
31	0.36	37.05	15.02	52.43	3550	15.80	3.95	0.038
31	0.30	36.90	14.93	52.13	3020	13.50	3.37	0.032
31	0.30	37.59	15.20	53.10	3040	13.34	3.33	0.032
31	0.22	37.23	15.01	52.45	2220	9.83	2.46	0.023
31	0.21	37.80	15.23	53.23	2070	9.03	2.26	0.021
31	0.39	37.37	15.17	52.93	3850	16.99	4.25	0.040
32	0.27	38.07	15.38	53.72	2710	11.74	2.93	0.028
32	0.29	37.81	15.28	53.38	2880	12.56	3.14	0.030
32	0.47	36.66	14.95	52.08	4730	21.28	5.32	0.051
32	0.52	36.51	14.92	51.94	5180	23.40	5.85	0.056
32	0.45	36.56	14.89	51.90	4460	20.11	5.03	0.048
32	0.36	36.80	14.93	52.08	3590	16.09	4.02	0.038
32	0.41	37.09	15.07	52.57	4080	18.14	4.53	0.043
33	0.31	37.09	15.01	52.42	3110	13.83	3.46	0.033
33	0.37	37.02	15.02	52.41	3720	16.57	4.14	0.039
33	0.35	37.74	15.30	53.38	3490	15.25	3.81	0.036
33	0.35	37.69	15.27	53.31	3470	15.18	3.80	0.036
33	0.43	37.79	15.37	53.60	4330	18.89	4.72	0.045
33	0.19	37.84	15.23	53.27	1930	8.41	2.10	0.020
33	0.32	37.47	15.16	52.94	3150	13.86	3.47	0.033
33	0.35	37.85	15.34	53.54	3490	15.21	3.80	0.036
33	0.41	37.16	15.11	52.68	4140	18.37	4.59	0.044
33	0.49	37.16	15.16	52.80	4900	21.75	5.44	0.052

34	0.23	37.25	15.02	52.50	2310	10.23	2.56	0.024
34	0.19	37.77	15.20	53.15	1880	8.21	2.05	0.020
34	0.15	37.68	15.14	52.97	1520	6.65	1.66	0.016
34	0.15	38.09	15.31	53.55	1520	6.58	1.64	0.016
34	0.19	37.71	15.18	53.08	1900	8.31	2.08	0.020
34	0.30	37.46	15.15	52.91	3000	13.21	3.30	0.031
34	0.34	37.14	15.05	52.54	3430	15.23	3.81	0.036
34	0.17	37.61	15.13	52.91	1670	7.32	1.83	0.017
34	0.28	37.53	15.16	52.97	2750	12.08	3.02	0.029
34	0.26	37.70	15.22	53.19	2620	11.46	2.86	0.027
34	0.17	37.31	15.01	52.49	1710	7.56	1.89	0.018
34	0.29	37.22	15.05	52.56	2940	13.03	3.26	0.031
34	0.32	36.70	14.86	51.88	3240	14.56	3.64	0.035
34	0.29	37.75	15.26	53.31	2940	12.84	3.21	0.031
35	0.47	36.97	15.07	52.51	4690	20.92	5.23	0.050
35	0.54	36.98	15.12	52.64	5410	24.12	6.03	0.057
35	0.45	36.52	14.87	51.84	4480	20.23	5.06	0.048
35	0.21	37.94	15.28	53.43	2140	9.30	2.33	0.022
35	0.15	37.81	15.19	53.15	1540	6.72	1.68	0.016
35	0.26	38.22	15.43	53.91	2640	11.39	2.85	0.027
35	0.32	37.91	15.35	53.58	3210	13.96	3.49	0.033
36	0.35	37.17	15.07	52.59	3470	15.39	3.85	0.037
36	0.36	37.50	15.21	53.07	3630	15.96	3.99	0.038
36	0.22	37.53	15.13	52.88	2220	9.75	2.44	0.023
36	0.36	37.32	15.13	52.81	3570	15.77	3.94	0.038
36	0.43	37.29	15.17	52.88	4310	19.06	4.77	0.045
36	0.39	37.35	15.16	52.90	3850	17.00	4.25	0.040
36	0.29	37.25	15.06	52.60	2940	13.02	3.25	0.031
36	0.26	37.74	15.24	53.24	2620	11.45	2.86	0.027
36	0.37	37.09	15.05	52.51	3720	16.54	4.14	0.039
36	0.20	38.10	15.34	53.65	2010	8.70	2.17	0.021
36	0.28	37.11	15.00	52.39	2830	12.58	3.14	0.030
36	0.33	37.59	15.22	53.14	3280	14.39	3.60	0.034
36	0.28	37.27	15.06	52.61	2830	12.52	3.13	0.030
37	0.15	37.05	14.89	52.08	1460	6.50	1.62	0.015
37	0.12	37.92	15.22	53.26	1230	5.35	1.34	0.013
37	0.17	37.47	15.07	52.70	1650	7.26	1.82	0.017
37	0.24	37.64	15.19	53.07	2430	10.64	2.66	0.025
37	0.38	37.33	15.15	52.85	3760	16.61	4.15	0.040
37	0.44	37.27	15.16	52.87	4350	19.24	4.81	0.046
38	0.34	37.24	15.09	52.66	3400	15.06	3.76	0.036
38	0.33	37.49	15.18	53.00	3280	14.43	3.61	0.034
38	0.38	37.54	15.24	53.16	3780	16.60	4.15	0.040
38	0.30	37.09	15.01	52.40	3020	13.42	3.36	0.032
38	0.27	37.97	15.33	53.57	2690	11.68	2.92	0.028
38	0.22	37.45	15.09	52.75	2160	9.51	2.38	0.023
38	0.22	37.87	15.26	53.35	2160	9.40	2.35	0.022
38	0.24	37.28	15.04	52.55	2370	10.48	2.62	0.025
38	0.27	37.06	14.97	52.30	2690	11.97	2.99	0.028
38	0.36	37.46	15.19	53.01	3550	15.63	3.91	0.037
38	0.28	38.16	15.41	53.85	2770	11.97	2.99	0.029
38	0.29	37.44	15.14	52.87	2920	12.86	3.21	0.031
39	0.31	37.24	15.07	52.62	3090	13.68	3.42	0.033
39	0.43	37.50	15.25	53.17	4270	18.78	4.69	0.045
39	0.54	36.88	15.08	52.50	5370	24.01	6.00	0.057
39	0.28	37.41	15.12	52.81	2830	12.47	3.12	0.030
40	0.42	36.90	15.01	52.33	4210	18.81	4.70	0.045
40	0.30	37.14	15.02	52.46	2960	13.14	3.29	0.031
40	0.21	37.47	15.09	52.77	2050	9.02	2.26	0.021
40	0.26	37.40	15.10	52.75	2560	11.29	2.82	0.027
40	0.27	37.17	15.01	52.45	2690	11.93	2.98	0.028
40	0.30	37.33	15.10	52.72	2980	13.16	3.29	0.031
40	0.30	38.01	15.37	53.68	3020	13.10	3.28	0.031
40	0.32	36.58	14.81	51.70	3150	14.20	3.55	0.034
40	0.25	37.13	14.99	52.37	2500	11.10	2.78	0.026
41	0.39	37.48	15.21	53.08	3850	16.94	4.23	0.040



41	0.34	36.49	14.79	51.61	3360	15.19	3.80	0.036
41	0.41	37.76	15.34	53.51	4080	17.82	4.45	0.042
41	0.47	38.12	15.53	54.12	4670	20.20	5.05	0.048
41	0.30	37.14	15.02	52.47	3000	13.32	3.33	0.032
41	0.35	37.83	15.33	53.50	3490	15.21	3.80	0.036
41	0.38	37.47	15.21	53.06	3830	16.85	4.21	0.040
41	0.29	38.35	15.50	54.14	2940	12.64	3.16	0.030
41	0.35	37.35	15.14	52.84	3510	15.50	3.87	0.037
41	0.31	37.01	14.98	52.29	3110	13.86	3.46	0.033
41	0.34	37.66	15.26	53.26	3410	14.93	3.73	0.036
41	0.31	38.33	15.50	54.14	3050	13.12	3.28	0.031
41	0.40	37.87	15.38	53.65	3970	17.29	4.32	0.041
41	0.43	37.43	15.22	53.08	4270	18.81	4.70	0.045
41	0.42	37.92	15.41	53.75	4160	18.09	4.52	0.043
42	0.43	36.39	14.81	51.64	4310	19.53	4.88	0.046
42	0.27	37.42	15.11	52.80	2710	11.94	2.99	0.028
42	0.22	38.15	15.38	53.75	2200	9.51	2.38	0.023
42	0.30	37.54	15.18	53.02	3000	13.18	3.29	0.031
42	0.37	37.68	15.29	53.33	3720	16.28	4.07	0.039
42	0.43	36.53	14.87	51.83	4290	19.36	4.84	0.046
42	0.25	38.18	15.41	53.84	2520	10.88	2.72	0.026
42	0.35	36.70	14.88	51.93	3530	15.86	3.97	0.038
42	0.37	37.70	15.30	53.37	3740	16.36	4.09	0.039
43	0.34	37.60	15.23	53.18	3430	15.04	3.76	0.036
43	0.14	37.87	15.21	53.23	1420	6.18	1.55	0.015
43	0.19	37.91	15.26	53.35	1900	8.27	2.07	0.020
43	0.36	37.70	15.28	53.34	3590	15.70	3.93	0.037
43	0.32	37.71	15.27	53.31	3230	14.12	3.53	0.034
43	0.37	36.26	14.72	51.34	3680	16.74	4.18	0.040
43	0.36	37.83	15.34	53.53	3590	15.65	3.91	0.037
43	0.38	37.58	15.25	53.22	3800	16.67	4.17	0.040
43	0.36	36.84	14.94	52.14	3610	16.16	4.04	0.038
44	0.36	37.44	15.19	52.99	3630	15.99	4.00	0.038
44	0.44	37.28	15.17	52.89	4370	19.33	4.83	0.046
44	0.44	37.97	15.45	53.86	4440	19.28	4.82	0.046
44	0.31	38.17	15.44	53.92	3060	13.22	3.30	0.031
44	0.23	37.34	15.05	52.62	2280	10.07	2.52	0.024
44	0.20	37.99	15.30	53.49	2030	8.81	2.20	0.021
44	0.29	37.42	15.13	52.84	2900	12.78	3.19	0.030
44	0.34	37.35	15.14	52.83	3440	15.19	3.80	0.036
44	0.47	36.92	15.05	52.44	4730	21.13	5.28	0.050
45	0.20	37.84	15.24	53.28	1990	8.67	2.17	0.021
45	0.27	37.47	15.13	52.87	2680	11.80	2.95	0.028
45	0.48	40.44	16.46	57.38	4780	19.49	4.87	0.046
45	0.42	38.39	15.60	54.41	4180	17.96	4.49	0.043
45	0.24	38.77	15.63	54.64	2370	10.08	2.52	0.024

**Expérience 8**

**T = 25,7 ± 0,4 °C**

**pH = 7,47 ± 0,06**

**Mg/Ca (solution) = 0,108 mol/mol**

**Temps = 47,33 heures**

**poids précipité : 301 mg ; calcite, aragonite**

**$\Delta^{26}\text{Mg} = -1,49 \pm 0,18 \text{ ‰}$**

	Mg	Ca	O	Total	Mg	Mg/Ca	erreur	D <sub>Mg</sub>
Grains	Poids %				ppm	mmol/mol		
1	0.06	39.23	15.70	55.00	630	2.65	0.79	0.026
2	0.04	40.12	16.04	56.21	400	1.64	0.49	0.016
3	0.01	39.93	15.95	55.89	90	0.37	0.11	0.004
4	0.15	39.47	15.86	55.48	1510	6.31	1.89	0.063
5	0.43	39.19	15.93	55.55	4300	18.09	5.43	0.181
6	0.14	39.66	15.93	55.73	1440	5.99	1.80	0.060
7	0.13	40.23	16.14	56.49	1250	5.12	1.54	0.051
8	0.34	38.44	15.57	54.35	3380	14.50	4.35	0.145
9	0.18	39.83	16.02	56.03	1780	7.37	2.21	0.074
10	0.24	39.39	15.88	55.50	2350	9.84	2.95	0.098
11	0.02	39.65	15.84	55.50	160	0.67	0.20	0.007
11	0.03	39.49	15.78	55.29	260	1.09	0.33	0.011
11	0.06	40.20	16.08	56.34	560	2.30	0.69	0.023
11	0.04	39.53	15.80	55.37	380	1.59	0.48	0.016
11	0.06	39.55	15.83	55.43	600	2.50	0.75	0.025
11	0.07	39.11	15.66	54.84	740	3.12	0.94	0.031
11	0.08	39.08	15.65	54.81	780	3.29	0.99	0.033
11	0.06	38.05	15.23	53.34	640	2.77	0.83	0.028
11	0.03	38.51	15.39	53.93	250	1.07	0.32	0.011
11	0.05	39.75	15.91	55.71	540	2.24	0.67	0.022
11	0.02	39.53	15.80	55.35	230	0.96	0.29	0.010
11	0.03	39.68	15.86	55.57	330	1.37	0.41	0.014
12	0.00	39.03	15.59	54.62	30	0.13	0.04	0.001
13	0.05	39.86	15.95	55.85	490	2.03	0.61	0.020
14	0.08	40.21	16.11	56.40	800	3.28	0.98	0.033
15	0.06	40.55	16.23	56.83	600	2.44	0.73	0.024
15	0.07	39.93	15.99	55.99	720	2.97	0.89	0.030
16	0.06	40.00	16.01	56.06	580	2.39	0.72	0.024
17	0.04	39.64	15.85	55.53	380	1.58	0.47	0.016
18	0.02	39.59	15.81	55.42	150	0.62	0.19	0.006
18	0.05	39.73	15.90	55.68	520	2.16	0.65	0.022
19	0.04	39.90	15.95	55.89	360	1.49	0.45	0.015
19	0.04	40.44	16.17	56.64	380	1.55	0.46	0.015
20	0.38	38.91	15.78	55.07	3800	16.10	4.83	0.161
20	0.32	38.84	15.72	54.88	3210	13.63	4.09	0.136
20	0.27	38.93	15.72	54.92	2710	11.48	3.44	0.115
20	0.18	38.78	15.60	54.56	1840	7.82	2.35	0.078
20	0.09	39.52	15.84	55.45	930	3.88	1.16	0.039
20	0.06	39.45	15.78	55.29	570	2.38	0.71	0.024
20	0.06	39.57	15.84	55.46	610	2.54	0.76	0.025
20	0.27	39.24	15.84	55.35	2710	11.39	3.42	0.114
20	0.27	38.08	15.38	53.74	2710	11.73	3.52	0.117
20	0.34	39.33	15.93	55.60	3420	14.34	4.30	0.143
20	0.17	37.65	15.14	52.97	1710	7.49	2.25	0.075
20	0.20	38.17	15.37	53.74	1990	8.60	2.58	0.086
20	0.31	37.66	15.24	53.20	3090	13.53	4.06	0.135
20	0.32	37.22	15.07	52.62	3210	14.22	4.27	0.142
21	0.26	39.99	16.13	56.38	2600	10.72	3.22	0.107
21	0.24	38.64	15.58	54.46	2430	10.37	3.11	0.104
21	0.27	39.13	15.80	55.20	2710	11.42	3.43	0.114
21	0.25	39.80	16.05	56.10	2490	10.32	3.10	0.103
21	0.31	38.62	15.62	54.55	3110	13.28	3.98	0.133
21	0.30	39.04	15.79	55.13	3040	12.84	3.85	0.128
21	0.28	39.03	15.76	55.07	2810	11.87	3.56	0.119
21	0.10	40.05	16.05	56.20	970	3.99	1.20	0.040
21	0.06	39.09	15.65	54.80	630	2.66	0.80	0.027
21	0.28	37.73	15.25	53.26	2830	12.37	3.71	0.124

21	0.14	40.50	16.26	56.91	1440	5.86	1.76	0.059
21	0.21	38.16	15.37	53.74	2110	9.12	2.74	0.091
21	0.10	38.42	15.40	53.93	1010	4.33	1.30	0.043
21	0.08	38.76	15.53	54.37	800	3.40	1.02	0.034
21	0.22	38.15	15.37	53.74	2240	9.68	2.90	0.097
21	0.34	37.87	15.34	53.55	3420	14.89	4.47	0.149
21	0.29	37.90	15.32	53.50	2890	12.58	3.77	0.126
22	0.15	38.19	15.34	53.68	1480	6.39	1.92	0.064
22	0.43	37.26	15.16	52.85	4260	18.85	5.66	0.189
22	0.38	36.86	14.96	52.19	3760	16.82	5.05	0.168
22	0.34	37.94	15.37	53.65	3400	14.78	4.43	0.148
22	0.11	38.59	15.48	54.17	1060	4.53	1.36	0.045
22	0.08	38.79	15.54	54.40	800	3.40	1.02	0.034
22	0.29	38.11	15.40	53.80	2850	12.33	3.70	0.123
22	0.29	37.89	15.31	53.48	2850	12.40	3.72	0.124
22	0.36	37.55	15.22	53.12	3550	15.59	4.68	0.156
22	0.47	37.59	15.31	53.36	4670	20.49	6.15	0.205
22	0.11	38.20	15.32	53.63	1120	4.83	1.45	0.048
22	0.10	38.59	15.47	54.15	950	4.06	1.22	0.041
22	0.09	39.29	15.75	55.13	930	3.90	1.17	0.039
22	0.07	38.37	15.36	53.80	700	3.01	0.90	0.030
22	0.02	38.23	15.27	53.52	230	0.99	0.30	0.010
22	0.11	37.91	15.20	53.22	1060	4.61	1.38	0.046
22	0.45	37.58	15.30	53.32	4480	19.66	5.90	0.197
23	0.32	37.92	15.34	53.58	3150	13.70	4.11	0.137
23	0.43	37.36	15.20	53.00	4330	19.11	5.73	0.191
23	0.18	37.82	15.21	53.20	1750	7.63	2.29	0.076
23	0.02	38.79	15.50	54.32	230	0.98	0.29	0.010
23	0.11	38.35	15.38	53.84	1120	4.82	1.44	0.048
23	0.39	37.67	15.30	53.36	3930	17.20	5.16	0.172
23	0.31	37.60	15.22	53.13	3130	13.73	4.12	0.137
23	0.26	37.53	15.15	52.95	2600	11.42	3.43	0.114
23	0.12	38.68	15.52	54.32	1230	5.24	1.57	0.052
23	0.28	37.77	15.26	53.31	2830	12.36	3.71	0.124
23	0.18	38.65	15.55	54.37	1820	7.77	2.33	0.078
23	0.11	38.44	15.42	53.96	1060	4.55	1.36	0.045
23	0.15	38.76	15.58	54.49	1540	6.55	1.97	0.066
23	0.20	38.23	15.39	53.82	1970	8.50	2.55	0.085
24	0.31	37.81	15.30	53.42	3130	13.65	4.10	0.137
24	0.31	38.67	15.64	54.62	3090	13.18	3.95	0.132
24	0.33	38.05	15.40	53.78	3280	14.22	4.26	0.142
24	0.31	38.05	15.39	53.74	3070	13.31	3.99	0.133
24	0.24	38.44	15.50	54.18	2370	10.17	3.05	0.102
24	0.24	38.08	15.36	53.68	2410	10.44	3.13	0.104
24	0.17	38.02	15.29	53.48	1670	7.24	2.17	0.072
24	0.17	38.32	15.41	53.91	1730	7.44	2.23	0.074
24	0.10	38.22	15.32	53.65	990	4.27	1.28	0.043
24	0.09	38.86	15.57	54.52	890	3.78	1.13	0.038
24	0.28	37.75	15.25	53.28	2770	12.10	3.63	0.121
24	0.26	37.47	15.13	52.86	2600	11.44	3.43	0.114
24	0.40	38.20	15.51	54.12	4040	17.44	5.23	0.174
25	0.38	37.77	15.33	53.47	3780	16.50	4.95	0.165
25	0.29	37.56	15.18	53.02	2850	12.51	3.75	0.125
25	0.29	37.88	15.31	53.48	2900	12.63	3.79	0.126
25	0.10	38.79	15.55	54.44	970	4.12	1.24	0.041
25	0.33	38.22	15.47	54.02	3280	14.15	4.25	0.142
25	0.23	37.14	14.98	52.34	2260	10.03	3.01	0.100
26	0.13	38.55	15.48	54.17	1330	5.69	1.71	0.057
26	0.09	38.43	15.40	53.93	910	3.90	1.17	0.039
26	0.29	38.21	15.45	53.95	2940	12.69	3.81	0.127
26	0.28	37.78	15.27	53.33	2770	12.09	3.63	0.121
26	0.01	35.56	14.20	49.77	80	0.37	0.11	0.004
27	0.00	32.84	13.11	45.95	0	0.00	0.00	0.000
27	0.00	30.41	12.14	42.55	0	0.00	0.00	0.000
27	0.00	38.54	15.38	53.92	0	0.00	0.00	0.000
27	0.00	38.87	15.52	54.39	0	0.00	0.00	0.000

27	0.03	39.04	15.61	54.68	340	1.44	0.43	0.014
27	0.02	38.29	15.30	53.60	190	0.82	0.25	0.008
27	0.03	38.95	15.57	54.54	250	1.06	0.32	0.011
27	0.04	39.18	15.66	54.87	360	1.52	0.45	0.015
27	0.03	38.74	15.48	54.25	280	1.19	0.36	0.012
27	0.00	39.21	15.65	54.86	0	0.00	0.00	0.000
27	0.02	38.90	15.54	54.45	150	0.64	0.19	0.006
27	0.04	38.55	15.42	54.02	440	1.88	0.56	0.019
27	0.03	38.90	15.55	54.48	300	1.27	0.38	0.013
27	0.01	38.74	15.47	54.22	60	0.26	0.08	0.003
28	0.05	39.13	15.65	54.84	490	2.06	0.62	0.021
28	0.03	38.43	15.36	53.83	300	1.29	0.39	0.013
28	0.04	38.92	15.57	54.53	420	1.78	0.53	0.018
28	0.02	39.67	15.84	55.53	150	0.62	0.19	0.006
28	0.00	38.72	15.46	54.18	0	0.00	0.00	0.000
28	0.04	38.37	15.35	53.76	440	1.89	0.57	0.019
28	0.04	38.09	15.23	53.36	420	1.82	0.55	0.018
28	0.05	38.93	15.57	54.55	490	2.08	0.62	0.021
28	0.02	38.38	15.34	53.74	190	0.82	0.24	0.008
28	0.04	38.37	15.34	53.75	400	1.72	0.52	0.017
28	0.03	39.03	15.60	54.67	340	1.44	0.43	0.014
28	0.05	38.60	15.44	54.09	510	2.18	0.65	0.022
29	0.02	38.95	15.56	54.53	150	0.63	0.19	0.006
29	0.01	38.89	15.53	54.44	130	0.55	0.17	0.006
29	0.00	38.02	15.18	53.20	0	0.00	0.00	0.000
29	0.00	38.01	15.17	53.18	0	0.00	0.00	0.000
29	0.01	38.79	15.49	54.29	80	0.34	0.10	0.003
30	0.02	39.01	15.59	54.62	190	0.80	0.24	0.008
30	0.05	38.66	15.46	54.17	470	2.00	0.60	0.020
30	0.34	37.83	15.33	53.50	3440	14.99	4.50	0.150
30	0.14	38.77	15.57	54.48	1440	6.13	1.84	0.061
30	0.09	38.87	15.57	54.53	890	3.78	1.13	0.038
30	0.29	39.06	15.78	55.13	2850	12.03	3.61	0.120
30	0.33	38.91	15.75	55.00	3300	13.98	4.20	0.140
30	0.00	36.43	14.54	50.97	0	0.00	0.00	0.000
31	0.00	34.43	13.74	48.17	0	0.00	0.00	0.000
31	0.01	38.01	15.18	53.19	60	0.26	0.08	0.003
31	0.11	37.91	15.21	53.22	1100	4.78	1.44	0.048
31	0.37	36.86	14.96	52.19	3740	16.73	5.02	0.167
31	0.38	37.33	15.15	52.85	3780	16.70	5.01	0.167
31	0.34	37.53	15.20	53.06	3360	14.76	4.43	0.148
31	0.39	36.67	14.89	51.94	3870	17.40	5.22	0.174
31	0.25	37.31	15.06	52.62	2540	11.23	3.37	0.112
31	0.35	37.44	15.17	52.95	3460	15.24	4.57	0.152
31	0.10	38.17	15.31	53.58	1040	4.49	1.35	0.045
32	0.09	38.54	15.44	54.07	910	3.89	1.17	0.039
32	0.07	38.47	15.40	53.95	740	3.17	0.95	0.032
32	0.11	38.33	15.37	53.80	1080	4.65	1.39	0.046
32	0.15	39.02	15.68	54.85	1520	6.42	1.93	0.064
33	0.34	38.03	15.41	53.78	3420	14.83	4.45	0.148
33	0.37	38.04	15.42	53.83	3660	15.87	4.76	0.159
33	0.41	37.78	15.35	53.54	4080	17.81	5.34	0.178
33	0.45	37.05	15.08	52.57	4460	19.85	5.96	0.199
33	0.00	37.51	14.97	52.48	0	0.00	0.00	0.000
33	0.00	37.16	14.83	51.99	0	0.00	0.00	0.000
33	0.13	37.31	14.98	52.42	1250	5.52	1.66	0.055
33	0.16	38.69	15.55	54.40	1560	6.65	1.99	0.066
33	0.23	38.13	15.37	53.73	2330	10.08	3.02	0.101
33	0.24	38.44	15.50	54.18	2390	10.25	3.08	0.103
33	0.25	37.84	15.27	53.36	2450	10.68	3.20	0.107
33	0.35	37.95	15.38	53.68	3450	14.99	4.50	0.150

**Expérience 9**

**T = 25,7 ± 0,6 °C**

**pH = 7,71 ± 0,03**

**Mg/Ca (solution) = 0,147 mol/mol**

**Temps = 93,92 heures**

**poids précipité : 1370 mg ; calcite, aragonite**

**$\Delta^{26}\text{Mg} = -2,17 \pm 0,18 \text{ ‰}$**

	Mg	Ca	O	Total	Mg	Mg/Ca	erreur	D <sub>Mg</sub>
Grains	Poids %				ppm	mmol/mol		
1	0.08	39.53	15.83	55.44	800	3.34	1.00	0.028
1	0.05	39.80	15.92	55.77	450	1.86	0.56	0.016
1	0.08	39.87	15.97	55.92	810	3.35	1.00	0.028
1	0.10	39.87	15.98	55.95	970	4.01	1.20	0.033
1	0.08	39.66	15.89	55.63	820	3.41	1.02	0.028
1	0.03	39.69	15.86	55.58	300	1.25	0.37	0.010
1	0.05	39.97	15.99	56.02	510	2.10	0.63	0.018
1	0.08	39.25	15.72	55.05	800	3.36	1.01	0.028
1	0.10	40.18	16.10	56.38	960	3.94	1.18	0.033
1	0.05	40.07	16.03	56.16	530	2.18	0.65	0.018
2	0.34	39.06	15.82	55.22	3410	14.39	4.32	0.120
3	0.11	38.40	15.40	53.91	1120	4.81	1.44	0.040
4	0.15	40.25	16.16	56.56	1460	5.98	1.79	0.050
5	0.15	39.74	15.96	55.85	1460	6.06	1.82	0.050
6	0.17	39.77	15.98	55.92	1660	6.88	2.07	0.057
7	0.06	40.39	16.16	56.61	580	2.37	0.71	0.020
8	0.29	39.83	16.09	56.21	2870	11.88	3.56	0.099
9	0.17	39.52	15.89	55.58	1680	7.01	2.10	0.058
10	0.07	39.52	15.82	55.41	720	3.00	0.90	0.025
11	0.06	39.87	15.96	55.89	580	2.40	0.72	0.020
12	0.72	38.62	15.89	55.23	7150	30.53	9.16	0.254
13	0.37	39.52	16.02	55.90	3650	15.23	4.57	0.127
14	0.28	39.81	16.07	56.16	2760	11.43	3.43	0.095
15	0.77	38.68	15.95	55.40	7740	33.00	9.90	0.275
16	0.04	39.52	15.80	55.36	370	1.54	0.46	0.013
17	0.03	39.97	15.97	55.97	290	1.20	0.36	0.010
17	0.06	39.85	15.95	55.86	570	2.36	0.71	0.020
17	0.03	40.21	16.07	56.30	270	1.11	0.33	0.009
17	0.04	40.07	16.02	56.14	420	1.73	0.52	0.014
18	0.39	42.05	17.04	59.48	3870	15.18	4.55	0.126
19	0.17	40.83	16.41	57.41	1710	6.91	2.07	0.058
20	0.27	40.18	16.22	56.66	2710	11.12	3.34	0.093
21	0.26	39.09	15.78	55.13	2590	10.93	3.28	0.091
21	0.36	39.14	15.86	55.36	3550	14.96	4.49	0.125
21	0.29	38.83	15.70	54.82	2940	12.48	3.75	0.104
21	0.43	38.60	15.69	54.71	4290	18.33	5.50	0.153
21	0.44	39.68	16.13	56.25	4390	18.24	5.47	0.152
21	0.52	38.74	15.81	55.07	5180	22.05	6.61	0.184
21	0.52	39.35	16.05	55.92	5180	21.71	6.51	0.181
21	0.35	38.91	15.76	55.02	3510	14.88	4.46	0.124
21	0.41	38.81	15.76	54.99	4120	17.51	5.25	0.146
21	0.59	38.76	15.86	55.20	5850	24.89	7.47	0.207
21	0.46	39.41	16.04	55.91	4600	19.25	5.77	0.160
21	0.63	38.84	15.92	55.40	6300	26.74	8.02	0.223
21	0.64	38.87	15.94	55.46	6440	27.32	8.20	0.228
21	0.61	38.82	15.90	55.32	6100	25.91	7.77	0.216
21	0.53	39.13	15.97	55.64	5340	22.50	6.75	0.188
21	0.60	38.68	15.84	55.11	5980	25.49	7.65	0.212
21	0.66	39.23	16.09	55.98	6580	27.66	8.30	0.231
21	0.51	39.19	15.98	55.67	5060	21.29	6.39	0.177
21	0.46	39.16	15.94	55.56	4640	19.54	5.86	0.163
21	0.58	38.92	15.92	55.41	5760	24.40	7.32	0.203
21	0.60	39.15	16.02	55.77	6000	25.27	7.58	0.211
21	0.61	38.99	15.97	55.57	6100	25.80	7.74	0.215
21	0.55	38.97	15.92	55.44	5510	23.31	6.99	0.194
21	0.46	39.34	16.01	55.81	4590	19.24	5.77	0.160
21	0.58	38.77	15.86	55.21	5780	24.58	7.37	0.205

21	0.69	39.17	16.09	55.95	6890	29.00	8.70	0.242
21	0.60	38.69	15.84	55.13	6020	25.66	7.70	0.214
21	0.70	39.19	16.10	55.99	6950	29.24	8.77	0.244
21	0.73	38.58	15.88	55.19	7310	31.24	9.37	0.260
21	0.69	39.38	16.17	56.24	6850	28.68	8.61	0.239
21	0.63	38.77	15.89	55.29	6280	26.71	8.01	0.223
21	0.50	39.07	15.92	55.49	4950	20.89	6.27	0.174
21	0.20	39.38	15.85	55.44	2030	8.50	2.55	0.071
21	0.26	39.26	15.85	55.37	2630	11.05	3.31	0.092
21	0.22	39.03	15.73	54.98	2230	9.42	2.83	0.079
21	0.24	39.27	15.83	55.34	2370	9.95	2.99	0.083
21	0.28	38.78	15.66	54.72	2770	11.78	3.53	0.098
21	0.27	39.23	15.84	55.35	2740	11.52	3.46	0.096
21	0.27	38.97	15.73	54.97	2700	11.42	3.43	0.095
21	0.23	39.06	15.75	55.04	2330	9.84	2.95	0.082
21	0.20	39.00	15.70	54.90	2030	8.58	2.58	0.072
21	0.27	38.84	15.68	54.79	2680	11.38	3.41	0.095
21	0.25	38.68	15.60	54.53	2500	10.66	3.20	0.089
21	0.28	39.40	15.91	55.59	2820	11.80	3.54	0.098
21	0.23	39.52	15.93	55.67	2310	9.64	2.89	0.080
21	0.24	38.91	15.69	54.84	2360	10.00	3.00	0.083
21	0.26	39.65	16.00	55.91	2580	10.73	3.22	0.089
21	0.21	39.21	15.79	55.21	2120	8.92	2.67	0.074
21	0.27	39.08	15.78	55.12	2650	11.18	3.35	0.093
21	0.20	38.98	15.69	54.86	1960	8.29	2.49	0.069
21	0.29	39.00	15.76	55.05	2900	12.26	3.68	0.102
21	0.46	38.74	15.77	54.97	4620	19.67	5.90	0.164
21	0.58	39.24	16.05	55.86	5780	24.29	7.29	0.202
21	0.52	38.42	15.68	54.61	5170	22.19	6.66	0.185
21	0.36	39.51	16.01	55.88	3630	15.15	4.54	0.126
21	0.31	38.96	15.75	55.02	3070	12.99	3.90	0.108
21	0.42	38.78	15.76	54.97	4240	18.03	5.41	0.150
21	0.39	38.92	15.79	55.10	3860	16.35	4.91	0.136
21	0.43	38.99	15.85	55.27	4280	18.10	5.43	0.151
21	0.42	38.84	15.79	55.05	4230	17.96	5.39	0.150
21	0.46	38.97	15.86	55.29	4610	19.51	5.85	0.163
21	0.39	38.31	15.55	54.25	3920	16.87	5.06	0.141
21	0.22	40.06	16.14	56.42	2180	8.97	2.69	0.075
21	0.40	38.24	15.53	54.16	3990	17.21	5.16	0.143
21	0.67	38.87	15.96	55.50	6690	28.38	8.51	0.236
21	0.50	38.48	15.69	54.68	5040	21.60	6.48	0.180
21	0.57	39.20	16.02	55.79	5660	23.81	7.14	0.198
21	0.39	39.35	15.97	55.71	3940	16.51	4.95	0.138
22	0.04	39.89	15.95	55.88	410	1.69	0.51	0.014
23	0.59	39.25	16.06	55.89	5900	24.79	7.44	0.207
23	0.56	39.50	16.14	56.20	5630	23.50	7.05	0.196
23	0.60	38.44	15.74	54.78	6000	25.74	7.72	0.214
23	0.67	39.04	16.03	55.73	6710	28.35	8.50	0.236
23	0.66	38.32	15.73	54.71	6630	28.53	8.56	0.238
23	0.66	39.22	16.09	55.97	6620	27.83	8.35	0.232
23	0.75	38.68	15.93	55.36	7470	31.85	9.55	0.265
23	0.74	39.30	16.18	56.22	7400	31.05	9.31	0.259
23	0.79	38.72	15.98	55.48	7850	33.43	10.03	0.279
23	0.77	38.71	15.96	55.44	7660	32.63	9.79	0.272
23	0.90	38.62	16.01	55.54	9030	38.56	11.57	0.321
23	0.89	40.19	16.63	57.70	8880	36.44	10.93	0.304
23	0.68	38.60	15.86	55.14	6840	29.22	8.77	0.244
23	0.72	38.49	15.84	55.05	7200	30.85	9.25	0.257
23	0.67	38.60	15.85	55.12	6740	28.80	8.64	0.240
23	0.61	38.87	15.92	55.40	6100	25.88	7.76	0.216
23	0.36	38.67	15.67	54.70	3620	15.44	4.63	0.129
23	0.45	38.78	15.78	55.01	4540	19.30	5.79	0.161
23	0.57	38.93	15.92	55.42	5720	24.23	7.27	0.202
23	0.57	39.15	16.00	55.72	5650	23.80	7.14	0.198
23	0.52	38.82	15.84	55.17	5170	21.96	6.59	0.183
23	0.51	39.18	15.97	55.66	5060	21.30	6.39	0.177

23	0.55	38.81	15.86	55.22	5520	23.45	7.04	0.195
23	0.54	38.62	15.77	54.92	5360	22.89	6.87	0.191
23	0.47	38.57	15.71	54.74	4650	19.88	5.96	0.166
23	0.55	38.69	15.81	55.05	5490	23.40	7.02	0.195
23	0.50	38.46	15.68	54.63	4970	21.31	6.39	0.178
23	0.50	39.22	15.99	55.71	5030	21.15	6.34	0.176
23	0.48	39.06	15.91	55.46	4830	20.39	6.12	0.170
23	0.43	38.88	15.80	55.11	4270	18.11	5.43	0.151
23	0.48	38.55	15.70	54.73	4790	20.49	6.15	0.171
23	0.38	38.69	15.70	54.78	3840	16.36	4.91	0.136
23	0.19	38.72	15.58	54.49	1890	8.05	2.41	0.067
23	0.20	39.05	15.72	54.96	1950	8.24	2.47	0.069
23	0.14	38.69	15.54	54.36	1390	5.92	1.78	0.049
23	0.12	39.27	15.76	55.15	1210	5.08	1.52	0.042
23	0.14	39.17	15.73	55.05	1430	6.02	1.81	0.050
23	0.14	39.43	15.83	55.40	1440	6.02	1.81	0.050
23	0.22	38.77	15.62	54.61	2200	9.36	2.81	0.078
23	0.16	39.07	15.70	54.93	1580	6.67	2.00	0.056
23	0.19	38.83	15.63	54.65	1870	7.94	2.38	0.066
23	0.19	36.33	14.63	51.15	1890	8.58	2.57	0.071
23	0.18	38.68	15.56	54.42	1780	7.59	2.28	0.063
23	0.19	39.57	15.92	55.68	1850	7.71	2.31	0.064
23	0.19	38.97	15.68	54.85	1920	8.12	2.44	0.068
23	0.21	39.55	15.93	55.69	2120	8.84	2.65	0.074
23	0.23	38.94	15.69	54.86	2300	9.74	2.92	0.081
23	0.26	39.09	15.77	55.11	2550	10.76	3.23	0.090
23	0.19	39.09	15.73	55.00	1880	7.93	2.38	0.066
23	0.30	38.80	15.69	54.79	3010	12.79	3.84	0.107
24	0.15	39.82	15.99	55.96	1490	6.17	1.85	0.051
25	0.50	40.53	16.51	57.55	5040	20.50	6.15	0.171
25	0.50	39.48	16.09	56.07	5010	20.92	6.28	0.174
25	0.31	39.04	15.79	55.14	3100	13.09	3.93	0.109
26	0.32	39.66	16.04	56.02	3150	13.10	3.93	0.109
26	0.42	39.59	16.08	56.09	4190	17.45	5.24	0.145
26	0.32	39.81	16.10	56.22	3150	13.05	3.91	0.109
27	0.46	36.40	14.83	51.69	4580	20.75	6.23	0.173
27	0.46	39.10	15.91	55.47	4580	19.31	5.79	0.161
27	0.49	38.73	15.78	55.00	4910	20.91	6.27	0.174
27	0.48	38.62	15.73	54.83	4790	20.45	6.14	0.170
27	0.53	38.75	15.82	55.10	5280	22.47	6.74	0.187
27	0.56	38.27	15.65	54.48	5620	24.22	7.27	0.202
27	0.55	38.78	15.84	55.16	5450	23.18	6.95	0.193
27	0.59	38.17	15.62	54.38	5870	25.36	7.61	0.211
27	0.59	38.66	15.82	55.07	5880	25.08	7.52	0.209
27	0.56	38.64	15.79	54.99	5630	24.03	7.21	0.200
27	0.67	39.09	16.04	55.79	6660	28.10	8.43	0.234
27	0.65	38.56	15.82	55.02	6480	27.71	8.31	0.231
27	0.50	38.24	15.59	54.32	4960	21.39	6.42	0.178
27	0.57	38.37	15.69	54.63	5700	24.50	7.35	0.204
27	0.59	38.62	15.81	55.02	5910	25.23	7.57	0.210
27	0.65	38.26	15.70	54.61	6480	27.93	8.38	0.233
27	0.60	38.97	15.95	55.51	5950	25.18	7.55	0.210
27	0.52	39.22	16.00	55.75	5240	22.03	6.61	0.184
27	0.43	38.73	15.75	54.91	4310	18.35	5.50	0.153
27	0.41	35.77	14.55	50.73	4090	18.85	5.66	0.157
27	0.44	36.75	14.96	52.15	4420	19.84	5.95	0.165
27	0.38	38.09	15.45	53.92	3750	16.23	4.87	0.135
27	0.47	36.60	14.92	51.98	4700	21.18	6.35	0.176
27	0.45	36.14	14.72	51.31	4540	20.72	6.22	0.173
27	0.43	38.98	15.84	55.25	4300	18.19	5.46	0.152
27	0.42	38.25	15.55	54.22	4220	18.19	5.46	0.152
27	0.45	37.20	15.15	52.80	4500	19.95	5.98	0.166
27	0.14	39.57	15.89	55.59	1370	5.71	1.71	0.048
27	0.13	39.28	15.77	55.17	1300	5.46	1.64	0.045
27	0.14	39.09	15.70	54.93	1430	6.03	1.81	0.050
27	0.18	39.26	15.79	55.22	1790	7.52	2.26	0.063

27	0.19	39.11	15.74	55.04	1900	8.01	2.40	0.067
27	0.18	40.70	16.37	57.25	1820	7.37	2.21	0.061
27	0.46	39.26	15.98	55.70	4630	19.45	5.83	0.162
27	0.21	39.38	15.85	55.44	2060	8.63	2.59	0.072
27	0.24	39.43	15.89	55.56	2350	9.83	2.95	0.082
27	0.30	39.33	15.90	55.53	3020	12.66	3.80	0.106
27	0.38	39.51	16.02	55.92	3810	15.90	4.77	0.133
27	0.24	39.66	15.99	55.90	2430	10.10	3.03	0.084
27	0.38	39.68	16.09	56.15	3760	15.62	4.69	0.130
27	0.23	39.69	16.00	55.92	2280	9.47	2.84	0.079
27	0.81	39.02	16.11	55.94	8110	34.28	10.28	0.286
27	0.92	38.79	16.09	55.80	9200	39.11	11.73	0.326
27	0.77	38.97	16.06	55.80	7660	32.41	9.72	0.270
27	0.73	38.92	16.02	55.66	7300	30.93	9.28	0.258
27	0.67	38.84	15.95	55.45	6670	28.32	8.50	0.236
27	0.56	38.92	15.91	55.39	5610	23.77	7.13	0.198
27	0.65	39.25	16.09	55.98	6470	27.19	8.16	0.227
27	0.61	39.31	16.09	56.00	6070	25.47	7.64	0.212
27	0.55	38.98	15.92	55.45	5450	23.05	6.92	0.192
27	0.60	39.17	16.03	55.81	6000	25.26	7.58	0.210
27	0.67	39.20	16.09	55.96	6720	28.27	8.48	0.236
27	0.66	38.49	15.80	54.94	6580	28.19	8.46	0.235
27	0.56	39.22	16.02	55.80	5580	23.46	7.04	0.196
27	0.62	38.70	15.86	55.18	6220	26.50	7.95	0.221
27	0.54	39.27	16.03	55.84	5360	22.50	6.75	0.188
27	0.54	39.21	16.01	55.75	5380	22.63	6.79	0.189
28	0.51	40.41	16.47	57.39	5110	20.85	6.26	0.174
28	0.48	39.60	16.12	56.20	4750	19.78	5.93	0.165
28	0.11	39.26	15.74	55.10	1050	4.41	1.32	0.037
28	0.17	40.04	16.09	56.30	1650	6.80	2.04	0.057
28	0.13	39.54	15.87	55.53	1260	5.26	1.58	0.044
29	0.54	39.93	16.30	56.77	5400	22.30	6.69	0.186
29	0.57	39.77	16.26	56.60	5740	23.80	7.14	0.198
29	0.47	40.06	16.30	56.82	4660	19.18	5.75	0.160
29	0.68	39.20	16.10	55.97	6800	28.61	8.58	0.238
29	0.62	39.03	15.99	55.64	6220	26.28	7.88	0.219
29	0.58	38.83	15.89	55.30	5830	24.76	7.43	0.206
29	0.58	39.45	16.13	56.15	5800	24.25	7.27	0.202
29	0.66	38.89	15.96	55.51	6610	28.03	8.41	0.234
29	0.62	39.39	16.13	56.13	6170	25.83	7.75	0.215
29	0.75	38.78	15.97	55.50	7460	31.72	9.52	0.264
29	0.78	38.75	15.98	55.51	7820	33.28	9.98	0.277
29	0.64	38.71	15.87	55.22	6370	27.13	8.14	0.226
29	0.70	39.06	16.05	55.82	7030	29.68	8.90	0.247
29	0.60	38.67	15.84	55.11	6020	25.67	7.70	0.214
29	0.56	38.94	15.91	55.41	5570	23.58	7.08	0.197
29	0.70	39.26	16.14	56.10	7000	29.40	8.82	0.245
29	0.57	39.13	16.00	55.70	5720	24.11	7.23	0.201
29	0.61	39.12	16.02	55.74	6080	25.63	7.69	0.214
29	0.60	39.49	16.16	56.26	6040	25.22	7.57	0.210
29	0.62	39.10	16.02	55.73	6160	25.98	7.79	0.216
29	0.53	39.08	15.95	55.56	5340	22.53	6.76	0.188
29	0.56	39.35	16.08	55.98	5600	23.47	7.04	0.196
29	0.55	39.18	16.00	55.74	5500	23.15	6.94	0.193
29	0.50	39.39	16.05	55.94	5030	21.06	6.32	0.175
29	0.42	39.25	15.94	55.60	4180	17.56	5.27	0.146
29	0.43	38.72	15.74	54.88	4250	18.10	5.43	0.151
29	0.33	39.07	15.81	55.21	3280	13.84	4.15	0.115
29	0.51	38.93	15.87	55.31	5050	21.39	6.42	0.178
29	0.21	38.94	15.68	54.82	2070	8.77	2.63	0.073
29	0.22	38.56	15.54	54.32	2190	9.36	2.81	0.078
29	0.19	39.28	15.81	55.28	1910	8.02	2.41	0.067
29	0.21	38.70	15.58	54.49	2060	8.78	2.63	0.073
29	0.27	39.55	15.97	55.78	2680	11.17	3.35	0.093
29	0.30	38.92	15.74	54.96	3040	12.88	3.86	0.107
29	0.35	38.97	15.79	55.11	3540	14.98	4.49	0.125



29	0.36	38.66	15.67	54.69	3580	15.27	4.58	0.127
29	0.26	38.81	15.66	54.73	2620	11.13	3.34	0.093
29	0.34	39.15	15.85	55.34	3410	14.36	4.31	0.120
29	0.49	38.76	15.79	55.03	4850	20.63	6.19	0.172
29	0.49	39.34	16.03	55.87	4920	20.62	6.19	0.172
29	0.50	39.27	16.01	55.78	5010	21.04	6.31	0.175
29	0.42	38.95	15.83	55.19	4210	17.82	5.35	0.149
29	0.30	38.96	15.75	55.02	3030	12.82	3.85	0.107
29	0.31	39.14	15.83	55.28	3090	13.02	3.91	0.108
29	0.27	38.92	15.72	54.92	2740	11.61	3.48	0.097
29	0.25	39.11	15.78	55.13	2470	10.41	3.12	0.087
29	0.21	38.78	15.62	54.61	2070	8.80	2.64	0.073
29	0.25	38.67	15.60	54.52	2510	10.70	3.21	0.089
29	0.25	38.83	15.67	54.75	2520	10.70	3.21	0.089
29	0.22	38.95	15.69	54.86	2210	9.36	2.81	0.078
29	0.23	38.92	15.69	54.84	2320	9.83	2.95	0.082
29	0.24	39.05	15.75	55.04	2390	10.09	3.03	0.084
29	0.23	38.61	15.57	54.41	2340	9.99	3.00	0.083
29	0.31	38.84	15.71	54.86	3060	12.99	3.90	0.108
29	0.21	38.91	15.67	54.79	2130	9.03	2.71	0.075
29	0.28	38.75	15.65	54.68	2790	11.87	3.56	0.099
29	0.30	38.80	15.68	54.78	2950	12.54	3.76	0.104
29	0.34	38.90	15.75	54.98	3370	14.29	4.29	0.119
29	0.33	38.70	15.66	54.68	3260	13.89	4.17	0.116
29	0.38	39.04	15.83	55.25	3770	15.92	4.78	0.133
29	0.35	39.10	15.84	55.29	3500	14.76	4.43	0.123
29	0.43	38.49	15.65	54.57	4320	18.51	5.55	0.154
29	0.28	38.95	15.73	54.95	2750	11.64	3.49	0.097
29	0.42	38.72	15.74	54.88	4230	18.01	5.40	0.150
29	0.37	38.74	15.71	54.82	3690	15.71	4.71	0.131
29	0.35	39.08	15.83	55.25	3500	14.77	4.43	0.123
29	0.31	38.97	15.76	55.04	3130	13.25	3.97	0.110
29	0.34	39.08	15.82	55.24	3380	14.26	4.28	0.119
29	0.37	39.04	15.83	55.24	3670	15.50	4.65	0.129
29	0.35	38.96	15.79	55.10	3510	14.85	4.46	0.124
29	0.40	39.27	15.94	55.61	3990	16.75	5.03	0.140
29	0.33	39.12	15.83	55.27	3250	13.70	4.11	0.114
29	0.39	38.95	15.81	55.15	3910	16.55	4.97	0.138
29	0.43	39.12	15.90	55.45	4310	18.17	5.45	0.151
29	0.45	39.21	15.94	55.60	4450	18.72	5.61	0.156
30	0.57	39.59	16.18	56.34	5740	23.91	7.17	0.199
30	0.44	39.34	16.00	55.78	4400	18.44	5.53	0.154
30	0.45	39.06	15.89	55.39	4500	19.00	5.70	0.158
30	0.60	40.35	16.50	57.45	6000	24.52	7.36	0.204
30	0.48	39.81	16.21	56.51	4840	20.05	6.01	0.167
30	0.38	39.75	16.12	56.24	3800	15.77	4.73	0.131
30	0.19	39.41	15.86	55.46	1900	7.95	2.38	0.066
30	0.18	39.84	16.02	56.03	1750	7.24	2.17	0.060
30	0.50	39.68	16.17	56.35	5020	20.86	6.26	0.174
30	0.16	39.08	15.70	54.93	1560	6.58	1.97	0.055
30	0.14	39.92	16.03	56.09	1410	5.82	1.75	0.049
30	0.21	39.97	16.09	56.27	2110	8.71	2.61	0.073
30	0.59	39.77	16.26	56.62	5850	24.26	7.28	0.202
30	0.21	39.33	15.84	55.37	2090	8.76	2.63	0.073
30	0.16	39.95	16.05	56.16	1610	6.65	1.99	0.055
30	0.25	40.00	16.13	56.38	2450	10.10	3.03	0.084
30	0.18	39.86	16.04	56.08	1840	7.61	2.28	0.063
30	0.27	39.81	16.07	56.15	2720	11.27	3.38	0.094
30	0.18	40.56	16.31	57.06	1810	7.36	2.21	0.061
30	0.15	39.93	16.04	56.12	1470	6.07	1.82	0.051
30	0.17	40.05	16.10	56.32	1700	7.00	2.10	0.058
30	0.18	39.77	15.99	55.94	1760	7.30	2.19	0.061
30	0.33	39.41	15.95	55.69	3330	13.93	4.18	0.116
30	0.26	39.75	16.04	56.05	2570	10.66	3.20	0.089
30	0.38	39.96	16.20	56.54	3810	15.72	4.72	0.131
30	0.46	40.08	16.30	56.85	4590	18.88	5.66	0.157

30	0.38	40.12	16.27	56.76	3790	15.58	4.67	0.130
30	0.37	40.29	16.33	56.98	3670	15.02	4.51	0.125
30	0.32	40.22	16.27	56.81	3190	13.08	3.92	0.109
30	0.28	37.81	15.28	53.36	2810	12.26	3.68	0.102
31	0.39	40.18	16.29	56.85	3860	15.84	4.75	0.132
31	0.28	39.91	16.11	56.30	2770	11.45	3.43	0.095
31	0.62	39.28	16.09	55.98	6190	25.99	7.80	0.217
32	0.19	39.69	15.97	55.84	1890	7.85	2.36	0.065
32	0.15	40.04	16.08	56.26	1460	6.01	1.80	0.050
32	0.31	40.26	16.28	56.84	3120	12.78	3.83	0.107
33	0.61	39.55	16.19	56.36	6140	25.60	7.68	0.213
33	0.60	38.62	15.81	55.03	5980	25.53	7.66	0.213
33	0.59	37.21	15.24	53.03	5850	25.92	7.78	0.216
33	0.69	38.70	15.90	55.29	6870	29.27	8.78	0.244
33	0.58	39.54	16.17	56.28	5790	24.15	7.24	0.201
33	0.68	39.29	16.13	56.10	6830	28.67	8.60	0.239
33	0.70	39.28	16.14	56.11	6990	29.35	8.80	0.245
33	0.56	40.08	16.37	57.01	5600	23.04	6.91	0.192
33	0.62	39.98	16.37	56.97	6150	25.36	7.61	0.211
33	0.39	39.86	16.17	56.42	3930	16.26	4.88	0.135
33	0.33	39.39	15.94	55.66	3310	13.86	4.16	0.115
33	0.27	39.00	15.75	55.02	2660	11.25	3.37	0.094
33	0.29	39.42	15.93	55.64	2940	12.30	3.69	0.102
33	0.35	39.97	16.19	56.52	3540	14.60	4.38	0.122
33	0.29	39.71	16.04	56.04	2850	11.83	3.55	0.099
33	0.32	39.31	15.90	55.53	3170	13.30	3.99	0.111
33	0.29	39.28	15.87	55.43	2890	12.13	3.64	0.101
33	0.27	39.56	15.97	55.79	2670	11.13	3.34	0.093
33	0.21	39.03	15.72	54.96	2130	9.00	2.70	0.075
33	0.30	39.71	16.05	56.05	2960	12.29	3.69	0.102
33	0.26	39.60	15.98	55.84	2600	10.83	3.25	0.090
33	0.36	39.76	16.11	56.22	3560	14.77	4.43	0.123
33	0.26	40.53	16.35	57.13	2560	10.42	3.12	0.087
33	0.37	39.75	16.11	56.23	3700	15.35	4.60	0.128
33	0.27	39.60	15.99	55.85	2720	11.33	3.40	0.094
33	0.36	39.52	16.02	55.90	3630	15.15	4.54	0.126
33	0.30	39.78	16.07	56.15	2960	12.27	3.68	0.102
33	0.31	39.83	16.11	56.25	3100	12.83	3.85	0.107
33	0.34	39.56	16.02	55.92	3420	14.26	4.28	0.119
33	0.33	39.51	15.99	55.83	3260	13.60	4.08	0.113
33	0.28	40.16	16.21	56.65	2790	11.46	3.44	0.095
33	0.33	39.21	15.87	55.41	3310	13.92	4.18	0.116
33	1.02	38.95	16.22	56.19	10240	43.36	13.01	0.361
33	0.88	38.91	16.11	55.89	8760	37.13	11.14	0.309
33	0.97	37.65	15.67	54.28	9710	42.53	12.76	0.354
33	0.69	38.53	15.84	55.06	6910	29.57	8.87	0.246
33	0.62	38.22	15.66	54.50	6160	26.58	7.97	0.221
33	0.60	38.43	15.74	54.78	6020	25.83	7.75	0.215
33	0.51	38.61	15.75	54.87	5130	21.91	6.57	0.183
33	0.37	39.35	15.95	55.68	3710	15.55	4.66	0.130
33	0.25	39.10	15.77	55.12	2460	10.37	3.11	0.086
33	0.36	38.68	15.68	54.73	3640	15.52	4.66	0.129
33	0.19	38.70	15.58	54.47	1940	8.27	2.48	0.069
33	0.27	39.12	15.79	55.17	2660	11.21	3.36	0.093
33	0.27	38.95	15.73	54.94	2700	11.43	3.43	0.095
33	0.36	38.91	15.77	55.04	3580	15.17	4.55	0.126
33	0.54	38.77	15.84	55.15	5420	23.05	6.92	0.192
33	0.54	38.39	15.68	54.61	5400	23.20	6.96	0.193
33	0.64	38.32	15.72	54.69	6420	27.62	8.29	0.230
33	0.55	38.33	15.66	54.54	5490	23.62	7.09	0.197
33	0.39	39.09	15.86	55.34	3850	16.24	4.87	0.135
33	0.40	38.81	15.76	54.96	4000	17.00	5.10	0.142
33	0.37	38.54	15.63	54.54	3730	15.96	4.79	0.133
33	0.15	40.57	16.29	57.01	1480	6.02	1.80	0.050
33	0.06	41.14	16.46	57.66	610	2.44	0.73	0.020
33	0.06	41.04	16.42	57.52	560	2.25	0.67	0.019

33	0.03	41.22	16.47	57.72	250	1.00	0.30	0.008
33	0.03	40.74	16.28	57.05	300	1.21	0.36	0.010
33	0.04	40.58	16.23	56.85	370	1.50	0.45	0.013
33	0.06	40.65	16.27	56.97	590	2.39	0.72	0.020
33	0.03	40.18	16.06	56.27	300	1.23	0.37	0.010
33	0.04	39.05	15.61	54.70	380	1.60	0.48	0.013
33	0.03	40.52	16.19	56.74	280	1.14	0.34	0.009
33	0.04	38.34	15.33	53.71	370	1.59	0.48	0.013
33	0.02	40.53	16.19	56.75	240	0.98	0.29	0.008
33	0.02	38.00	15.19	53.21	220	0.95	0.29	0.008
33	0.06	40.44	16.18	56.67	550	2.24	0.67	0.019
33	0.03	39.41	15.75	55.19	300	1.26	0.38	0.010
33	0.03	37.35	14.93	52.31	260	1.15	0.34	0.010
33	0.05	41.33	16.53	57.90	490	1.96	0.59	0.016
33	0.05	38.29	15.32	53.66	470	2.02	0.61	0.017
34	0.55	38.93	15.91	55.39	5530	23.42	7.03	0.195
34	0.61	39.00	15.97	55.59	6140	25.96	7.79	0.216
34	0.66	38.92	15.97	55.56	6610	28.00	8.40	0.233
34	0.70	38.84	15.97	55.51	7040	29.89	8.97	0.249
34	0.85	39.04	16.14	56.03	8470	35.78	10.73	0.298
34	0.78	39.50	16.28	56.56	7770	32.43	9.73	0.270
34	0.89	39.28	16.27	56.43	8920	37.45	11.24	0.312
34	0.74	39.25	16.16	56.15	7400	31.09	9.33	0.259
34	0.83	39.33	16.25	56.41	8280	34.71	10.41	0.289
34	0.76	39.18	16.14	56.07	7600	31.99	9.60	0.267
34	0.74	38.95	16.04	55.73	7410	31.37	9.41	0.261
34	0.70	38.97	16.02	55.69	7010	29.66	8.90	0.247
34	0.72	39.06	16.07	55.85	7240	30.57	9.17	0.255
34	0.91	39.74	16.46	57.11	9060	37.59	11.28	0.313
34	0.95	38.45	15.98	55.38	9540	40.92	12.28	0.341
34	1.01	39.09	16.27	56.36	10080	42.53	12.76	0.354
34	0.82	38.62	15.96	55.39	8160	34.84	10.45	0.290
34	0.87	38.70	16.02	55.59	8650	36.85	11.06	0.307
34	0.83	38.20	15.79	54.82	8280	35.74	10.72	0.298
34	0.88	38.36	15.89	55.13	8800	37.83	11.35	0.315
34	0.90	38.70	16.04	55.64	8980	38.26	11.48	0.319
34	0.84	38.16	15.78	54.78	8370	36.17	10.85	0.301
34	0.67	38.29	15.73	54.69	6730	28.98	8.70	0.242
34	0.56	38.30	15.66	54.51	5560	23.94	7.18	0.199
34	0.46	39.48	16.07	56.01	4620	19.29	5.79	0.161
34	0.46	39.62	16.12	56.19	4570	19.02	5.71	0.159
34	0.50	40.32	16.42	57.24	4970	20.33	6.10	0.169
34	0.55	39.36	16.08	55.99	5530	23.17	6.95	0.193
34	0.43	39.63	16.11	56.17	4320	17.97	5.39	0.150
34	0.33	39.17	15.86	55.36	3340	14.06	4.22	0.117
35	0.69	39.87	16.37	56.92	6900	28.54	8.56	0.238
35	0.57	40.13	16.40	57.10	5740	23.59	7.08	0.197
35	0.49	40.03	16.30	56.82	4890	20.14	6.04	0.168
35	0.48	40.22	16.37	57.08	4840	19.84	5.95	0.165
35	0.47	39.84	16.21	56.52	4700	19.46	5.84	0.162
35	0.48	38.37	15.63	54.48	4750	20.41	6.12	0.170
35	0.52	38.51	15.71	54.73	5150	22.05	6.62	0.184
35	0.52	40.03	16.32	56.87	5180	21.34	6.40	0.178
35	0.43	40.15	16.31	56.89	4270	17.54	5.26	0.146
35	0.43	40.19	16.33	56.96	4320	17.72	5.32	0.148
35	0.21	40.32	16.24	56.76	2140	8.75	2.63	0.073
35	0.28	39.52	15.96	55.76	2770	11.56	3.47	0.096
35	0.50	39.51	16.10	56.10	4990	20.83	6.25	0.174
35	0.39	40.17	16.30	56.86	3930	16.13	4.84	0.134
35	0.33	37.68	15.26	53.27	3290	14.40	4.32	0.120
36	0.02	40.66	16.25	56.94	240	0.97	0.29	0.008
37	0.33	38.81	15.71	54.84	3270	13.90	4.17	0.116
37	0.48	39.00	15.89	55.37	4800	20.29	6.09	0.169
37	0.52	38.71	15.79	55.02	5170	22.03	6.61	0.184
37	0.65	39.17	16.06	55.88	6480	27.28	8.18	0.227
37	0.68	38.79	15.93	55.40	6770	28.78	8.63	0.240

37	0.51	39.92	16.27	56.71	5120	21.15	6.34	0.176
37	0.66	40.11	16.44	57.21	6550	26.93	8.08	0.224
38	0.42	39.50	16.05	55.98	4240	17.70	5.31	0.147
38	0.23	39.55	15.94	55.72	2290	9.55	2.86	0.080
38	0.24	39.12	15.77	55.13	2350	9.91	2.97	0.083
38	0.16	38.37	15.42	53.95	1610	6.92	2.08	0.058
38	0.18	37.58	15.12	52.88	1800	7.90	2.37	0.066
38	0.19	36.53	14.71	51.42	1860	8.40	2.52	0.070
39	0.20	39.50	15.90	55.60	1980	8.27	2.48	0.069
40	0.18	38.67	15.56	54.41	1820	7.76	2.33	0.065
41	0.47	40.35	16.41	57.22	4650	19.01	5.70	0.158
42	0.72	36.84	15.18	52.74	7220	32.32	9.70	0.269
43	0.73	36.56	15.08	52.37	7330	33.06	9.92	0.276
44	0.72	37.43	15.42	53.57	7220	31.81	9.54	0.265
45	0.75	37.14	15.32	53.22	7520	33.39	10.02	0.278
46	0.81	37.20	15.38	53.39	8110	35.95	10.79	0.300
47	0.83	37.34	15.45	53.62	8300	36.66	11.00	0.305
48	0.62	37.66	15.44	53.72	6230	27.28	8.18	0.227
49	0.70	37.60	15.47	53.76	6950	30.48	9.14	0.254
50	0.26	38.63	15.59	54.48	2640	11.27	3.38	0.094
51	0.20	38.92	15.67	54.78	1950	8.26	2.48	0.069
52	0.40	37.85	15.37	53.62	4010	17.47	5.24	0.146
53	0.57	37.18	15.21	52.96	5680	25.19	7.56	0.210
54	0.52	37.11	15.16	52.79	5240	23.28	6.99	0.194
55	0.51	37.44	15.28	53.23	5110	22.51	6.75	0.188
56	0.31	38.65	15.63	54.59	3060	13.05	3.92	0.109
57	0.27	38.60	15.58	54.45	2680	11.45	3.43	0.095
58	0.28	38.56	15.58	54.42	2830	12.10	3.63	0.101
59	0.21	38.40	15.47	54.07	2070	8.89	2.67	0.074
60	0.57	37.44	15.32	53.33	5720	25.19	7.56	0.210
61	0.59	36.75	15.06	52.40	5910	26.52	7.96	0.221
62	0.44	37.88	15.41	53.73	4390	19.11	5.73	0.159
63	0.03	37.86	15.13	53.02	250	1.09	0.33	0.009
64	0.07	38.23	15.30	53.60	680	2.93	0.88	0.024
65	0.27	37.70	15.23	53.20	2740	11.99	3.60	0.100
66	0.16	37.61	15.12	52.88	1560	6.84	2.05	0.057

**Expérience 10**

**T = 26,5 ± 0,3 °C**

**pH = 8,19 ± 0,11**

**Mg/Ca (solution) = 0,129 mol/mol**

**Temps = 96,00 heures**

**poinds précipité : 1053 mg ; calcite, magnésite**

**$\Delta^{26}\text{Mg} = -1,52 \pm 0,24 \text{ ‰}$**

Grains	Mg	Ca	O	Total	Mg	Mg/Ca	erreur	D <sub>Mg</sub>
	Poids %			ppm	mmol/mol			
1	0.10	39.60	15.87	55.56	970	4.04	1.21	0.037
1	0.17	39.39	15.84	55.39	1710	7.16	2.15	0.065
1	0.12	39.16	15.71	54.98	1150	4.84	1.45	0.044
2	0.11	39.39	15.80	55.30	1140	4.77	1.43	0.043
3	0.12	39.42	15.82	55.36	1240	5.19	1.56	0.047
4	0.12	39.80	15.97	55.88	1180	4.89	1.47	0.044
5	0.06	40.01	16.01	56.08	560	2.31	0.69	0.021
6	0.12	39.70	15.93	55.75	1210	5.03	1.51	0.046
7	0.08	39.54	15.84	55.45	790	3.29	0.99	0.030
8	0.14	40.37	16.21	56.71	1380	5.64	1.69	0.051
9	0.09	39.56	15.85	55.50	920	3.83	1.15	0.035
10	0.12	39.83	15.98	55.93	1200	4.97	1.49	0.045
11	0.08	40.17	16.09	56.33	790	3.24	0.97	0.029
12	0.04	40.21	16.08	56.32	380	1.56	0.47	0.014
13	0.11	40.18	16.11	56.40	1050	4.31	1.29	0.039
14	0.15	39.83	16.00	55.97	1450	6.00	1.80	0.055
15	0.05	40.30	16.12	56.47	520	2.13	0.64	0.019
16	0.11	39.36	15.78	55.25	1060	4.44	1.33	0.040
17	0.11	39.88	15.99	55.99	1120	4.63	1.39	0.042
18	0.14	39.80	15.98	55.93	1430	5.92	1.78	0.054
19	0.12	39.43	15.82	55.37	1170	4.89	1.47	0.044
19	0.11	39.74	15.94	55.78	1060	4.40	1.32	0.040
19	0.12	40.09	16.08	56.29	1180	4.85	1.46	0.044
20	0.10	38.31	15.36	53.78	1040	4.48	1.34	0.041
21	0.12	40.79	16.36	57.27	1200	4.85	1.46	0.044
21	0.16	40.26	16.18	56.60	1590	6.51	1.95	0.059
21	0.13	40.71	16.34	57.18	1340	5.43	1.63	0.049
21	0.15	40.28	16.18	56.61	1460	5.98	1.79	0.054
21	0.15	40.38	16.22	56.74	1470	6.00	1.80	0.055
22	0.06	40.81	16.33	57.19	590	2.38	0.72	0.022
23	0.14	40.69	16.33	57.16	1370	5.55	1.67	0.050
24	0.03	39.11	15.63	54.77	280	1.18	0.35	0.011
25	0.15	40.60	16.30	57.04	1470	5.97	1.79	0.054
25	0.11	40.00	16.04	56.16	1140	4.70	1.41	0.043
25	0.13	40.73	16.34	57.20	1260	5.10	1.53	0.046
25	0.16	40.92	16.44	57.53	1620	6.53	1.96	0.059
25	0.14	40.83	16.39	57.36	1380	5.57	1.67	0.051
25	0.14	40.70	16.34	57.18	1410	5.71	1.71	0.052
25	0.14	40.56	16.28	56.99	1380	5.61	1.68	0.051
25	0.13	40.87	16.40	57.40	1330	5.37	1.61	0.049
25	0.09	40.77	16.33	57.19	850	3.44	1.03	0.031
25	0.11	40.43	16.21	56.74	1050	4.28	1.28	0.039
25	0.11	41.40	16.60	58.12	1130	4.50	1.35	0.041
25	0.14	41.04	16.47	57.65	1360	5.46	1.64	0.050
25	0.11	40.54	16.26	56.91	1140	4.64	1.39	0.042
25	0.07	40.41	16.18	56.66	720	2.94	0.88	0.027
25	0.11	40.69	16.32	57.12	1070	4.34	1.30	0.039
25	0.13	40.04	16.07	56.23	1250	5.15	1.54	0.047
25	0.18	40.78	16.40	57.36	1840	7.44	2.23	0.068
25	0.16	40.58	16.31	57.05	1630	6.62	1.99	0.060
25	0.20	40.81	16.43	57.44	2030	8.20	2.46	0.075
26	0.14	38.95	15.64	54.73	1380	5.84	1.75	0.053
26	0.14	39.24	15.76	55.14	1370	5.76	1.73	0.052
26	0.11	39.22	15.73	55.06	1090	4.58	1.37	0.042
26	0.13	39.47	15.84	55.44	1280	5.35	1.60	0.049
26	0.17	39.86	16.03	56.07	1740	7.20	2.16	0.065

26	0.11	39.39	15.80	55.30	1090	4.56	1.37	0.041
26	0.12	39.63	15.89	55.64	1150	4.79	1.44	0.044
26	0.14	40.16	16.13	56.43	1410	5.79	1.74	0.053
26	0.11	40.08	16.08	56.27	1130	4.65	1.39	0.042
26	0.13	39.92	16.02	56.06	1280	5.29	1.59	0.048
26	0.06	40.01	16.01	56.08	630	2.60	0.78	0.024
26	0.15	40.01	16.07	56.22	1480	6.10	1.83	0.055
26	0.13	39.40	15.81	55.33	1250	5.23	1.57	0.048
26	0.03	40.36	16.13	56.52	330	1.35	0.40	0.012
26	0.07	39.77	15.92	55.75	660	2.74	0.82	0.025
26	0.02	40.63	16.23	56.88	220	0.89	0.27	0.008
26	0.05	39.84	15.94	55.82	490	2.03	0.61	0.018
26	0.10	40.10	16.07	56.27	950	3.91	1.17	0.036
26	0.07	40.13	16.07	56.27	700	2.88	0.86	0.026
26	0.12	39.24	15.75	55.11	1240	5.21	1.56	0.047
27	0.16	40.35	16.21	56.72	1610	6.58	1.97	0.060
27	0.14	40.29	16.18	56.61	1380	5.65	1.69	0.051
27	0.09	40.07	16.06	56.21	920	3.79	1.14	0.034
27	0.06	40.41	16.17	56.65	600	2.45	0.73	0.022
27	0.07	40.39	16.17	56.63	720	2.94	0.88	0.027
27	0.10	40.62	16.28	57.00	1020	4.14	1.24	0.038
27	0.09	40.41	16.19	56.69	860	3.51	1.05	0.032
27	0.06	40.60	16.24	56.90	570	2.32	0.69	0.021
27	0.10	40.68	16.30	57.07	960	3.89	1.17	0.035
28	0.09	40.63	16.28	57.00	920	3.73	1.12	0.034
28	0.14	40.70	16.34	57.18	1380	5.59	1.68	0.051
28	0.10	40.60	16.27	56.97	1040	4.22	1.27	0.038
28	0.09	40.59	16.27	56.95	900	3.66	1.10	0.033
28	0.15	40.44	16.24	56.83	1510	6.16	1.85	0.056
28	0.17	40.55	16.30	57.01	1680	6.83	2.05	0.062
28	0.14	40.72	16.35	57.20	1360	5.51	1.65	0.050
28	0.11	40.02	16.05	56.17	1060	4.37	1.31	0.040
28	0.15	40.95	16.45	57.55	1540	6.20	1.86	0.056
28	0.09	41.04	16.45	57.58	940	3.78	1.13	0.034
28	0.10	40.65	16.30	57.05	1040	4.22	1.27	0.038
28	0.11	40.58	16.27	56.95	1060	4.31	1.29	0.039
28	0.16	40.41	16.24	56.82	1640	6.69	2.01	0.061
28	0.08	39.62	15.87	55.57	790	3.29	0.99	0.030
28	0.15	39.70	15.95	55.81	1540	6.40	1.92	0.058
28	0.13	39.58	15.88	55.59	1280	5.33	1.60	0.048
28	0.09	39.27	15.74	55.09	880	3.69	1.11	0.034
28	0.15	39.17	15.73	55.04	1450	6.10	1.83	0.055
28	0.11	39.06	15.66	54.82	1060	4.48	1.34	0.041
28	0.10	38.35	15.38	53.83	1030	4.43	1.33	0.040
29	0.09	40.78	16.34	57.21	890	3.60	1.08	0.033
29	0.16	40.73	16.37	57.26	1640	6.64	1.99	0.060
29	0.19	40.49	16.29	56.96	1860	7.57	2.27	0.069
29	0.17	40.85	16.42	57.44	1720	6.94	2.08	0.063
29	0.15	40.75	16.37	57.27	1470	5.95	1.78	0.054
29	0.12	40.61	16.29	57.02	1220	4.95	1.49	0.045
29	0.14	40.64	16.32	57.10	1400	5.68	1.70	0.052
29	0.10	40.71	16.32	57.13	1000	4.05	1.22	0.037
29	0.15	40.23	16.16	56.53	1450	5.94	1.78	0.054
29	0.07	40.43	16.19	56.69	740	3.02	0.91	0.027
29	0.10	40.24	16.13	56.47	1030	4.22	1.27	0.038
29	0.16	40.65	16.33	57.15	1590	6.45	1.93	0.059
29	0.11	40.96	16.43	57.50	1120	4.51	1.35	0.041
29	0.13	41.12	16.50	57.75	1280	5.13	1.54	0.047
29	0.10	40.20	16.11	56.42	990	4.06	1.22	0.037
29	0.20	40.83	16.43	57.46	2020	8.16	2.45	0.074
29	0.19	40.56	16.31	57.05	1850	7.52	2.26	0.068
29	0.13	40.63	16.30	57.06	1280	5.19	1.56	0.047
29	0.19	40.25	16.19	56.63	1900	7.78	2.33	0.071
30	0.17	40.36	16.23	56.76	1740	7.11	2.13	0.065
30	0.12	40.82	16.38	57.33	1240	5.01	1.50	0.046
30	0.13	40.38	16.21	56.72	1310	5.35	1.60	0.049

31	0.07	37.17	14.88	52.12	680	3.02	0.90	0.027
31	0.13	40.40	16.21	56.75	1300	5.31	1.59	0.048
31	0.12	40.90	16.40	57.41	1150	4.64	1.39	0.042
31	0.05	40.07	16.03	56.15	460	1.89	0.57	0.017
31	0.06	40.46	16.19	56.71	600	2.45	0.73	0.022
31	0.08	40.99	16.41	57.48	770	3.10	0.93	0.028
31	0.07	40.78	16.33	57.18	700	2.83	0.85	0.026
31	0.08	40.49	16.22	56.79	770	3.14	0.94	0.029
31	0.14	40.69	16.34	57.18	1430	5.79	1.74	0.053
31	0.11	40.65	16.30	57.06	1130	4.58	1.38	0.042
31	0.12	40.67	16.32	57.10	1240	5.03	1.51	0.046
31	0.19	40.59	16.33	57.11	1870	7.60	2.28	0.069
31	0.12	40.37	16.19	56.68	1190	4.86	1.46	0.044
31	0.14	41.11	16.50	57.76	1380	5.53	1.66	0.050
31	0.12	40.62	16.29	57.02	1160	4.71	1.41	0.043
32	0.14	38.65	15.52	54.30	1370	5.85	1.75	0.053
33	0.07	39.86	15.96	55.88	690	2.85	0.86	0.026
33	0.14	39.86	16.00	56.00	1390	5.75	1.73	0.052
33	0.10	38.62	15.49	54.21	1020	4.35	1.31	0.040
34	0.13	39.98	16.05	56.16	1340	5.53	1.66	0.050
34	0.14	40.38	16.21	56.73	1380	5.64	1.69	0.051
34	0.07	38.58	15.45	54.09	710	3.03	0.91	0.028
35	0.19	39.83	16.02	56.04	1890	7.82	2.35	0.071
35	0.13	39.80	15.98	55.91	1330	5.51	1.65	0.050
35	0.01	39.53	15.79	55.32	130	0.54	0.16	0.005
35	0.14	40.16	16.13	56.43	1420	5.83	1.75	0.053
35	0.16	40.09	16.11	56.36	1620	6.66	2.00	0.061
35	0.11	40.58	16.27	56.96	1050	4.27	1.28	0.039
35	0.14	40.09	16.10	56.33	1420	5.84	1.75	0.053
35	0.16	40.17	16.14	56.47	1590	6.53	1.96	0.059
35	0.13	39.81	15.98	55.91	1250	5.18	1.55	0.047
35	0.13	39.81	15.97	55.91	1270	5.26	1.58	0.048
35	0.09	39.71	15.92	55.72	930	3.86	1.16	0.035
35	0.07	39.96	16.00	56.02	650	2.68	0.80	0.024
35	0.11	39.84	15.98	55.94	1130	4.68	1.40	0.043
35	0.11	40.20	16.12	56.43	1090	4.47	1.34	0.041
35	0.13	39.87	16.00	56.00	1320	5.46	1.64	0.050
35	0.11	39.29	15.76	55.16	1130	4.74	1.42	0.043
36	0.06	36.23	14.51	50.80	640	2.91	0.87	0.026
36	0.08	37.37	14.97	52.43	830	3.66	1.10	0.033
36	0.10	39.32	15.76	55.17	960	4.03	1.21	0.037
36	0.05	39.30	15.72	55.07	520	2.18	0.65	0.020
36	0.11	40.36	16.19	56.66	1140	4.66	1.40	0.042
36	0.16	39.96	16.06	56.18	1590	6.56	1.97	0.060
37	0.11	40.58	16.27	56.96	1120	4.55	1.37	0.041
37	0.16	40.14	16.13	56.43	1620	6.65	2.00	0.060
37	0.18	39.92	16.06	56.17	1840	7.60	2.28	0.069
38	0.14	40.70	16.34	57.18	1440	5.83	1.75	0.053
38	0.10	40.55	16.25	56.90	1000	4.07	1.22	0.037
38	0.09	40.59	16.26	56.94	930	3.78	1.13	0.034
39	0.12	40.17	16.11	56.40	1190	4.88	1.47	0.044
39	0.09	40.63	16.28	56.99	870	3.53	1.06	0.032
39	0.16	39.99	16.07	56.22	1640	6.76	2.03	0.061
40	0.12	37.84	15.18	53.14	1170	5.10	1.53	0.046
40	0.10	38.19	15.31	53.60	970	4.19	1.26	0.038
40	0.14	38.16	15.33	53.63	1440	6.22	1.87	0.057
40	0.10	38.24	15.33	53.67	950	4.10	1.23	0.037
40	0.09	38.09	15.27	53.45	890	3.85	1.16	0.035
40	0.11	36.01	14.45	50.56	1060	4.85	1.46	0.044
40	0.07	38.10	15.25	53.42	690	2.99	0.90	0.027
40	0.09	37.82	15.16	53.06	870	3.79	1.14	0.034
40	0.07	38.05	15.23	53.35	660	2.86	0.86	0.026
40	0.14	38.50	15.46	54.10	1380	5.91	1.77	0.054
40	0.12	38.18	15.32	53.63	1240	5.35	1.61	0.049
40	0.10	37.52	15.05	52.67	1000	4.39	1.32	0.040
40	0.10	37.92	15.20	53.22	1000	4.35	1.30	0.040

40	0.15	38.45	15.45	54.05	1510	6.48	1.94	0.059
40	0.19	38.54	15.51	54.23	1860	7.96	2.39	0.072
40	0.11	37.89	15.20	53.20	1090	4.74	1.42	0.043
40	0.16	37.80	15.20	53.16	1640	7.15	2.15	0.065
40	0.10	37.77	15.14	53.01	950	4.15	1.24	0.038
40	0.11	38.35	15.38	53.84	1050	4.51	1.35	0.041
40	0.10	37.21	14.92	52.24	1020	4.52	1.36	0.041
40	0.15	36.76	14.78	51.70	1530	6.86	2.06	0.062
40	0.14	37.99	15.26	53.39	1420	6.16	1.85	0.056
40	0.07	37.17	14.88	52.12	720	3.19	0.96	0.029
40	0.07	38.10	15.26	53.43	720	3.12	0.93	0.028
40	0.00	37.60	14.94	52.54	0	0.00	0.00	0.000
40	0.12	38.68	15.52	54.32	1180	5.03	1.51	0.046
40	0.14	37.76	15.16	53.05	1370	5.98	1.79	0.054
40	0.17	37.47	15.07	52.71	1690	7.44	2.23	0.068
40	0.18	37.28	15.00	52.46	1840	8.14	2.44	0.074
40	0.11	37.85	15.18	53.13	1060	4.62	1.39	0.042
40	0.15	38.50	15.47	54.12	1490	6.38	1.91	0.058
40	0.13	37.83	15.18	53.14	1260	5.49	1.65	0.050
40	0.10	37.92	15.21	53.23	1020	4.43	1.33	0.040
41	0.10	40.80	16.35	57.25	1030	4.16	1.25	0.038
41	0.10	38.23	15.33	53.65	1020	4.40	1.32	0.040
42	0.06	39.28	15.72	55.06	580	2.43	0.73	0.022
42	0.11	39.15	15.70	54.97	1120	4.72	1.42	0.043
42	0.14	39.49	15.86	55.50	1430	5.97	1.79	0.054
42	0.10	39.62	15.88	55.59	960	4.00	1.20	0.036
42	0.14	39.57	15.89	55.59	1400	5.83	1.75	0.053
42	0.11	39.59	15.88	55.58	1130	4.71	1.41	0.043
42	0.14	39.05	15.68	54.88	1430	6.04	1.81	0.055
42	0.18	39.22	15.78	55.18	1840	7.74	2.32	0.070
43	0.02	38.31	15.31	53.64	230	0.99	0.30	0.009
44	0.03	39.18	15.66	54.87	300	1.26	0.38	0.011
45	0.03	38.87	15.53	54.43	280	1.19	0.36	0.011
46	0.03	39.08	15.62	54.74	340	1.43	0.43	0.013
47	0.05	38.68	15.47	54.20	510	2.17	0.65	0.020
48	0.07	38.61	15.46	54.14	740	3.16	0.95	0.029
49	0.08	37.96	15.20	53.24	800	3.48	1.04	0.032
50	0.10	38.38	15.39	53.86	970	4.17	1.25	0.038
51	0.07	38.13	15.26	53.46	660	2.85	0.86	0.026
52	0.15	38.11	15.31	53.57	1500	6.49	1.95	0.059
53	0.07	38.00	15.22	53.29	740	3.21	0.96	0.029
54	0.08	38.59	15.46	54.13	780	3.33	1.00	0.030
55	0.07	38.57	15.45	54.10	740	3.16	0.95	0.029
56	0.09	38.94	15.60	54.64	930	3.94	1.18	0.036
57	0.07	38.05	15.24	53.37	740	3.21	0.96	0.029
58	0.04	38.01	15.20	53.25	420	1.82	0.55	0.017
59	0.05	38.24	15.30	53.58	490	2.11	0.63	0.019
60	0.06	38.81	15.53	54.40	610	2.59	0.78	0.024
61	0.09	38.27	15.34	53.70	910	3.92	1.18	0.036
62	0.05	38.33	15.34	53.72	510	2.19	0.66	0.020
63	0.02	37.96	15.16	53.14	170	0.74	0.22	0.007
64	0.10	38.42	15.40	53.92	1010	4.33	1.30	0.039
65	0.08	38.27	15.33	53.67	780	3.36	1.01	0.031
66	0.04	38.48	15.39	53.92	440	1.89	0.57	0.017
67	0.02	38.01	15.19	53.22	190	0.82	0.25	0.007
68	0.03	37.78	15.10	52.90	250	1.09	0.33	0.010
69	0.03	38.84	15.52	54.39	270	1.15	0.34	0.010
70	0.06	38.24	15.31	53.62	630	2.72	0.81	0.025
71	0.03	38.31	15.31	53.65	250	1.08	0.32	0.010
72	0.04	38.62	15.45	54.11	440	1.88	0.56	0.017
73	0.10	38.45	15.42	53.97	1040	4.46	1.34	0.041
74	0.06	38.24	15.31	53.61	610	2.63	0.79	0.024
75	0.04	38.00	15.20	53.23	420	1.82	0.55	0.017
76	0.06	38.85	15.55	54.45	570	2.42	0.73	0.022
77	0.08	38.04	15.24	53.36	800	3.47	1.04	0.032
78	0.09	38.45	15.41	53.94	870	3.73	1.12	0.034



79	0.09	37.78	15.14	53.01	890	3.88	1.17	0.035
80	0.11	37.64	15.10	52.84	1080	4.73	1.42	0.043
81	0.11	38.27	15.35	53.74	1100	4.74	1.42	0.043
82	0.11	38.25	15.34	53.71	1140	4.91	1.47	0.045
83	0.06	37.96	15.19	53.21	570	2.48	0.74	0.023
84	0.15	38.17	15.33	53.65	1500	6.48	1.94	0.059
85	0.07	37.87	15.16	53.10	680	2.96	0.89	0.027
86	0.17	37.65	15.14	52.96	1690	7.40	2.22	0.067
87	0.07	38.35	15.35	53.77	660	2.84	0.85	0.026
88	0.07	37.67	15.08	52.82	700	3.06	0.92	0.028
89	0.09	38.29	15.34	53.73	890	3.83	1.15	0.035
90	0.13	38.14	15.31	53.58	1270	5.49	1.65	0.050
91	0.11	38.40	15.40	53.91	1100	4.72	1.42	0.043
92	0.05	38.04	15.22	53.31	530	2.30	0.69	0.021
93	0.13	37.62	15.10	52.84	1250	5.48	1.64	0.050
94	0.06	38.24	15.30	53.60	570	2.46	0.74	0.022
95	0.08	38.56	15.45	54.09	780	3.33	1.00	0.030
96	0.09	37.85	15.17	53.11	910	3.96	1.19	0.036
97	0.10	38.12	15.28	53.50	990	4.28	1.28	0.039
98	0.14	38.01	15.27	53.42	1440	6.25	1.87	0.057
99	0.16	38.44	15.45	54.06	1630	6.99	2.10	0.064
100	0.18	37.83	15.22	53.23	1800	7.85	2.35	0.071
101	0.18	37.81	15.21	53.20	1840	8.02	2.41	0.073
102	0.11	37.91	15.21	53.23	1140	4.96	1.49	0.045
103	0.10	37.65	15.09	52.84	970	4.25	1.27	0.039
104	0.07	38.05	15.24	53.36	740	3.21	0.96	0.029
105	0.09	37.97	15.21	53.27	850	3.69	1.11	0.034
106	0.10	38.13	15.28	53.51	950	4.11	1.23	0.037
107	0.13	37.97	15.24	53.33	1270	5.52	1.65	0.050
108	0.10	37.75	15.13	52.98	970	4.24	1.27	0.039
109	0.10	38.00	15.23	53.33	950	4.12	1.24	0.037
110	0.08	37.85	15.16	53.09	760	3.31	0.99	0.030
111	0.10	38.48	15.42	54.00	990	4.24	1.27	0.039
112	0.05	38.73	15.49	54.27	490	2.09	0.63	0.019
113	0.13	37.99	15.25	53.36	1270	5.51	1.65	0.050
114	0.07	37.95	15.20	53.22	700	3.04	0.91	0.028
115	0.26	38.29	15.46	54.01	2600	11.20	3.36	0.102
116	0.10	38.01	15.24	53.36	1040	4.51	1.35	0.041
117	0.07	37.37	14.97	52.41	740	3.26	0.98	0.030
118	0.08	37.82	15.15	53.06	830	3.62	1.09	0.033
119	0.04	37.96	15.17	53.17	360	1.56	0.47	0.014
120	0.01	39.11	15.62	54.73	60	0.25	0.08	0.002
121	0.03	38.81	15.51	54.36	320	1.36	0.41	0.012
122	0.01	38.35	15.31	53.67	110	0.47	0.14	0.004
123	0.08	38.10	15.26	53.44	800	3.46	1.04	0.031
124	0.06	37.95	15.19	53.20	570	2.48	0.74	0.023
125	0.07	38.25	15.32	53.64	700	3.02	0.91	0.027
126	0.04	38.74	15.49	54.27	400	1.70	0.51	0.015
127	0.09	38.01	15.23	53.33	870	3.77	1.13	0.034
128	0.11	38.24	15.34	53.69	1080	4.66	1.40	0.042
129	0.07	37.90	15.17	53.14	680	2.96	0.89	0.027
130	0.12	38.50	15.45	54.06	1180	5.05	1.52	0.046
131	0.11	37.96	15.22	53.29	1060	4.60	1.38	0.042
132	0.04	38.19	15.27	53.51	400	1.73	0.52	0.016
133	0.15	37.80	15.19	53.15	1520	6.63	1.99	0.060
134	0.07	39.13	15.67	54.88	740	3.12	0.94	0.028
135	0.13	38.52	15.46	54.10	1250	5.35	1.61	0.049
136	0.06	37.69	15.08	52.83	550	2.41	0.72	0.022
137	0.14	38.02	15.27	53.43	1350	5.85	1.76	0.053
138	0.07	39.44	15.79	55.31	740	3.09	0.93	0.028
138	0.11	37.86	15.19	53.16	1120	4.88	1.46	0.044
138	0.04	38.28	15.31	53.63	360	1.55	0.47	0.014
138	0.07	38.56	15.44	54.06	680	2.91	0.87	0.026
138	0.07	37.96	15.20	53.23	720	3.13	0.94	0.028
138	0.07	38.28	15.33	53.67	720	3.10	0.93	0.028
138	0.03	38.75	15.49	54.26	250	1.06	0.32	0.010

138	0.09	37.92	15.19	53.20	850	3.70	1.11	0.034
138	0.16	38.45	15.45	54.05	1570	6.73	2.02	0.061
138	0.11	38.47	15.43	54.01	1060	4.54	1.36	0.041
138	0.08	38.12	15.27	53.47	830	3.59	1.08	0.033
138	0.11	39.15	15.70	54.96	1120	4.72	1.42	0.043
138	0.11	38.81	15.56	54.48	1060	4.50	1.35	0.041
139	0.12	41.08	16.48	57.68	1190	4.77633118	1.43	0.043
139	0.15	40.89	16.42	57.46	1450	5.84651321	1.75	0.053
139	0.17	41.06	16.51	57.74	1740	6.98677052	2.10	0.064
139	0.17	40.46	16.26	56.88	1660	6.76554914	2.03	0.062
139	0.10	40.99	16.43	57.52	1000	4.02224206	1.21	0.037
139	0.14	42.07	16.89	59.09	1370	5.36927487	1.61	0.049
139	0.14	40.49	16.26	56.89	1440	5.86441641	1.76	0.053
139	0.18	41.29	16.60	58.07	1800	7.18882848	2.16	0.065
139	0.13	41.06	16.48	57.67	1290	5.17984711	1.55	0.047
139	0.18	41.20	16.56	57.94	1780	7.12448376	2.14	0.065
139	0.15	40.13	16.12	56.39	1460	5.99921007	1.80	0.055
139	0.14	40.39	16.21	56.74	1350	5.51123048	1.65	0.05
139	0.19	40.62	16.34	57.15	1860	7.54969745	2.26	0.069
139	0.17	41.39	16.64	58.20	1740	6.93190678	2.08	0.063
139	0.16	40.90	16.44	57.51	1640	6.61082977	1.98	0.06
139	0.18	41.25	16.59	58.02	1780	7.11463949	2.13	0.065
139	0.20	40.51	16.30	57.01	1990	8.09949643	2.43	0.074
139	0.23	41.44	16.69	58.36	2280	9.07244716	2.72	0.082
139	0.20	40.59	16.34	57.13	2000	8.12415406	2.44	0.074
139	0.20	40.82	16.43	57.45	1990	8.037594	2.41	0.073
139	0.19	40.98	16.48	57.65	1890	7.60500581	2.28	0.069
139	0.18	40.95	16.47	57.60	1800	7.24781518	2.17	0.066
139	0.18	40.84	16.42	57.43	1750	7.06615882	2.12	0.064
139	0.19	41.18	16.57	57.94	1920	7.68782234	2.31	0.07
139	0.12	40.35	16.19	56.65	1210	4.94471498	1.48	0.045
139	0.15	40.52	16.28	56.95	1530	6.22525334	1.87	0.057
139	0.15	40.57	16.29	57.01	1470	5.97419684	1.79	0.054
139	0.18	40.55	16.31	57.04	1820	7.40045522	2.22	0.067
139	0.16	40.53	16.28	56.96	1550	6.30631796	1.89	0.057
139	0.16	40.23	16.16	56.54	1570	6.4354883	1.93	0.059
139	0.14	41.10	16.50	57.74	1430	5.73739024	1.72	0.052
139	0.14	41.13	16.51	57.79	1420	5.69214382	1.71	0.052
139	0.15	40.50	16.27	56.91	1510	6.1479737	1.84	0.056
139	0.14	41.07	16.49	57.70	1420	5.70087538	1.71	0.052
139	0.14	40.81	16.38	57.33	1420	5.73789858	1.72	0.052
140	0.13	39.76	15.96	55.84	1270	5.26679208	1.58	0.048
140	0.10	40.05	16.05	56.20	970	3.99353931	1.20	0.036
140	0.10	40.14	16.09	56.33	1010	4.14869103	1.24	0.038
140	0.12	39.96	16.03	56.11	1200	4.95158844	1.49	0.045
140	0.13	40.02	16.06	56.22	1310	5.39697509	1.62	0.049
140	0.07	40.05	16.03	56.14	660	2.7173214	0.82	0.025
140	0.17	39.98	16.08	56.23	1740	7.17567299	2.15	0.065
141	0.13	39.76	15.96	55.85	1320	5.47387075	1.64	0.05
141	0.10	40.02	16.04	56.16	970	3.99653304	1.20	0.036
141	0.17	40.41	16.24	56.83	1690	6.89514684	2.07	0.063
141	0.16	40.52	16.28	56.95	1560	6.34825705	1.90	0.058
141	0.10	40.47	16.22	56.80	1020	4.15560387	1.25	0.038
141	0.15	39.00	15.67	54.81	1510	6.38477987	1.92	0.058
141	0.13	39.84	15.99	55.96	1310	5.42203823	1.63	0.049
141	0.17	40.30	16.20	56.67	1730	7.07883959	2.12	0.064
141	0.18	38.77	15.59	54.54	1800	7.65595583	2.30	0.07

**Expérience 11**

**T = 24,9 ± 0,9 °C**

**pH = 8,22 ± 0,34**

**Mg/Ca (solution) = 0,306 mol/mol ; Non injecté**

**Temps = 95,16 heures**

**poids précipité : 3239 mg ; calcite, aragonite**

**$\Delta^{26}\text{Mg} = -1,81 \pm 0,25 \text{ ‰}$**

	Mg	Ca	O	Total	Mg	Mg/Ca	erreur	D <sub>Mg</sub>
Grains	Poids %				ppm	mmol/mol		
1	1.08	36.44	15.25	52.77	10750	48.65	9.73	0.243
1	1.05	37.28	15.57	53.90	10520	46.54	9.31	0.233
1	1.11	36.36	15.25	52.72	11110	50.38	10.08	0.252
1	1.23	36.55	15.40	53.18	12340	55.68	11.14	0.278
1	1.29	36.24	15.31	52.84	12880	58.61	11.72	0.293
1	1.06	36.52	15.27	52.85	10570	47.73	9.55	0.239
1	1.08	36.71	15.36	53.15	10810	48.56	9.71	0.243
1	1.05	36.91	15.42	53.38	10500	46.91	9.38	0.235
1	1.32	36.53	15.45	53.29	13170	59.45	11.89	0.297
1	1.24	36.25	15.28	52.76	12370	56.28	11.26	0.281
1	1.17	36.67	15.41	53.25	11740	52.79	10.56	0.264
1	1.28	35.86	15.16	52.29	12750	58.62	11.72	0.293
1	1.33	36.56	15.47	53.36	13290	59.94	11.99	0.300
1	1.24	36.52	15.39	53.15	12390	55.95	11.19	0.280
1	1.41	36.49	15.49	53.39	14070	63.58	12.72	0.318
1	1.02	36.67	15.31	53.00	10210	45.91	9.18	0.230
1	0.87	37.03	15.36	53.26	8730	38.88	7.78	0.194
1	0.76	37.12	15.32	53.20	7620	33.85	6.77	0.169
1	0.82	37.15	15.37	53.34	8170	36.26	7.25	0.181
1	0.72	37.25	15.34	53.31	7180	31.78	6.36	0.159
1	0.87	36.98	15.34	53.19	8740	38.98	7.80	0.195
1	0.86	37.57	15.56	53.99	8630	37.88	7.58	0.189
1	0.91	36.72	15.25	52.87	9050	40.64	8.13	0.203
1	1.12	36.63	15.36	53.11	11220	50.52	10.10	0.253
1	1.51	36.13	15.42	53.06	15130	69.06	13.81	0.345
2	1.60	36.11	15.46	53.16	15950	72.84	14.57	0.364
2	1.15	36.03	15.14	52.32	11480	52.54	10.51	0.263
2	1.52	35.15	15.04	51.71	15230	71.44	14.29	0.357
2	1.29	36.13	15.27	52.69	12860	58.69	11.74	0.293
2	1.00	36.58	15.26	52.83	9980	44.99	9.00	0.225
2	1.34	36.39	15.41	53.14	13430	60.86	12.17	0.304
2	1.13	36.55	15.33	53.01	11260	50.80	10.16	0.254
2	1.20	35.94	15.13	52.27	11960	54.87	10.97	0.274
2	0.83	37.24	15.41	53.48	8320	36.84	7.37	0.184
2	0.86	36.61	15.18	52.64	8570	38.61	7.72	0.193
2	0.73	37.26	15.35	53.34	7310	32.36	6.47	0.162
2	0.60	37.13	15.22	52.95	5960	26.47	5.29	0.132
2	0.59	37.57	15.39	53.55	5870	25.76	5.15	0.129
2	0.56	36.83	15.07	52.47	5640	25.25	5.05	0.126
2	0.60	37.00	15.16	52.75	5960	26.56	5.31	0.133
2	0.59	37.40	15.31	53.29	5850	25.80	5.16	0.129
2	0.51	37.19	15.18	52.87	5050	22.39	4.48	0.112
2	0.34	37.62	15.24	53.19	3360	14.73	2.95	0.074
2	0.45	37.68	15.34	53.48	4520	19.78	3.96	0.099
2	0.61	37.53	15.38	53.52	6130	26.94	5.39	0.135
2	0.61	37.67	15.44	53.72	6110	26.75	5.35	0.134
2	1.17	37.02	15.55	53.74	11730	52.26	10.45	0.261
2	1.30	36.03	15.23	52.56	12970	59.37	11.87	0.297
2	1.04	36.76	15.36	53.16	10440	46.84	9.37	0.234
2	0.67	37.44	15.38	53.49	6660	29.33	5.87	0.147
2	1.24	36.93	15.56	53.72	12380	55.28	11.06	0.276
2	1.45	36.52	15.53	53.49	14480	65.39	13.08	0.327
2	1.33	36.27	15.35	52.95	13260	60.28	12.06	0.301
3	1.30	36.45	15.40	53.14	12950	58.59	11.72	0.293
3	1.22	36.71	15.46	53.39	12190	54.76	10.95	0.274
3	0.95	36.92	15.36	53.23	9480	42.34	8.47	0.212
3	0.84	36.98	15.32	53.14	8400	37.45	7.49	0.187

3	0.88	37.42	15.52	53.81	8780	38.69	7.74	0.193
3	0.81	37.49	15.49	53.79	8050	35.41	7.08	0.177
3	1.09	36.86	15.43	53.38	10870	48.62	9.72	0.243
3	1.15	36.45	15.30	52.90	11460	51.84	10.37	0.259
3	1.05	37.04	15.48	53.56	10490	46.70	9.34	0.234
3	1.14	36.98	15.51	53.63	11350	50.61	10.12	0.253
3	1.01	37.58	15.66	54.25	10050	44.10	8.82	0.220
3	1.02	37.52	15.65	54.18	10170	44.70	8.94	0.223
3	1.08	37.37	15.63	54.07	10780	47.57	9.51	0.238
3	1.27	36.33	15.34	52.95	12740	57.82	11.56	0.289
3	1.35	36.24	15.35	52.94	13470	61.30	12.26	0.306
4	1.41	36.40	15.46	53.26	14100	63.88	12.78	0.319
4	1.25	36.44	15.37	53.05	12480	56.48	11.30	0.282
4	1.38	36.15	15.34	52.88	13820	63.03	12.61	0.315
4	1.24	35.85	15.13	52.23	12440	57.22	11.44	0.286
4	0.74	37.36	15.40	53.49	7350	32.44	6.49	0.162
4	0.52	37.99	15.51	54.01	5150	22.35	4.47	0.112
4	0.51	37.72	15.39	53.61	5050	22.08	4.42	0.110
4	0.58	37.65	15.41	53.64	5780	25.32	5.06	0.127
4	1.37	36.17	15.34	52.87	13650	62.24	12.45	0.311
4	1.34	36.85	15.59	53.77	13360	59.79	11.96	0.299
4	0.81	37.40	15.46	53.67	8060	35.54	7.11	0.178
4	1.14	37.17	15.59	53.90	11420	50.67	10.13	0.253
4	1.38	36.64	15.53	53.55	13790	62.07	12.41	0.310
5	1.48	35.93	15.32	52.73	14760	67.73	13.55	0.339
5	1.59	35.87	15.37	52.82	15910	73.14	14.63	0.366
5	1.48	35.49	15.14	52.11	14760	68.58	13.72	0.343
5	1.57	35.62	15.25	52.44	15740	72.87	14.57	0.364
5	1.59	35.61	15.26	52.46	15890	73.58	14.72	0.368
5	1.37	36.02	15.28	52.66	13650	62.49	12.50	0.312
5	0.94	36.75	15.29	52.97	9400	42.18	8.44	0.211
5	0.55	37.36	15.28	53.19	5510	24.32	4.86	0.122
5	0.48	37.40	15.24	53.12	4770	21.03	4.21	0.105
5	0.53	36.76	15.03	52.32	5340	23.95	4.79	0.120
5	0.52	37.44	15.29	53.25	5220	22.99	4.60	0.115
5	0.56	37.53	15.35	53.44	5620	24.69	4.94	0.123
5	0.65	36.81	15.12	52.58	6480	29.03	5.81	0.145
5	0.48	37.25	15.19	52.92	4840	21.43	4.29	0.107
5	0.47	37.65	15.34	53.45	4670	20.45	4.09	0.102
5	0.47	37.52	15.28	53.27	4670	20.53	4.11	0.103
5	0.28	36.75	14.86	51.89	2810	12.61	2.52	0.063
5	0.53	37.15	15.18	52.87	5340	23.70	4.74	0.119
5	0.79	37.01	15.29	53.09	7860	35.02	7.00	0.175
5	0.45	37.20	15.15	52.80	4500	19.94	3.99	0.100
5	0.17	37.85	15.22	53.24	1690	7.36	1.47	0.037
5	0.08	38.11	15.27	53.46	830	3.59	0.72	0.018
5	0.22	38.02	15.32	53.57	2220	9.63	1.93	0.048
5	0.29	37.69	15.24	53.22	2920	12.78	2.56	0.064
5	0.49	37.93	15.47	53.89	4920	21.39	4.28	0.107
5	1.52	36.39	15.53	53.44	15230	69.01	13.80	0.345
5	0.84	37.07	15.35	53.26	8400	37.36	7.47	0.187
5	1.23	36.46	15.36	53.05	12310	55.68	11.14	0.278
5	1.11	36.47	15.29	52.87	11110	50.23	10.05	0.251
5	1.16	36.89	15.49	53.54	11580	51.76	10.35	0.259
5	1.34	35.90	15.21	52.45	13430	61.69	12.34	0.308
6	1.45	35.22	15.02	51.70	14540	68.07	13.61	0.340
6	1.12	37.02	15.52	53.66	11220	49.98	10.00	0.250
6	0.98	36.70	15.30	52.97	9830	44.17	8.83	0.221
6	0.71	37.28	15.35	53.34	7120	31.49	6.30	0.157
6	0.45	37.74	15.36	53.56	4540	19.84	3.97	0.099
6	0.35	38.20	15.48	54.02	3450	14.89	2.98	0.074
6	0.50	36.79	15.01	52.30	4990	22.37	4.47	0.112
6	0.38	37.77	15.33	53.48	3780	16.50	3.30	0.083
6	0.30	38.03	15.38	53.70	3000	13.01	2.60	0.065
6	0.23	38.25	15.42	53.90	2310	9.96	1.99	0.050
6	0.23	38.60	15.56	54.38	2260	9.66	1.93	0.048

6	0.15	38.38	15.42	53.95	1540	6.62	1.32	0.033
6	0.24	38.25	15.43	53.92	2410	10.39	2.08	0.052
6	0.47	37.77	15.39	53.63	4690	20.47	4.09	0.102
6	0.59	36.93	15.13	52.64	5870	26.21	5.24	0.131
6	0.82	36.96	15.29	53.07	8150	36.36	7.27	0.182
6	0.37	37.64	15.27	53.28	3700	16.21	3.24	0.081
6	0.72	36.82	15.17	52.71	7240	32.43	6.49	0.162
6	0.91	36.52	15.18	52.61	9060	40.90	8.18	0.205
6	1.35	35.56	15.09	52.00	13540	62.78	12.56	0.314
7	1.46	34.17	14.60	50.23	14630	70.61	14.12	0.353
7	1.35	36.47	15.45	53.27	13530	61.18	12.24	0.306
7	0.83	36.97	15.31	53.11	8300	37.02	7.40	0.185
7	0.56	37.22	15.23	53.01	5620	24.90	4.98	0.124
7	0.68	37.89	15.57	54.13	6760	29.42	5.88	0.147
7	0.83	37.23	15.41	53.46	8300	36.76	7.35	0.184
7	0.78	37.71	15.57	54.06	7830	34.24	6.85	0.171
7	0.31	37.75	15.27	53.33	3070	13.41	2.68	0.067
7	0.10	37.95	15.21	53.26	970	4.21	0.84	0.021
7	0.03	37.72	15.08	52.82	250	1.09	0.22	0.005
8	1.52	35.92	15.34	52.78	15230	69.92	13.98	0.350
8	0.81	37.34	15.44	53.59	8120	35.86	7.17	0.179
8	0.78	37.81	15.60	54.19	7750	33.80	6.76	0.169
8	0.80	37.51	15.50	53.80	8000	35.17	7.03	0.176
8	0.73	37.50	15.45	53.68	7310	32.15	6.43	0.161
8	0.66	37.49	15.40	53.56	6630	29.16	5.83	0.146
8	0.82	37.22	15.40	53.44	8230	36.46	7.29	0.182
8	0.85	36.95	15.31	53.10	8480	37.85	7.57	0.189
8	0.77	36.42	15.05	52.24	7740	35.04	7.01	0.175
8	0.86	37.18	15.41	53.45	8630	38.28	7.66	0.191
8	0.89	36.28	15.07	52.25	8940	40.63	8.13	0.203
8	0.80	36.81	15.22	52.83	7950	35.61	7.12	0.178
8	0.99	36.83	15.36	53.18	9930	44.46	8.89	0.222
8	0.90	36.99	15.36	53.25	9000	40.12	8.02	0.201
8	0.84	37.42	15.49	53.74	8350	36.80	7.36	0.184
8	1.15	36.86	15.47	53.48	11470	51.31	10.26	0.257
8	0.85	38.00	15.73	54.58	8520	36.97	7.39	0.185
8	0.89	37.41	15.52	53.82	8880	39.14	7.83	0.196
8	1.09	36.37	15.23	52.68	10850	49.20	9.84	0.246
9	0.11	38.38	15.40	53.89	1140	4.90	0.98	0.024
9	0.10	38.31	15.36	53.77	990	4.26	0.85	0.021
9	0.10	38.27	15.34	53.72	990	4.27	0.85	0.021
9	0.14	38.32	15.39	53.86	1420	6.11	1.22	0.031
9	0.15	37.90	15.22	53.27	1460	6.35	1.27	0.032
10	1.32	36.02	15.24	52.58	13150	60.20	12.04	0.301
10	1.29	36.14	15.28	52.71	12920	58.95	11.79	0.295
10	1.18	36.43	15.32	52.93	11790	53.37	10.67	0.267
10	0.94	36.84	15.32	53.10	9390	42.03	8.41	0.210
10	1.37	36.41	15.44	53.22	13680	61.95	12.39	0.310
10	0.97	36.94	15.38	53.29	9670	43.17	8.63	0.216
10	1.33	35.70	15.13	52.15	13280	61.34	12.27	0.307
10	1.43	35.62	15.16	52.22	14310	66.24	13.25	0.331
10	1.31	36.44	15.41	53.16	13110	59.32	11.86	0.297
10	1.26	35.85	15.14	52.25	12590	57.90	11.58	0.290
10	1.21	36.41	15.33	52.95	12060	54.62	10.92	0.273
10	1.35	35.64	15.12	52.11	13520	62.55	12.51	0.313
10	1.10	35.86	15.04	52.01	11040	50.76	10.15	0.254
11	1.30	35.96	15.21	52.47	12990	59.56	11.91	0.298
11	1.20	36.68	15.43	53.31	11960	53.76	10.75	0.269
11	1.00	36.38	15.18	52.57	10020	45.41	9.08	0.227
11	0.48	37.70	15.37	53.55	4820	21.08	4.22	0.105
11	0.28	38.15	15.41	53.85	2810	12.15	2.43	0.061
11	0.36	38.20	15.49	54.05	3640	15.71	3.14	0.079
11	0.31	38.00	15.37	53.67	3050	13.24	2.65	0.066
11	0.19	37.96	15.28	53.43	1920	8.34	1.67	0.042
11	0.20	37.75	15.20	53.15	2010	8.78	1.76	0.044
11	0.18	38.35	15.43	53.97	1840	7.91	1.58	0.040

11	0.24	38.19	15.40	53.82	2390	10.32	2.06	0.052
11	0.28	37.94	15.33	53.54	2750	11.95	2.39	0.060
11	0.38	38.02	15.43	53.82	3790	16.44	3.29	0.082
11	0.69	37.05	15.24	52.99	6890	30.66	6.13	0.153
11	0.82	36.57	15.14	52.53	8210	37.02	7.40	0.185
11	0.88	35.88	14.90	51.67	8830	40.58	8.12	0.203
11	0.62	37.11	15.22	52.95	6150	27.32	5.46	0.137
11	0.59	36.99	15.15	52.72	5850	26.08	5.22	0.130
11	0.20	37.84	15.23	53.26	1950	8.50	1.70	0.042
11	0.04	37.46	14.98	52.48	420	1.85	0.37	0.009
11	0.14	37.82	15.19	53.15	1420	6.19	1.24	0.031
11	0.82	36.64	15.16	52.62	8190	36.86	7.37	0.184
11	0.41	37.60	15.28	53.29	4100	17.98	3.60	0.090
11	0.14	38.40	15.42	53.96	1380	5.93	1.19	0.030
12	1.19	36.58	15.39	53.16	11900	53.64	10.73	0.268
12	1.28	36.60	15.45	53.33	12800	57.67	11.53	0.288
12	0.87	37.39	15.50	53.76	8720	38.46	7.69	0.192
12	0.53	37.51	15.32	53.35	5260	23.13	4.63	0.116
12	0.33	37.41	15.15	52.89	3280	14.46	2.89	0.072
12	0.40	38.15	15.49	54.05	4020	17.37	3.47	0.087
12	0.25	38.43	15.50	54.18	2500	10.73	2.15	0.054
12	0.17	38.64	15.53	54.34	1670	7.13	1.43	0.036
12	0.15	39.07	15.69	54.91	1460	6.16	1.23	0.031
12	0.29	37.47	15.15	52.91	2940	12.94	2.59	0.065
12	0.77	36.85	15.22	52.84	7700	34.45	6.89	0.172
12	0.96	36.93	15.37	53.27	9620	42.96	8.59	0.215
12	0.33	37.79	15.30	53.43	3320	14.49	2.90	0.072
12	0.13	38.09	15.29	53.50	1250	5.41	1.08	0.027
12	0.38	37.19	15.10	52.67	3830	16.98	3.40	0.085
12	1.26	36.16	15.26	52.68	12590	57.42	11.48	0.287
12	0.48	38.64	15.74	54.86	4790	20.44	4.09	0.102
12	0.16	38.59	15.51	54.26	1590	6.79	1.36	0.034
12	0.17	38.71	15.56	54.44	1670	7.11	1.42	0.036
12	0.15	38.32	15.40	53.86	1520	6.54	1.31	0.033
12	0.13	38.83	15.58	54.54	1290	5.48	1.10	0.027
12	0.33	38.73	15.68	54.75	3320	14.13	2.83	0.071
12	0.35	38.46	15.58	54.40	3530	15.14	3.03	0.076
13	1.19	36.05	15.18	52.42	11930	54.56	10.91	0.273
13	1.06	36.73	15.36	53.14	10580	47.50	9.50	0.238
13	1.22	36.76	15.48	53.47	12220	54.81	10.96	0.274
13	1.26	36.23	15.29	52.77	12580	57.26	11.45	0.286
13	0.91	36.52	15.18	52.61	9110	41.13	8.23	0.206
14	1.26	36.04	15.21	52.51	12580	57.56	11.51	0.288
14	1.35	36.06	15.28	52.69	13460	61.55	12.31	0.308
14	1.02	36.04	15.06	52.11	10200	46.67	9.33	0.233
14	0.93	36.96	15.37	53.26	9310	41.54	8.31	0.208
14	0.66	37.56	15.43	53.64	6610	29.02	5.80	0.145
14	0.58	36.78	15.06	52.42	5790	25.96	5.19	0.130
14	0.41	36.98	15.03	52.43	4120	18.37	3.67	0.092
14	0.41	37.05	15.06	52.52	4120	18.34	3.67	0.092
14	0.47	37.30	15.20	52.97	4710	20.82	4.16	0.104
14	0.51	37.03	15.12	52.65	5110	22.76	4.55	0.114
14	0.59	37.81	15.48	53.88	5850	25.51	5.10	0.128
14	0.52	37.81	15.44	53.77	5240	22.85	4.57	0.114
14	0.42	37.31	15.17	52.91	4230	18.69	3.74	0.093
14	0.33	37.28	15.10	52.72	3340	14.77	2.95	0.074
14	0.31	36.94	14.95	52.21	3130	13.97	2.79	0.070
14	0.36	37.52	15.21	53.09	3590	15.78	3.16	0.079
14	0.41	37.50	15.24	53.14	4060	17.85	3.57	0.089
14	0.31	37.57	15.20	53.08	3090	13.56	2.71	0.068
14	0.26	37.99	15.34	53.59	2620	11.37	2.27	0.057
14	0.22	38.15	15.38	53.75	2220	9.60	1.92	0.048
14	0.21	37.92	15.27	53.40	2090	9.09	1.82	0.045
14	0.22	38.24	15.41	53.88	2240	9.66	1.93	0.048
14	0.22	38.15	15.37	53.74	2180	9.42	1.88	0.047
14	0.51	37.17	15.17	52.86	5110	22.67	4.53	0.113

14	0.76	36.81	15.19	52.76	7620	34.14	6.83	0.171
14	0.94	37.02	15.40	53.35	9370	41.74	8.35	0.209
14	1.07	36.42	15.24	52.73	10720	48.54	9.71	0.243
15	0.54	37.55	15.35	53.44	5390	23.67	4.73	0.118
15	0.39	38.43	15.60	54.42	3930	16.87	3.37	0.084
15	0.20	37.59	15.14	52.92	1990	8.73	1.75	0.044
15	0.37	37.85	15.35	53.58	3700	16.12	3.22	0.081
15	0.50	37.71	15.38	53.59	4990	21.82	4.36	0.109
15	0.65	36.57	15.03	52.25	6510	29.35	5.87	0.147
15	0.41	36.71	14.92	52.04	4080	18.33	3.67	0.092
15	0.39	37.25	15.13	52.76	3930	17.40	3.48	0.087
15	0.76	36.41	15.03	52.20	7580	34.33	6.87	0.172
15	0.65	36.86	15.14	52.65	6490	29.03	5.81	0.145
15	0.36	37.62	15.25	53.24	3570	15.65	3.13	0.078
15	0.31	37.47	15.16	52.94	3070	13.51	2.70	0.068
15	0.22	38.14	15.37	53.72	2160	9.34	1.87	0.047
15	0.44	37.63	15.31	53.37	4380	19.19	3.84	0.096
15	0.66	37.19	15.28	53.13	6590	29.22	5.84	0.146
15	0.55	37.36	15.28	53.19	5540	24.45	4.89	0.122
15	0.54	38.36	15.67	54.56	5370	23.08	4.62	0.115
15	0.69	37.19	15.30	53.18	6890	30.55	6.11	0.153
15	0.76	37.16	15.33	53.25	7560	33.55	6.71	0.168
15	0.70	37.17	15.30	53.16	6970	30.92	6.18	0.155
15	0.54	37.19	15.20	52.93	5410	23.99	4.80	0.120
15	0.50	37.94	15.47	53.91	4970	21.60	4.32	0.108
15	0.87	36.99	15.34	53.19	8680	38.70	7.74	0.193
15	0.97	37.00	15.40	53.37	9650	43.01	8.60	0.215
15	1.02	36.53	15.25	52.80	10190	46.00	9.20	0.230
15	1.23	35.90	15.14	52.27	12300	56.49	11.30	0.282
16	0.56	37.26	15.24	53.06	5580	24.69	4.94	0.123
16	0.36	37.94	15.38	53.68	3550	15.43	3.09	0.077
16	0.33	37.36	15.13	52.82	3320	14.66	2.93	0.073
16	0.24	38.54	15.55	54.33	2430	10.40	2.08	0.052
16	0.20	37.76	15.20	53.16	1950	8.51	1.70	0.043
16	0.21	37.91	15.27	53.40	2140	9.31	1.86	0.047
16	0.28	37.27	15.06	52.61	2790	12.34	2.47	0.062
16	0.24	38.16	15.39	53.79	2390	10.33	2.07	0.052
16	0.24	37.89	15.28	53.41	2390	10.40	2.08	0.052
16	0.22	38.21	15.40	53.83	2180	9.41	1.88	0.047
16	0.19	38.60	15.53	54.32	1860	7.95	1.59	0.040
16	0.21	38.76	15.61	54.57	2050	8.72	1.74	0.044
16	0.24	38.44	15.50	54.17	2350	10.08	2.02	0.050
16	0.21	38.99	15.70	54.89	2070	8.76	1.75	0.044
16	0.15	38.93	15.64	54.71	1480	6.27	1.25	0.031
16	0.13	38.42	15.42	53.97	1290	5.54	1.11	0.028
16	0.11	38.96	15.62	54.68	1060	4.49	0.90	0.022
16	0.09	38.56	15.45	54.10	930	3.98	0.80	0.020
16	0.05	38.73	15.50	54.28	530	2.26	0.45	0.011
16	0.07	38.86	15.56	54.50	740	3.14	0.63	0.016
16	0.12	38.96	15.63	54.70	1160	4.91	0.98	0.025
17	0.35	37.86	15.34	53.55	3460	15.07	3.01	0.075
17	0.27	38.27	15.45	53.99	2730	11.76	2.35	0.059
17	0.26	37.74	15.23	53.23	2560	11.18	2.24	0.056
17	0.36	37.85	15.35	53.57	3630	15.81	3.16	0.079
17	0.28	37.52	15.16	52.95	2790	12.26	2.45	0.061
17	0.27	37.56	15.17	52.99	2680	11.77	2.35	0.059
17	0.34	38.13	15.44	53.91	3400	14.70	2.94	0.074
17	0.32	37.52	15.19	53.03	3210	14.11	2.82	0.071
17	0.28	38.04	15.37	53.69	2770	12.01	2.40	0.060
17	0.39	37.64	15.28	53.31	3910	17.13	3.43	0.086
17	0.61	37.13	15.22	52.96	6060	26.91	5.38	0.135
18	1.50	36.02	15.36	52.87	14960	68.49	13.70	0.342
18	1.24	36.59	15.42	53.25	12440	56.07	11.21	0.280
18	1.52	36.26	15.47	53.25	15210	69.17	13.83	0.346
18	1.48	36.55	15.57	53.60	14830	66.91	13.38	0.335
18	1.68	35.49	15.28	52.45	16820	78.14	15.63	0.391

18	1.68	35.71	15.36	52.75	16830	77.72	15.54	0.389
18	1.24	36.30	15.31	52.85	12400	56.33	11.27	0.282
18	0.45	37.65	15.33	53.43	4480	19.62	3.92	0.098
18	0.43	38.01	15.45	53.89	4270	18.52	3.70	0.093
18	0.39	38.59	15.66	54.65	3930	16.79	3.36	0.084
18	0.21	38.62	15.55	54.38	2070	8.84	1.77	0.044
18	0.14	38.02	15.27	53.42	1350	5.86	1.17	0.029
18	0.46	38.42	15.64	54.52	4630	19.87	3.97	0.099
18	1.06	37.39	15.62	54.07	10610	46.80	9.36	0.234
18	0.29	38.26	15.47	54.03	2940	12.67	2.53	0.063
18	0.29	38.15	15.42	53.87	2920	12.62	2.52	0.063
18	0.44	38.19	15.53	54.16	4400	19.00	3.80	0.095
18	0.34	37.29	15.11	52.74	3380	14.95	2.99	0.075
18	0.43	37.03	15.07	52.52	4330	19.28	3.86	0.096
18	0.43	37.05	15.07	52.56	4310	19.18	3.84	0.096
18	0.39	36.93	14.99	52.31	3850	17.19	3.44	0.086
18	0.36	36.79	14.92	52.07	3590	16.09	3.22	0.080
18	0.44	37.17	15.13	52.74	4420	19.61	3.92	0.098
18	0.46	38.09	15.51	54.06	4610	19.96	3.99	0.100
18	0.37	37.95	15.39	53.71	3720	16.16	3.23	0.081
18	0.37	37.55	15.24	53.16	3740	16.42	3.28	0.082
18	0.29	37.61	15.20	53.09	2860	12.54	2.51	0.063
18	0.18	38.00	15.29	53.47	1820	7.90	1.58	0.039
18	0.35	38.12	15.45	53.91	3490	15.10	3.02	0.075
18	0.28	38.84	15.69	54.82	2830	12.01	2.40	0.060
18	0.16	37.87	15.22	53.24	1570	6.84	1.37	0.034
18	0.31	38.94	15.75	55.00	3110	13.17	2.63	0.066
18	1.69	35.95	15.46	53.09	16870	77.39	15.48	0.387
18	1.72	35.81	15.42	52.95	17150	78.98	15.80	0.395
19	1.64	35.70	15.33	52.66	16350	75.52	15.10	0.378
19	1.58	35.06	15.04	51.68	15820	74.41	14.88	0.372
19	1.40	36.48	15.48	53.36	13960	63.10	12.62	0.316
19	0.48	38.18	15.55	54.21	4760	20.56	4.11	0.103
19	0.16	37.77	15.19	53.12	1630	7.12	1.42	0.036
19	0.23	37.40	15.08	52.72	2330	10.27	2.05	0.051
19	0.05	37.06	14.83	51.94	530	2.36	0.47	0.012
19	0.07	37.77	15.12	52.96	740	3.23	0.65	0.016
19	0.15	38.22	15.35	53.72	1460	6.30	1.26	0.031
20	1.04	36.72	15.34	53.10	10390	46.66	9.33	0.233
20	0.90	37.18	15.43	53.52	9000	39.91	7.98	0.200
20	0.82	37.47	15.50	53.79	8240	36.27	7.25	0.181
20	0.91	37.18	15.44	53.53	9100	40.36	8.07	0.202
20	0.56	37.22	15.23	53.00	5580	24.72	4.94	0.124
20	0.54	37.48	15.31	53.33	5370	23.63	4.73	0.118
20	0.74	37.79	15.57	54.11	7390	32.24	6.45	0.161
21	0.75	36.44	15.04	52.23	7520	34.03	6.81	0.170
21	0.68	36.66	15.09	52.43	6820	30.67	6.13	0.153
21	0.76	36.80	15.19	52.75	7560	33.87	6.77	0.169
21	0.64	37.10	15.23	52.97	6420	28.53	5.71	0.143
21	0.69	37.29	15.34	53.31	6860	30.34	6.07	0.152
21	0.36	37.50	15.20	53.06	3550	15.61	3.12	0.078
21	0.33	38.05	15.41	53.79	3280	14.21	2.84	0.071
21	0.42	37.21	15.13	52.75	4160	18.44	3.69	0.092
21	0.17	38.57	15.51	54.25	1730	7.40	1.48	0.037
21	0.22	37.82	15.25	53.29	2240	9.77	1.95	0.049
21	0.20	38.67	15.56	54.43	1950	8.32	1.66	0.042
21	0.31	37.95	15.35	53.61	3090	13.43	2.69	0.067
21	0.47	37.08	15.11	52.67	4710	20.94	4.19	0.105
21	0.54	37.85	15.47	53.86	5430	23.66	4.73	0.118
21	0.56	37.37	15.28	53.21	5550	24.49	4.90	0.122
21	0.47	37.07	15.10	52.64	4670	20.78	4.16	0.104
21	0.35	37.72	15.29	53.35	3490	15.26	3.05	0.076
21	0.25	37.99	15.33	53.58	2540	11.02	2.20	0.055
21	0.70	37.01	15.23	52.94	6990	31.14	6.23	0.156
21	0.26	38.34	15.47	54.07	2600	11.18	2.24	0.056
21	0.34	37.82	15.32	53.48	3380	14.74	2.95	0.074



22	0.15	38.71	15.55	54.41	1520	6.48	1.30	0.032
22	0.12	38.05	15.27	53.44	1230	5.33	1.07	0.027
22	0.25	37.80	15.25	53.30	2470	10.77	2.15	0.054
22	0.10	38.54	15.45	54.09	1010	4.32	0.86	0.022
22	0.10	38.00	15.24	53.35	1040	4.51	0.90	0.023
22	0.18	38.42	15.45	54.05	1780	7.64	1.53	0.038
22	0.11	38.55	15.46	54.11	1060	4.53	0.91	0.023
22	0.16	38.25	15.37	53.77	1560	6.73	1.35	0.034
22	0.09	38.30	15.35	53.74	910	3.92	0.78	0.020
22	0.20	38.06	15.32	53.58	1950	8.45	1.69	0.042
22	0.18	38.16	15.35	53.69	1800	7.78	1.56	0.039
22	0.08	38.62	15.47	54.16	760	3.24	0.65	0.016
22	0.26	38.32	15.47	54.05	2580	11.10	2.22	0.056
22	0.30	37.80	15.29	53.39	2980	13.00	2.60	0.065
23	1.56	36.41	15.56	53.52	15550	70.43	14.09	0.352
23	1.56	36.18	15.47	53.20	15550	70.87	14.17	0.354
23	1.56	36.53	15.60	53.68	15550	70.20	14.04	0.351
23	1.45	36.20	15.40	53.05	14520	66.15	13.23	0.331
23	1.48	36.54	15.56	53.59	14820	66.88	13.38	0.334
23	1.91	35.81	15.55	53.28	19130	88.08	17.62	0.440
23	1.06	37.26	15.57	53.89	10550	46.68	9.34	0.233
23	0.74	37.42	15.43	53.59	7390	32.56	6.51	0.163
23	1.44	35.96	15.30	52.70	14380	65.94	13.19	0.330
23	1.41	36.13	15.35	52.89	14090	64.31	12.86	0.322
23	1.00	37.30	15.55	53.85	10000	44.20	8.84	0.221
23	1.16	36.88	15.49	53.53	11620	51.95	10.39	0.260
23	1.05	37.17	15.53	53.75	10510	46.63	9.33	0.233
23	0.78	37.65	15.54	53.97	7780	34.07	6.81	0.170
23	0.72	37.65	15.50	53.87	7220	31.62	6.32	0.158
23	1.00	36.91	15.39	53.29	9970	44.54	8.91	0.223
23	0.55	38.22	15.62	54.39	5450	23.51	4.70	0.118
23	0.73	38.02	15.66	54.41	7290	31.62	6.32	0.158
23	1.00	36.13	15.08	52.22	10030	45.77	9.15	0.229
23	1.06	35.82	15.00	51.88	10640	48.98	9.80	0.245
23	0.70	37.03	15.24	52.97	7000	31.18	6.24	0.156
23	0.75	37.61	15.50	53.86	7460	32.71	6.54	0.164
23	0.95	36.15	15.05	52.14	9460	43.16	8.63	0.216
23	1.00	36.18	15.10	52.28	9970	45.44	9.09	0.227
23	1.07	36.10	15.11	52.27	10660	48.70	9.74	0.243
23	1.06	36.76	15.37	53.19	10570	47.41	9.48	0.237
23	1.14	36.25	15.22	52.62	11400	51.85	10.37	0.259
23	0.95	36.53	15.21	52.69	9520	42.97	8.59	0.215
23	0.84	37.70	15.60	54.13	8370	36.61	7.32	0.183
23	0.97	36.22	15.10	52.28	9690	44.12	8.82	0.221
23	1.12	36.05	15.13	52.31	11230	51.36	10.27	0.257
23	1.19	35.55	14.98	51.72	11920	55.29	11.06	0.276
23	1.06	36.46	15.25	52.77	10620	48.03	9.61	0.240
23	1.07	36.23	15.17	52.47	10700	48.69	9.74	0.243
23	1.10	36.14	15.15	52.38	10980	50.10	10.02	0.251
23	1.13	36.10	15.15	52.38	11270	51.48	10.30	0.257
23	1.23	35.37	14.93	51.52	12260	57.15	11.43	0.286
23	1.04	36.51	15.26	52.81	10370	46.83	9.37	0.234
23	1.30	36.50	15.43	53.24	13040	58.91	11.78	0.295
23	1.08	36.27	15.19	52.53	10750	48.87	9.77	0.244
23	1.20	36.32	15.29	52.81	12030	54.62	10.92	0.273
23	1.13	36.00	15.11	52.24	11290	51.71	10.34	0.259
23	1.04	36.81	15.38	53.22	10410	46.64	9.33	0.233
23	0.97	36.42	15.18	52.57	9670	43.78	8.76	0.219
23	1.01	36.10	15.08	52.19	10130	46.27	9.25	0.231
23	1.15	36.46	15.31	52.92	11480	51.92	10.38	0.260
23	0.62	38.21	15.66	54.49	6190	26.71	5.34	0.134
23	0.63	37.13	15.24	52.99	6300	27.98	5.60	0.140
23	0.38	38.76	15.72	54.86	3790	16.12	3.22	0.081
23	0.67	37.27	15.32	53.26	6740	29.82	5.96	0.149
23	0.76	36.95	15.25	52.95	7560	33.74	6.75	0.169
23	0.87	37.28	15.45	53.60	8720	38.58	7.72	0.193

23	0.49	38.49	15.69	54.68	4940	21.16	4.23	0.106
23	0.78	36.89	15.24	52.90	7790	34.82	6.96	0.174
23	0.70	37.08	15.26	53.04	6950	30.91	6.18	0.155
23	0.47	37.43	15.25	53.15	4730	20.84	4.17	0.104
23	1.02	36.99	15.44	53.45	10190	45.42	9.08	0.227
23	0.98	37.14	15.47	53.59	9770	43.37	8.67	0.217
23	0.84	36.89	15.27	53.00	8360	37.37	7.47	0.187
23	0.72	37.91	15.61	54.24	7180	31.23	6.25	0.156
24	0.58	37.57	15.38	53.54	5830	25.59	5.12	0.128
24	0.57	37.25	15.24	53.06	5680	25.14	5.03	0.126
24	0.40	37.16	15.09	52.64	3950	17.53	3.51	0.088
24	0.29	37.21	15.04	52.53	2850	12.63	2.53	0.063
24	0.12	38.07	15.28	53.47	1210	5.24	1.05	0.026
24	0.12	37.20	14.92	52.24	1160	5.14	1.03	0.026
24	0.24	37.77	15.23	53.24	2390	10.43	2.09	0.052
24	0.35	37.55	15.22	53.13	3510	15.41	3.08	0.077
24	0.43	37.08	15.08	52.59	4250	18.90	3.78	0.094
24	0.59	37.15	15.22	52.97	5930	26.32	5.26	0.132
24	0.59	36.89	15.11	52.58	5870	26.24	5.25	0.131
25	0.15	36.78	14.78	51.71	1520	6.82	1.36	0.034
25	0.13	36.48	14.65	51.25	1270	5.74	1.15	0.029
25	0.09	36.22	14.52	50.83	930	4.23	0.85	0.021
25	0.05	36.89	14.76	51.71	530	2.37	0.47	0.012
25	0.04	36.70	14.68	51.42	380	1.71	0.34	0.009
25	0.07	37.65	15.07	52.79	660	2.89	0.58	0.014
25	0.07	36.62	14.67	51.36	740	3.33	0.67	0.017
25	0.03	37.23	14.88	52.14	250	1.11	0.22	0.006
25	0.05	37.56	15.03	52.63	490	2.15	0.43	0.011
26	1.38	37.11	15.72	54.21	13810	61.37	12.27	0.307
27	0.20	39.41	15.86	55.47	1990	8.33	1.67	0.042
28	0.70	37.86	15.57	54.13	6960	30.31	6.06	0.152
29	1.14	37.94	15.90	54.98	11420	49.64	9.93	0.248
30	0.50	38.66	15.76	54.92	4990	21.29	4.26	0.106
30	0.50	38.83	15.83	55.16	5030	21.36	4.27	0.107
31	0.79	38.83	16.02	55.65	7920	33.63	6.73	0.168
31	1.23	38.08	16.01	55.33	12320	53.34	10.67	0.267
32	0.10	40.02	16.04	56.16	1000	4.12	0.82	0.021
33	0.06	39.78	15.92	55.75	550	2.28	0.46	0.011
34	0.13	38.61	15.50	54.24	1310	5.59	1.12	0.028
35	0.15	38.50	15.47	54.12	1510	6.47	1.29	0.032
36	0.87	38.67	16.01	55.55	8710	37.14	7.43	0.186
36	0.49	38.97	15.88	55.33	4870	20.61	4.12	0.103
37	0.31	39.42	15.94	55.68	3100	12.97	2.59	0.065
38	0.87	38.50	15.94	55.32	8690	37.22	7.44	0.186
39	0.21	39.68	15.98	55.87	2110	8.77	1.75	0.044
40	0.66	38.35	15.74	54.75	6560	28.21	5.64	0.141
41	0.28	39.58	15.98	55.84	2770	11.54	2.31	0.058
42	0.73	39.06	16.08	55.87	7300	30.82	6.16	0.154
43	0.35	39.18	15.87	55.40	3520	14.82	2.96	0.074
43	0.27	39.40	15.91	55.58	2740	11.47	2.29	0.057
43	0.36	38.84	15.74	54.95	3610	15.33	3.07	0.077
43	0.26	39.23	15.83	55.31	2570	10.80	2.16	0.054
43	0.19	39.53	15.91	55.63	1920	8.01	1.60	0.040
43	0.17	39.93	16.05	56.15	1680	6.94	1.39	0.035
43	0.22	39.52	15.92	55.66	2190	9.14	1.83	0.046
43	0.21	39.45	15.88	55.54	2060	8.61	1.72	0.043
43	0.17	39.44	15.86	55.47	1730	7.23	1.45	0.036
43	0.10	39.40	15.79	55.29	990	4.14	0.83	0.021
43	0.11	39.46	15.82	55.39	1080	4.51	0.90	0.023
43	0.08	39.73	15.91	55.72	820	3.40	0.68	0.017
43	0.19	39.43	15.87	55.49	1910	7.99	1.60	0.040
43	0.35	39.29	15.92	55.56	3540	14.86	2.97	0.074
43	0.51	39.54	16.12	56.17	5100	21.27	4.25	0.106
44	0.17	37.84	15.22	53.22	1660	7.23	1.45	0.036

Expérience 12								
T = 25,4 ± 0,8 °C								
pH = 8,26 ± 0,35								
Mg/Ca (solution) = 0,333 mol/mol ; Non injecté								
Temps = 93,33 heures								
poids précipité : 3399 mg ; calcite, aragonite, magnésite								
$\Delta^{26}\text{Mg} = -1,68 \pm 0,24 \text{ ‰}$								
	Mg	Ca	O	Total	Mg	Mg/Ca	erreur	D <sub>Mg</sub>
Grains	Poids%				ppm	mmol/mol		
1	0.44	38.39	15.62	54.45	4410	18.94	3.79	0.086
2	0.45	39.12	15.91	55.48	4490	18.93	3.79	0.086
3	0.50	39.02	15.91	55.43	5020	21.21	4.24	0.096
4	0.24	39.67	16.00	55.91	2410	10.02	2.00	0.046
5	0.18	39.07	15.71	54.96	1780	7.51	1.50	0.034
6	0.15	39.64	15.92	55.71	1520	6.32	1.26	0.029
7	0.26	39.23	15.83	55.32	2580	10.84	2.17	0.049
8	0.55	38.72	15.82	55.08	5450	23.21	4.64	0.105
9	0.52	38.67	15.78	54.98	5230	22.30	4.46	0.101
10	0.46	38.69	15.75	54.89	4610	19.65	3.93	0.089
11	0.30	39.37	15.92	55.59	3040	12.73	2.55	0.058
12	0.27	39.67	16.02	55.96	2710	11.26	2.25	0.051
12	0.10	39.65	15.89	55.64	980	4.08	0.82	0.019
12	0.12	39.77	15.95	55.83	1150	4.77	0.95	0.022
12	0.18	38.98	15.68	54.84	1780	7.53	1.51	0.034
12	0.24	38.52	15.54	54.30	2410	10.32	2.06	0.047
12	0.30	38.63	15.62	54.55	2960	12.63	2.53	0.057
12	0.27	38.36	15.49	54.11	2660	11.43	2.29	0.052
12	0.30	38.91	15.73	54.93	2970	12.59	2.52	0.057
12	0.28	38.22	15.44	53.94	2780	11.99	2.40	0.055
12	0.26	39.89	16.10	56.25	2630	10.87	2.17	0.049
13	0.21	39.62	15.96	55.78	2130	8.87	1.77	0.040
14	0.31	39.46	15.95	55.72	3060	12.79	2.56	0.058
15	1.30	36.12	15.27	52.70	12970	59.20	11.84	0.269
15	1.30	36.21	15.31	52.83	13010	59.24	11.85	0.269
15	1.09	36.50	15.29	52.87	10890	49.20	9.84	0.224
15	0.92	36.58	15.21	52.70	9190	41.43	8.29	0.188
15	0.96	36.47	15.19	52.62	9590	43.36	8.67	0.197
15	0.79	37.23	15.38	53.41	7940	35.17	7.03	0.160
15	0.84	37.23	15.42	53.49	8410	37.25	7.45	0.169
15	0.92	36.70	15.26	52.88	9230	41.47	8.29	0.189
15	1.33	36.14	15.30	52.76	13270	60.55	12.11	0.275
15	0.81	37.15	15.36	53.31	8050	35.73	7.15	0.162
15	1.08	37.07	15.51	53.66	10810	48.09	9.62	0.219
15	1.19	36.71	15.44	53.34	11920	53.55	10.71	0.243
15	2.07	35.01	15.33	52.40	20660	97.32	19.46	0.442
16	0.45	37.66	15.33	53.44	4480	19.61	3.92	0.089
16	0.37	37.50	15.21	53.08	3660	16.09	3.22	0.073
16	0.43	37.74	15.35	53.51	4270	18.66	3.73	0.085
16	0.31	37.93	15.34	53.58	3090	13.43	2.69	0.061
16	0.31	37.85	15.31	53.46	3050	13.29	2.66	0.060
16	0.35	37.43	15.17	52.96	3530	15.55	3.11	0.071
16	0.12	38.54	15.46	54.11	1160	4.96	0.99	0.023
16	0.09	38.33	15.36	53.78	930	4.00	0.80	0.018
16	0.09	38.73	15.52	54.35	930	3.96	0.79	0.018
16	0.10	39.23	15.72	55.04	950	3.99	0.80	0.018
16	0.06	38.93	15.58	54.57	610	2.58	0.52	0.012
16	0.09	38.37	15.37	53.83	870	3.74	0.75	0.017
16	0.21	37.74	15.20	53.14	2070	9.05	1.81	0.041
16	0.36	38.28	15.52	54.16	3630	15.64	3.13	0.071
17	0.40	37.85	15.37	53.61	3950	17.21	3.44	0.078
17	0.24	39.05	15.75	55.04	2390	10.09	2.02	0.046
17	0.27	38.18	15.42	53.86	2680	11.57	2.31	0.053
17	0.36	38.51	15.61	54.47	3550	15.20	3.04	0.069
17	0.37	37.74	15.31	53.41	3680	16.08	3.22	0.073
17	0.37	37.63	15.27	53.27	3740	16.39	3.28	0.074

17	0.33	37.40	15.15	52.88	3320	14.64	2.93	0.067
17	0.20	38.42	15.47	54.08	1970	8.46	1.69	0.038
17	0.25	38.67	15.60	54.52	2450	10.45	2.09	0.047
17	0.28	38.26	15.46	54.00	2810	12.11	2.42	0.055
17	0.32	38.18	15.45	53.96	3210	13.86	2.77	0.063
18	0.53	36.87	15.07	52.47	5340	23.88	4.78	0.109
18	0.55	37.45	15.31	53.31	5470	24.08	4.82	0.109
18	0.52	37.56	15.33	53.40	5150	22.61	4.52	0.103
18	0.47	37.94	15.46	53.87	4710	20.47	4.09	0.093
18	0.56	37.30	15.26	53.12	5620	24.85	4.97	0.113
18	0.41	37.57	15.27	53.25	4060	17.82	3.56	0.081
18	0.52	37.87	15.46	53.85	5160	22.47	4.49	0.102
18	0.43	37.95	15.43	53.81	4310	18.73	3.75	0.085
18	0.56	37.38	15.29	53.23	5600	24.70	4.94	0.112
18	0.48	37.38	15.24	53.10	4800	21.17	4.23	0.096
18	0.28	38.05	15.37	53.71	2830	12.26	2.45	0.056
18	0.43	37.25	15.16	52.84	4310	19.08	3.82	0.087
18	0.37	37.54	15.23	53.14	3680	16.16	3.23	0.073
18	0.44	37.61	15.30	53.35	4420	19.38	3.88	0.088
18	0.49	38.32	15.62	54.43	4900	21.08	4.22	0.096
18	0.40	37.99	15.42	53.81	3950	17.15	3.43	0.078
18	0.38	37.95	15.40	53.73	3830	16.64	3.33	0.076
19	0.48	37.82	15.41	53.71	4780	20.84	4.17	0.095
19	0.27	38.14	15.41	53.82	2730	11.80	2.36	0.054
19	0.25	37.56	15.15	52.96	2450	10.76	2.15	0.049
19	0.09	38.76	15.53	54.38	890	3.79	0.76	0.017
19	0.10	38.55	15.45	54.10	970	4.15	0.83	0.019
19	0.09	38.88	15.58	54.56	910	3.86	0.77	0.018
19	0.13	38.27	15.36	53.76	1310	5.65	1.13	0.026
19	0.08	38.17	15.29	53.54	830	3.59	0.72	0.016
19	0.21	38.73	15.60	54.53	2050	8.73	1.75	0.040
19	0.32	37.53	15.19	53.04	3170	13.93	2.79	0.063
19	0.23	38.51	15.52	54.26	2280	9.76	1.95	0.044
19	0.26	38.34	15.48	54.08	2600	11.18	2.24	0.051
19	0.25	38.19	15.41	53.85	2540	10.97	2.19	0.050
19	0.31	38.51	15.57	54.39	3070	13.15	2.63	0.060
19	0.40	37.98	15.43	53.81	4040	17.54	3.51	0.080
20	0.75	37.30	15.38	53.43	7460	32.98	6.60	0.150
20	0.77	37.36	15.42	53.56	7730	34.12	6.82	0.155
21	0.26	38.19	15.42	53.87	2620	11.31	2.26	0.051
21	0.24	38.69	15.60	54.53	2370	10.10	2.02	0.046
21	0.16	38.00	15.28	53.44	1610	6.99	1.40	0.032
21	0.16	38.52	15.48	54.17	1590	6.81	1.36	0.031
21	0.06	38.28	15.32	53.66	610	2.63	0.53	0.012
21	0.07	38.83	15.55	54.45	700	2.97	0.59	0.014
21	0.20	38.32	15.43	53.94	1970	8.48	1.70	0.039
22	0.03	37.30	14.91	52.25	340	1.50	0.30	0.007
22	0.04	37.27	14.91	52.22	440	1.95	0.39	0.009
22	0.03	37.29	14.91	52.23	300	1.33	0.27	0.006
23	0.28	38.24	15.45	53.98	2830	12.20	2.44	0.055
23	0.18	38.46	15.47	54.11	1840	7.89	1.58	0.036
23	0.15	38.42	15.43	54.00	1460	6.27	1.25	0.028
23	0.11	38.68	15.51	54.30	1080	4.60	0.92	0.021
23	0.23	37.96	15.30	53.49	2260	9.82	1.96	0.045
24	0.53	37.38	15.27	53.19	5340	23.55	4.71	0.107
24	0.10	37.58	15.07	52.74	1020	4.48	0.90	0.020
24	0.06	38.45	15.39	53.90	550	2.36	0.47	0.011
24	0.09	37.59	15.07	52.75	930	4.08	0.82	0.019
24	0.23	37.25	15.02	52.49	2280	10.09	2.02	0.046
24	0.30	38.01	15.37	53.68	3020	13.10	2.62	0.060
24	0.52	37.63	15.36	53.52	5240	22.96	4.59	0.104
25	0.24	38.03	15.34	53.61	2390	10.36	2.07	0.047
25	0.15	37.80	15.19	53.14	1540	6.72	1.34	0.031
25	0.13	38.48	15.44	54.05	1290	5.53	1.11	0.025
25	0.07	38.09	15.25	53.41	740	3.20	0.64	0.015
25	0.13	38.02	15.26	53.41	1310	5.68	1.14	0.026

25	0.31	38.34	15.51	54.16	3110	13.38	2.68	0.061
25	0.23	38.08	15.35	53.66	2330	10.09	2.02	0.046
25	0.28	38.77	15.66	54.70	2750	11.70	2.34	0.053
25	0.25	38.25	15.43	53.92	2450	10.56	2.11	0.048
25	0.29	38.08	15.39	53.77	2920	12.64	2.53	0.057
25	0.35	37.98	15.39	53.72	3510	15.24	3.05	0.069
25	0.33	37.93	15.36	53.61	3260	14.17	2.83	0.064
25	0.36	37.83	15.34	53.53	3620	15.78	3.16	0.072
25	0.33	37.63	15.24	53.21	3340	14.64	2.93	0.067
25	0.32	37.95	15.36	53.64	3230	14.03	2.81	0.064
25	0.37	37.68	15.29	53.34	3740	16.37	3.27	0.074
25	0.47	38.17	15.54	54.18	4650	20.09	4.02	0.091
25	0.47	37.34	15.21	53.02	4670	20.62	4.12	0.094
25	0.59	37.05	15.18	52.83	5940	26.43	5.29	0.120
26	1.08	36.36	15.23	52.67	10820	49.07	9.81	0.223
26	0.85	36.58	15.16	52.59	8510	38.36	7.67	0.174
26	0.75	37.24	15.36	53.34	7480	33.13	6.63	0.151
26	0.57	36.89	15.10	52.57	5710	25.52	5.10	0.116
26	0.62	37.29	15.29	53.20	6170	27.28	5.46	0.124
26	0.56	37.79	15.46	53.81	5640	24.61	4.92	0.112
26	0.57	37.56	15.37	53.50	5690	24.98	5.00	0.114
26	0.66	36.33	14.94	51.92	6570	29.82	5.96	0.136
26	0.93	36.74	15.27	52.94	9250	41.52	8.30	0.189
27	0.64	37.87	15.54	54.05	6420	27.95	5.59	0.127
27	0.27	38.20	15.43	53.91	2730	11.78	2.36	0.054
27	0.30	37.22	15.06	52.58	3020	13.38	2.68	0.061
27	0.33	37.46	15.17	52.96	3280	14.44	2.89	0.066
27	0.34	37.89	15.35	53.57	3410	14.84	2.97	0.067
27	0.30	37.69	15.24	53.23	2960	12.95	2.59	0.059
27	0.21	37.44	15.08	52.72	2070	9.12	1.82	0.041
27	0.20	37.44	15.07	52.71	1950	8.59	1.72	0.039
27	0.40	37.92	15.40	53.72	4040	17.57	3.51	0.080
28	0.44	36.94	15.04	52.42	4420	19.73	3.95	0.090
28	0.26	38.05	15.36	53.68	2640	11.44	2.29	0.052
28	0.24	37.92	15.30	53.46	2410	10.48	2.10	0.048
28	0.20	37.80	15.22	53.21	1970	8.59	1.72	0.039
28	0.17	37.68	15.15	53.00	1670	7.31	1.46	0.033
28	0.27	38.30	15.46	54.03	2670	11.50	2.30	0.052
28	0.25	38.35	15.47	54.08	2480	10.66	2.13	0.048
28	0.06	38.34	15.34	53.74	610	2.62	0.52	0.012
28	0.15	38.58	15.50	54.23	1480	6.33	1.27	0.029
28	0.10	38.42	15.40	53.91	950	4.08	0.82	0.019
28	0.11	39.14	15.69	54.94	1060	4.47	0.89	0.020
28	0.15	38.04	15.28	53.47	1500	6.50	1.30	0.030
28	0.17	38.95	15.66	54.77	1690	7.16	1.43	0.033
28	0.73	37.22	15.33	53.28	7250	32.12	6.42	0.146
28	0.89	36.97	15.35	53.21	8930	39.83	7.97	0.181
29	0.72	37.47	15.43	53.62	7190	31.64	6.33	0.144
29	0.55	37.75	15.43	53.73	5450	23.80	4.76	0.108
29	0.39	38.15	15.49	54.03	3930	16.99	3.40	0.077
29	0.99	36.03	15.03	52.05	9900	45.31	9.06	0.206
29	0.68	37.20	15.30	53.17	6760	29.96	5.99	0.136
29	0.58	37.34	15.29	53.21	5830	25.75	5.15	0.117
29	0.57	37.64	15.40	53.61	5680	24.88	4.98	0.113
29	0.51	37.76	15.41	53.67	5050	22.05	4.41	0.100
29	0.40	37.55	15.25	53.20	4020	17.66	3.53	0.080
29	0.35	38.39	15.55	54.28	3450	14.82	2.96	0.067
29	0.20	38.20	15.38	53.77	1970	8.50	1.70	0.039
29	0.03	37.81	15.11	52.95	300	1.31	0.26	0.006
29	0.11	37.53	15.05	52.69	1080	4.74	0.95	0.022
29	0.03	37.68	15.06	52.77	320	1.40	0.28	0.006
29	0.24	38.14	15.38	53.76	2390	10.33	2.07	0.047
29	0.24	38.37	15.47	54.07	2350	10.10	2.02	0.046
29	0.46	38.37	15.62	54.44	4580	19.69	3.94	0.089
29	0.64	37.14	15.25	53.02	6400	28.42	5.68	0.129
29	0.28	37.88	15.31	53.47	2810	12.23	2.45	0.056

29	0.19	38.37	15.44	54.01	1900	8.16	1.63	0.037
29	0.28	38.37	15.50	54.15	2790	11.99	2.40	0.054
29	0.26	38.07	15.37	53.69	2560	11.09	2.22	0.050
29	0.25	38.51	15.54	54.30	2490	10.66	2.13	0.048
29	0.86	37.87	15.68	54.41	8590	37.41	7.48	0.170
29	0.61	37.66	15.44	53.71	6080	26.62	5.32	0.121
29	0.56	37.36	15.28	53.21	5620	24.80	4.96	0.113
29	0.66	37.61	15.45	53.72	6630	29.07	5.81	0.132
29	0.63	37.35	15.33	53.31	6340	27.99	5.60	0.127
29	0.29	36.99	14.96	52.24	2900	12.93	2.59	0.059
30	0.14	37.44	15.04	52.61	1400	6.17	1.23	0.028
30	0.20	37.82	15.23	53.25	2010	8.76	1.75	0.040
30	0.26	38.21	15.43	53.91	2640	11.39	2.28	0.052
30	0.10	37.87	15.18	53.15	970	4.22	0.84	0.019
30	0.13	38.27	15.36	53.75	1270	5.47	1.09	0.025
30	0.07	38.05	15.24	53.36	720	3.12	0.62	0.014
30	0.06	38.24	15.30	53.60	590	2.54	0.51	0.012
30	0.16	38.27	15.38	53.81	1610	6.94	1.39	0.032
30	0.23	37.93	15.29	53.45	2330	10.13	2.03	0.046
30	0.34	37.29	15.11	52.73	3360	14.86	2.97	0.068
31	0.35	37.41	15.16	52.91	3450	15.21	3.04	0.069
31	0.26	37.91	15.30	53.46	2580	11.22	2.24	0.051
31	0.36	37.90	15.36	53.61	3550	15.45	3.09	0.070
31	0.42	38.09	15.48	53.99	4190	18.14	3.63	0.082
31	0.32	37.89	15.33	53.54	3150	13.71	2.74	0.062
31	0.23	37.61	15.16	53.00	2280	10.00	2.00	0.045
31	0.34	37.45	15.17	52.96	3360	14.79	2.96	0.067
31	0.31	37.74	15.27	53.33	3130	13.68	2.74	0.062
31	0.35	38.13	15.45	53.93	3450	14.92	2.98	0.068
31	0.38	37.63	15.27	53.28	3760	16.48	3.30	0.075
31	0.43	37.63	15.30	53.36	4290	18.80	3.76	0.085
31	0.41	38.30	15.56	54.27	4120	17.74	3.55	0.081
31	0.30	38.20	15.44	53.94	2960	12.78	2.56	0.058
31	0.41	37.87	15.39	53.67	4140	18.03	3.61	0.082
31	0.40	37.50	15.23	53.13	4000	17.59	3.52	0.080
31	0.54	37.43	15.30	53.27	5430	23.92	4.78	0.109
32	0.14	38.26	15.37	53.76	1420	6.12	1.22	0.028
32	0.10	38.22	15.32	53.64	990	4.27	0.85	0.019
32	0.14	37.98	15.25	53.36	1350	5.86	1.17	0.027
33	0.37	37.15	15.07	52.59	3700	16.42	3.28	0.075
33	0.13	37.80	15.18	53.11	1310	5.71	1.14	0.026
33	0.09	37.08	14.86	52.04	930	4.14	0.83	0.019
34	0.20	38.27	15.41	53.88	1990	8.57	1.71	0.039
34	0.17	38.51	15.48	54.16	1670	7.15	1.43	0.033
34	0.18	39.24	15.78	55.20	1780	7.48	1.50	0.034
34	0.17	38.51	15.48	54.16	1710	7.32	1.46	0.033
34	0.14	39.24	15.75	55.12	1350	5.67	1.13	0.026
34	0.07	38.87	15.56	54.51	740	3.14	0.63	0.014
34	0.06	38.73	15.50	54.28	570	2.43	0.49	0.011
34	0.03	39.60	15.83	55.46	250	1.04	0.21	0.005
34	0.12	38.98	15.64	54.73	1160	4.91	0.98	0.022
34	0.18	38.62	15.53	54.32	1780	7.60	1.52	0.035
34	0.20	37.56	15.12	52.88	1970	8.65	1.73	0.039
34	0.24	38.16	15.39	53.79	2410	10.41	2.08	0.047
34	0.17	38.06	15.31	53.54	1710	7.41	1.48	0.034
34	0.36	38.48	15.60	54.43	3600	15.43	3.09	0.070
34	0.25	38.08	15.36	53.69	2480	10.74	2.15	0.049

**Expérience 13**  
**T = 26,1 ± 1,0 °C**  
**pH = 8,51 ± 0,39**  
**Mg/Ca (solution) = 0,328 mol/mol ; Non injecté**  
**Temps = 93,92 heures**  
**poids précipité : 3432 mg ; calcite, aragonite, magnésite**  
 **$\Delta^{26}\text{Mg} = -1,67 \pm 0,26 \text{ ‰}$**

Grains	Mg	Ca	O	Total	Mg	Mg/Ca	erreur	D <sub>Mg</sub>
	Poids %				ppm	mmol/mol		
1	0.04	38.73	15.49	54.26	420	1.79	0.36	0.009
2	0.12	39.39	15.80	55.31	1170	4.90	0.98	0.023
3	0.03	38.24	15.29	53.56	330	1.42	0.28	0.007
4	0.05	38.54	15.42	54.02	530	2.27	0.45	0.011
5	0.06	39.02	15.61	54.69	580	2.45	0.49	0.012
6	0.08	38.80	15.54	54.41	760	3.23	0.65	0.015
7	0.06	38.89	15.57	54.52	580	2.46	0.49	0.012
8	0.07	38.84	15.55	54.45	670	2.84	0.57	0.014
9	0.25	40.38	16.28	56.91	2460	10.04	2.01	0.048
9	0.24	38.95	15.71	54.90	2400	10.16	2.03	0.048
9	0.27	38.33	15.48	54.08	2650	11.40	2.28	0.054
9	0.23	38.54	15.54	54.31	2300	9.84	1.97	0.047
9	0.23	38.81	15.65	54.69	2310	9.81	1.96	0.047
9	0.22	40.31	16.24	56.76	2220	9.08	1.82	0.043
10	0.13	40.25	16.15	56.53	1250	5.12	1.02	0.024
11	0.81	37.27	15.42	53.50	8140	36.01	7.20	0.171
12	0.11	39.49	15.84	55.44	1100	4.59	0.92	0.022
13	0.11	39.59	15.88	55.58	1130	4.71	0.94	0.022
14	0.22	39.15	15.77	55.14	2190	9.22	1.84	0.044
15	0.25	38.94	15.71	54.90	2530	10.71	2.14	0.051
16	0.32	37.36	15.12	52.80	3190	14.08	2.82	0.067
17	0.28	38.10	15.40	53.78	2810	12.16	2.43	0.058
18	0.36	37.37	15.16	52.88	3630	16.02	3.20	0.076
19	0.01	38.28	15.29	53.59	120	0.52	0.10	0.002
19	0.05	40.35	16.14	56.53	470	1.92	0.38	0.009
19	0.03	40.29	16.10	56.42	290	1.19	0.24	0.006
19	0.05	40.49	16.20	56.74	500	2.04	0.41	0.010
19	0.09	40.35	16.16	56.60	880	3.60	0.72	0.017
19	0.06	40.41	16.17	56.64	600	2.45	0.49	0.012
19	0.02	40.35	16.12	56.49	200	0.82	0.16	0.004
19	0.03	40.26	16.09	56.39	320	1.31	0.26	0.006
19	0.06	42.05	16.82	58.93	550	2.16	0.43	0.010
19	0.08	41.34	16.55	57.96	770	3.07	0.61	0.015
19	0.08	39.93	15.99	56.00	810	3.35	0.67	0.016
19	0.04	41.07	16.42	57.53	440	1.77	0.35	0.008
19	0.09	41.79	16.74	58.61	870	3.43	0.69	0.016
19	0.11	41.33	16.57	58.01	1070	4.27	0.85	0.020
19	0.05	42.46	16.99	59.50	540	2.10	0.42	0.010
19	0.04	39.87	15.94	55.85	370	1.53	0.31	0.007
19	0.11	39.91	16.01	56.03	1100	4.54	0.91	0.022
19	0.08	39.37	15.77	55.22	820	3.43	0.69	0.016
19	0.08	37.76	15.13	52.97	830	3.62	0.72	0.017
19	0.11	37.38	15.00	52.49	1110	4.90	0.98	0.023
19	0.06	36.77	14.72	51.55	580	2.60	0.52	0.012
19	0.09	40.46	16.21	56.76	870	3.55	0.71	0.017
19	0.08	39.51	15.83	55.43	840	3.51	0.70	0.017
19	0.07	39.93	15.98	55.97	670	2.77	0.55	0.013
19	0.10	40.15	16.10	56.35	1030	4.23	0.85	0.020
19	0.07	40.12	16.06	56.25	700	2.88	0.58	0.014
19	0.09	39.02	15.64	54.76	940	3.97	0.79	0.019
19	0.09	38.87	15.57	54.53	870	3.69	0.74	0.018
19	0.03	38.32	15.32	53.66	260	1.12	0.22	0.005
19	0.08	38.16	15.28	53.52	790	3.41	0.68	0.016
19	0.05	36.45	14.58	51.09	490	2.22	0.44	0.011
19	0.03	38.49	15.38	53.90	250	1.07	0.21	0.005
19	0.07	39.09	15.65	54.81	660	2.78	0.56	0.013

19	0.02	37.51	14.99	52.52	190	0.84	0.17	0.004
19	0.00	37.36	14.91	52.27	0	0.00	0.00	0.000
19	0.07	43.18	17.29	60.54	740	2.83	0.57	0.013
19	0.06	38.66	15.47	54.20	600	2.56	0.51	0.012
19	0.01	41.30	16.50	57.81	140	0.56	0.11	0.003
19	0.06	37.24	14.91	52.20	620	2.75	0.55	0.013
19	0.07	38.91	15.58	54.55	660	2.80	0.56	0.013
20	0.03	39.70	15.86	55.58	250	1.04	0.21	0.005
20	0.06	41.44	16.58	58.07	560	2.23	0.45	0.011
20	0.02	41.45	16.56	58.04	240	0.95	0.19	0.005
20	0.06	41.79	16.72	58.57	560	2.21	0.44	0.011
20	0.05	41.71	16.68	58.44	500	1.98	0.40	0.009
20	0.02	40.67	16.25	56.93	160	0.65	0.13	0.003
20	0.04	40.14	16.05	56.23	410	1.68	0.34	0.008
20	0.04	38.19	15.27	53.50	440	1.90	0.38	0.009
20	0.05	37.36	14.95	52.35	510	2.25	0.45	0.011
20	0.06	36.43	14.58	51.08	620	2.81	0.56	0.013
20	0.04	38.86	15.54	54.44	350	1.49	0.30	0.007
20	0.05	38.01	15.20	53.26	450	1.95	0.39	0.009
20	0.05	38.83	15.54	54.42	500	2.12	0.42	0.010
20	0.09	38.05	15.25	53.39	870	3.77	0.75	0.018
20	0.04	36.76	14.70	51.50	440	1.97	0.39	0.009
20	0.05	36.13	14.45	50.63	500	2.28	0.46	0.011
20	0.09	36.16	14.49	50.74	860	3.92	0.78	0.019
20	0.09	37.26	14.93	52.28	880	3.89	0.78	0.019
20	0.13	36.65	14.72	51.51	1330	5.98	1.20	0.028
20	0.07	37.67	15.08	52.82	700	3.06	0.61	0.015
20	0.12	38.79	15.56	54.46	1180	5.02	1.00	0.024
20	0.10	37.71	15.12	52.92	970	4.24	0.85	0.020
20	0.07	37.89	15.17	53.13	650	2.83	0.57	0.013
20	0.09	37.30	14.95	52.33	870	3.85	0.77	0.018
20	0.10	38.54	15.45	54.08	950	4.06	0.81	0.019
20	0.09	37.13	14.88	52.11	940	4.17	0.83	0.020
20	0.06	36.82	14.74	51.63	620	2.78	0.56	0.013
20	0.06	38.25	15.31	53.62	620	2.67	0.53	0.013
20	0.13	38.56	15.48	54.18	1310	5.60	1.12	0.027
20	0.14	37.04	14.88	52.05	1350	6.01	1.20	0.029
20	0.08	38.44	15.40	53.92	820	3.52	0.70	0.017
20	0.11	36.46	14.63	51.21	1130	5.11	1.02	0.024
20	0.11	36.62	14.70	51.43	1140	5.13	1.03	0.024
20	0.10	37.87	15.19	53.16	1030	4.49	0.90	0.021
20	0.07	36.18	14.48	50.73	650	2.96	0.59	0.014
20	0.06	38.79	15.52	54.36	580	2.47	0.49	0.012
20	0.09	37.50	15.03	52.62	930	4.09	0.82	0.019
20	0.09	37.99	15.23	53.31	940	4.08	0.82	0.019
20	0.08	37.27	14.93	52.28	800	3.54	0.71	0.017
20	0.12	36.53	14.67	51.32	1240	5.60	1.12	0.027
20	0.11	35.44	14.22	49.76	1070	4.98	1.00	0.024
20	0.08	37.25	14.92	52.25	790	3.50	0.70	0.017
20	0.07	39.33	15.74	55.14	680	2.85	0.57	0.014
20	0.04	38.10	15.23	53.37	380	1.64	0.33	0.008
20	0.07	39.49	15.81	55.37	670	2.80	0.56	0.013
20	0.06	36.78	14.72	51.56	580	2.60	0.52	0.012
20	0.08	38.73	15.52	54.33	810	3.45	0.69	0.016
20	0.00	37.96	15.16	53.12	40	0.17	0.03	0.001
20	0.09	39.55	15.84	55.48	860	3.59	0.72	0.017
20	0.04	39.54	15.81	55.40	430	1.79	0.36	0.009
21	0.03	38.17	15.26	53.45	250	1.08	0.22	0.005
21	0.07	37.62	15.06	52.75	650	2.85	0.57	0.014
21	0.05	39.39	15.76	55.19	470	1.97	0.39	0.009
21	0.02	40.69	16.26	56.96	220	0.89	0.18	0.004
21	0.03	40.90	16.34	57.27	260	1.05	0.21	0.005
21	0.02	41.71	16.66	58.38	150	0.59	0.12	0.003
21	0.01	41.96	16.76	58.74	120	0.47	0.09	0.002
21	0.03	41.97	16.77	58.77	290	1.14	0.23	0.005
21	0.05	40.75	16.30	57.10	520	2.10	0.42	0.010



21	0.09	39.90	15.99	55.98	940	3.88	0.78	0.018
21	0.08	38.48	15.42	53.98	800	3.43	0.69	0.016
21	0.05	38.27	15.31	53.64	500	2.15	0.43	0.010
21	0.06	38.38	15.36	53.80	600	2.58	0.52	0.012
21	0.04	38.05	15.22	53.31	440	1.91	0.38	0.009
21	0.07	38.53	15.43	54.02	700	3.00	0.60	0.014
21	0.06	39.12	15.66	54.84	630	2.66	0.53	0.013
21	0.09	37.67	15.09	52.85	880	3.85	0.77	0.018
21	0.08	40.71	16.30	57.09	750	3.04	0.61	0.014
21	0.11	38.25	15.34	53.70	1090	4.70	0.94	0.022
21	0.09	40.41	16.19	56.68	870	3.55	0.71	0.017
21	0.05	44.67	17.86	62.58	470	1.73	0.35	0.008
21	0.06	40.73	16.30	57.10	600	2.43	0.49	0.012
21	0.06	41.02	16.41	57.49	550	2.21	0.44	0.011
21	0.06	41.54	16.62	58.22	600	2.38	0.48	0.011
21	0.02	41.87	16.73	58.63	240	0.95	0.19	0.005
21	0.08	42.20	16.90	59.17	780	3.05	0.61	0.015
21	0.09	42.40	16.99	59.47	910	3.54	0.71	0.017
21	0.11	41.82	16.77	58.69	1060	4.18	0.84	0.020
21	0.14	42.76	17.16	60.07	1420	5.48	1.10	0.026
21	0.15	39.56	15.89	55.59	1500	6.25	1.25	0.030
21	0.11	37.94	15.22	53.27	1100	4.78	0.96	0.023
21	0.08	38.18	15.30	53.56	790	3.41	0.68	0.016
21	0.11	41.83	16.77	58.71	1140	4.49	0.90	0.021
21	0.14	37.72	15.15	53.01	1400	6.12	1.22	0.029
21	0.13	38.29	15.37	53.79	1320	5.68	1.14	0.027
21	0.08	37.86	15.16	53.10	770	3.35	0.67	0.016
21	0.06	38.01	15.21	53.28	630	2.73	0.55	0.013
21	0.11	36.95	14.82	51.88	1090	4.86	0.97	0.023
21	0.09	37.45	15.01	52.55	880	3.87	0.77	0.018
21	0.10	38.40	15.40	53.90	1030	4.42	0.88	0.021
21	0.07	38.65	15.47	54.18	650	2.77	0.55	0.013
21	0.13	37.51	15.06	52.71	1340	5.89	1.18	0.028
21	0.10	37.22	14.92	52.24	970	4.30	0.86	0.020
21	0.05	36.73	14.70	51.48	520	2.33	0.47	0.011
21	0.10	36.22	14.52	50.84	1000	4.55	0.91	0.022
21	0.07	35.60	14.25	49.92	650	3.01	0.60	0.014
21	0.08	35.69	14.30	50.07	810	3.74	0.75	0.018
21	0.12	37.26	14.96	52.34	1230	5.44	1.09	0.026
21	0.13	35.52	14.26	49.91	1320	6.13	1.23	0.029
21	0.05	40.44	16.17	56.66	480	1.96	0.39	0.009
21	0.06	40.04	16.02	56.12	550	2.26	0.45	0.011
21	0.08	39.14	15.68	54.90	820	3.45	0.69	0.016
21	0.08	38.55	15.44	54.07	760	3.25	0.65	0.015
21	0.06	38.70	15.49	54.25	630	2.68	0.54	0.013
21	0.01	41.28	16.49	57.78	140	0.56	0.11	0.003
21	0.06	42.23	16.90	59.20	640	2.50	0.50	0.012
21	0.02	40.78	16.30	57.10	220	0.89	0.18	0.004
21	0.05	40.20	16.08	56.32	460	1.89	0.38	0.009
21	0.02	40.04	15.99	56.05	170	0.70	0.14	0.003
21	0.05	37.88	15.15	53.08	500	2.18	0.44	0.010
22	0.05	40.69	16.28	57.02	500	2.03	0.41	0.010
22	0.01	39.39	15.73	55.13	60	0.25	0.05	0.001
22	0.01	40.04	15.99	56.04	130	0.54	0.11	0.003
22	0.03	39.43	15.76	55.22	290	1.21	0.24	0.006
22	0.00	39.90	15.93	55.82	20	0.08	0.02	0.000
22	0.02	40.53	16.19	56.75	240	0.98	0.20	0.005
22	0.02	40.04	16.00	56.06	220	0.91	0.18	0.004
22	0.02	40.16	16.05	56.23	200	0.82	0.16	0.004
22	0.00	39.77	15.87	55.64	0	0.00	0.00	0.000
22	0.01	40.00	15.98	55.99	130	0.54	0.11	0.003
22	0.01	39.16	15.64	54.80	110	0.46	0.09	0.002
22	0.02	39.90	15.94	55.85	200	0.83	0.17	0.004
22	0.00	39.68	15.81	55.49	0	0.00	0.00	0.000
22	0.02	39.85	15.92	55.79	200	0.83	0.17	0.004
22	0.03	40.44	16.16	56.63	270	1.10	0.22	0.005

22	0.00	39.90	15.91	55.81	0	0.00	0.00	0.000
22	0.03	41.85	16.72	58.60	260	1.02	0.20	0.005
22	0.03	39.77	15.90	55.70	330	1.37	0.27	0.007
22	0.03	40.22	16.08	56.33	300	1.23	0.25	0.006
22	0.02	40.06	16.01	56.09	230	0.95	0.19	0.005
22	0.02	39.59	15.82	55.43	230	0.96	0.19	0.005
22	0.00	40.12	16.02	56.14	40	0.16	0.03	0.001
22	0.04	40.08	16.03	56.14	390	1.60	0.32	0.008
22	0.04	40.25	16.09	56.38	360	1.47	0.29	0.007
22	0.02	40.50	16.18	56.70	210	0.86	0.17	0.004
22	0.00	40.54	16.18	56.72	0	0.00	0.00	0.000
22	0.01	40.76	16.28	57.06	130	0.53	0.11	0.003
22	0.00	39.86	15.90	55.76	0	0.00	0.00	0.000
22	0.00	40.55	16.19	56.74	30	0.12	0.02	0.001
22	0.01	40.26	16.08	56.35	120	0.49	0.10	0.002
22	0.02	39.96	15.97	55.96	230	0.95	0.19	0.005
22	0.02	40.26	16.09	56.37	200	0.82	0.16	0.004
22	0.03	40.63	16.24	56.91	340	1.38	0.28	0.007
22	0.00	40.82	16.27	57.09	0	0.00	0.00	0.000
22	0.03	40.71	16.27	57.01	300	1.22	0.24	0.006
22	0.01	40.41	16.14	56.56	100	0.41	0.08	0.002
22	0.05	40.64	16.26	56.95	520	2.11	0.42	0.010
22	0.03	40.61	16.23	56.87	280	1.14	0.23	0.005
22	0.01	40.97	16.37	57.35	130	0.52	0.10	0.002
22	0.03	40.83	16.32	57.18	270	1.09	0.22	0.005
23	0.02	39.75	15.88	55.65	220	0.91	0.18	0.004
23	0.00	40.26	16.07	56.34	10	0.04	0.01	0.000
23	0.00	39.91	15.92	55.83	0	0.00	0.00	0.000
23	0.02	40.07	16.01	56.09	170	0.70	0.14	0.003
23	0.03	39.76	15.89	55.67	250	1.04	0.21	0.005
23	0.04	39.70	15.88	55.62	430	1.79	0.36	0.009
23	0.03	39.96	15.97	55.96	250	1.03	0.21	0.005
23	0.03	40.16	16.06	56.25	340	1.40	0.28	0.007
23	0.03	40.39	16.14	56.56	320	1.31	0.26	0.006
23	0.00	40.23	16.06	56.29	0	0.00	0.00	0.000
24	0.02	36.74	14.68	51.43	170	0.76	0.15	0.004
24	0.02	36.53	14.60	51.15	190	0.86	0.17	0.004
24	0.05	37.49	15.00	52.54	480	2.11	0.42	0.010
24	0.04	38.57	15.43	54.04	440	1.88	0.38	0.009
24	0.05	37.47	14.99	52.50	500	2.20	0.44	0.010
24	0.01	39.85	15.92	55.78	130	0.54	0.11	0.003
24	0.03	37.89	15.15	53.07	320	1.39	0.28	0.007
24	0.04	36.41	14.56	51.00	400	1.81	0.36	0.009
24	0.00	37.92	15.14	53.05	0	0.00	0.00	0.000
24	0.00	37.00	14.76	51.76	0	0.00	0.00	0.000
24	0.04	37.81	15.12	52.97	430	1.88	0.38	0.009
24	0.00	37.28	14.87	52.15	0	0.00	0.00	0.000
24	0.00	37.80	15.09	52.89	0	0.00	0.00	0.000
24	0.02	38.18	15.25	53.45	160	0.69	0.14	0.003
24	0.02	38.25	15.28	53.55	190	0.82	0.16	0.004
24	0.00	38.27	15.26	53.53	0	0.00	0.00	0.000
24	0.01	37.16	14.84	52.01	100	0.44	0.09	0.002
24	0.03	37.67	15.06	52.76	290	1.27	0.25	0.006
24	0.00	36.03	14.38	50.40	0	0.00	0.00	0.000
24	0.01	36.78	14.69	51.49	130	0.58	0.12	0.003
24	0.02	37.07	14.81	51.90	190	0.85	0.17	0.004
24	0.02	37.70	15.07	52.79	220	0.96	0.19	0.005
24	0.02	38.52	15.39	53.93	220	0.94	0.19	0.004
24	0.06	40.12	16.06	56.24	580	2.38	0.48	0.011
24	0.02	38.01	15.19	53.21	190	0.82	0.16	0.004
24	0.01	39.08	15.60	54.69	60	0.25	0.05	0.001
25	0.04	39.40	15.75	55.19	390	1.63	0.33	0.008
25	0.01	39.54	15.79	55.34	130	0.54	0.11	0.003
25	0.02	40.12	16.02	56.15	150	0.62	0.12	0.003
25	0.00	39.86	15.90	55.77	0	0.00	0.00	0.000
25	0.03	40.05	16.01	56.08	280	1.15	0.23	0.005

25	0.02	40.58	16.21	56.81	190	0.77	0.15	0.004
25	0.02	39.78	15.90	55.70	240	0.99	0.20	0.005
25	0.01	40.18	16.05	56.24	80	0.33	0.07	0.002
25	0.00	40.61	16.21	56.82	0	0.00	0.00	0.000
25	0.03	39.66	15.85	55.54	250	1.04	0.21	0.005
25	0.00	39.81	15.89	55.70	0	0.00	0.00	0.000
25	0.01	40.45	16.16	56.62	120	0.49	0.10	0.002
25	0.03	39.60	15.83	55.46	340	1.42	0.28	0.007
25	0.00	40.18	16.02	56.20	0	0.00	0.00	0.000
25	0.01	40.11	16.02	56.14	120	0.49	0.10	0.002
25	0.00	40.21	16.05	56.27	0	0.00	0.00	0.000
25	0.00	39.68	15.82	55.50	0	0.00	0.00	0.000
25	0.03	39.89	15.94	55.86	260	1.07	0.21	0.005
25	0.04	39.78	15.91	55.72	380	1.58	0.32	0.008
25	0.00	40.44	16.14	56.59	0	0.00	0.00	0.000
25	0.02	40.18	16.05	56.26	220	0.90	0.18	0.004
25	0.00	41.09	16.37	57.47	0	0.00	0.00	0.000
25	0.00	40.47	16.14	56.60	0	0.00	0.00	0.000
25	0.00	40.31	16.09	56.40	0	0.00	0.00	0.000
25	0.05	40.51	16.20	56.75	460	1.87	0.37	0.009
25	0.00	40.27	16.07	56.34	0	0.00	0.00	0.000
25	0.00	40.51	16.17	56.68	0	0.00	0.00	0.000
25	0.03	40.74	16.28	57.05	270	1.09	0.22	0.005
25	0.00	40.42	16.13	56.54	0	0.00	0.00	0.000
25	0.00	38.17	15.23	53.40	0	0.00	0.00	0.000
25	0.00	40.38	16.11	56.49	0	0.00	0.00	0.000
25	0.00	40.11	16.00	56.11	0	0.00	0.00	0.000
25	0.03	40.28	16.10	56.41	250	1.02	0.20	0.005
25	0.01	40.46	16.16	56.63	120	0.49	0.10	0.002
25	0.03	39.95	15.97	55.94	300	1.24	0.25	0.006
25	0.00	40.35	16.10	56.45	0	0.00	0.00	0.000
25	0.00	38.77	15.48	54.25	20	0.09	0.02	0.000
25	0.00	39.47	15.76	55.22	30	0.13	0.03	0.001
25	0.00	38.29	15.28	53.58	0	0.00	0.00	0.000
25	0.00	40.34	16.11	56.45	40	0.16	0.03	0.001
25	0.00	39.92	15.93	55.85	0	0.00	0.00	0.000
25	0.00	40.20	16.04	56.25	0	0.00	0.00	0.000
25	0.02	39.70	15.86	55.57	180	0.75	0.15	0.004
25	0.01	40.29	16.09	56.40	140	0.57	0.11	0.003
25	0.01	39.11	15.62	54.74	100	0.42	0.08	0.002
25	0.02	39.85	15.92	55.78	150	0.62	0.12	0.003
25	0.00	39.93	15.93	55.86	0	0.00	0.00	0.000
25	0.00	40.52	16.15	56.67	0	0.00	0.00	0.000
25	0.00	40.22	16.04	56.26	0	0.00	0.00	0.000
25	0.03	39.89	15.94	55.86	310	1.28	0.26	0.006
25	0.01	39.85	15.91	55.77	90	0.37	0.07	0.002
25	0.00	39.52	15.76	55.28	0	0.00	0.00	0.000
25	0.00	40.58	16.20	56.78	30	0.12	0.02	0.001
25	0.04	39.89	15.95	55.87	370	1.53	0.31	0.007
25	0.01	40.32	16.11	56.44	130	0.53	0.11	0.003
25	0.00	39.29	15.68	54.96	0	0.00	0.00	0.000
25	0.00	39.24	15.67	54.91	0	0.00	0.00	0.000
25	0.04	38.13	15.25	53.41	360	1.56	0.31	0.007
26	0.03	34.96	13.98	48.98	330	1.56	0.31	0.007
26	0.04	27.15	10.86	38.05	360	2.19	0.44	0.010
26	0.00	38.26	15.27	53.53	0	0.00	0.00	0.000
26	0.01	39.82	15.90	55.73	50	0.21	0.04	0.001
26	0.02	39.82	15.91	55.75	180	0.75	0.15	0.004
26	0.02	39.33	15.71	55.06	230	0.96	0.19	0.005
26	0.03	39.44	15.76	55.23	290	1.21	0.24	0.006
26	0.00	39.72	15.84	55.56	0	0.00	0.00	0.000
26	0.00	39.76	15.87	55.63	0	0.00	0.00	0.000
26	0.03	40.20	16.07	56.29	260	1.07	0.21	0.005
26	0.02	39.93	15.96	55.91	240	0.99	0.20	0.005
26	0.03	39.91	15.95	55.88	260	1.07	0.21	0.005
26	0.03	40.06	16.01	56.10	300	1.23	0.25	0.006

26	0.01	40.00	15.98	55.99	130	0.54	0.11	0.003
26	0.00	39.94	15.94	55.88	0	0.00	0.00	0.000
26	0.03	39.56	15.81	55.40	260	1.08	0.22	0.005
26	0.03	41.18	16.46	57.68	300	1.20	0.24	0.006
26	0.03	40.10	16.03	56.16	310	1.27	0.25	0.006
26	0.04	39.86	15.94	55.83	370	1.53	0.31	0.007
26	0.04	40.85	16.34	57.23	440	1.78	0.36	0.008
26	0.02	39.83	15.91	55.76	200	0.83	0.17	0.004
26	0.05	39.90	15.96	55.92	510	2.11	0.42	0.010
26	0.02	39.73	15.87	55.62	160	0.66	0.13	0.003
26	0.01	42.17	16.84	59.03	130	0.51	0.10	0.002
26	0.00	39.96	15.94	55.89	0	0.00	0.00	0.000
26	0.02	40.33	16.11	56.47	230	0.94	0.19	0.004
26	0.05	39.92	15.97	55.94	520	2.15	0.43	0.010
26	0.04	40.16	16.05	56.24	350	1.44	0.29	0.007
26	0.03	39.90	15.95	55.88	300	1.24	0.25	0.006
26	0.06	39.75	15.91	55.72	620	2.57	0.51	0.012
26	0.03	39.90	15.95	55.89	340	1.41	0.28	0.007
26	0.02	36.58	14.61	51.21	200	0.90	0.18	0.004
26	0.00	38.95	15.55	54.50	0	0.00	0.00	0.000
26	0.06	41.25	16.51	57.82	620	2.48	0.50	0.012
26	0.00	39.23	15.66	54.89	0	0.00	0.00	0.000
26	0.00	38.94	15.54	54.48	0	0.00	0.00	0.000
26	0.03	39.35	15.73	55.11	320	1.34	0.27	0.006
26	0.00	40.37	16.10	56.48	0	0.00	0.00	0.000
26	0.00	39.30	15.69	54.99	0	0.00	0.00	0.000
26	0.00	39.18	15.63	54.81	0	0.00	0.00	0.000
26	0.05	39.81	15.92	55.78	460	1.91	0.38	0.009
26	0.00	39.23	15.66	54.88	0	0.00	0.00	0.000
27	0.00	37.08	14.80	51.88	0	0.00	0.00	0.000
27	0.01	40.08	16.01	56.09	70	0.29	0.06	0.001
27	0.03	39.81	15.91	55.75	320	1.33	0.27	0.006
27	0.07	39.74	15.91	55.72	670	2.78	0.56	0.013
27	0.00	39.54	15.78	55.32	0	0.00	0.00	0.000
27	0.02	39.24	15.68	54.93	180	0.76	0.15	0.004
27	0.03	39.36	15.73	55.12	280	1.17	0.23	0.006
27	0.04	40.35	16.13	56.52	350	1.43	0.29	0.007
27	0.04	39.57	15.83	55.44	430	1.79	0.36	0.009
27	0.05	39.82	15.93	55.81	520	2.15	0.43	0.010
27	0.06	39.78	15.92	55.75	580	2.40	0.48	0.011
27	0.06	40.08	16.04	56.18	640	2.63	0.53	0.013
27	0.04	39.83	15.92	55.79	380	1.57	0.31	0.007
27	0.07	39.75	15.92	55.74	730	3.03	0.61	0.014
27	0.07	41.29	16.53	57.88	710	2.84	0.57	0.014
27	0.01	39.86	15.92	55.79	80	0.33	0.07	0.002
27	0.03	39.84	15.92	55.79	290	1.20	0.24	0.006
27	0.03	40.07	16.02	56.12	320	1.32	0.26	0.006
27	0.00	40.14	16.02	56.15	0	0.00	0.00	0.000
27	0.04	40.04	16.01	56.08	360	1.48	0.30	0.007
27	0.06	39.43	15.78	55.27	630	2.63	0.53	0.013
27	0.04	40.07	16.02	56.13	440	1.81	0.36	0.009
27	0.02	40.94	16.36	57.31	160	0.64	0.13	0.003
27	0.06	39.86	15.96	55.88	640	2.65	0.53	0.013
27	0.05	39.49	15.80	55.34	520	2.17	0.43	0.010
27	0.05	40.18	16.08	56.31	540	2.22	0.44	0.011
27	0.04	41.10	16.44	57.58	420	1.68	0.34	0.008
27	0.07	38.83	15.54	54.44	680	2.89	0.58	0.014
27	0.01	40.59	16.21	56.82	120	0.49	0.10	0.002
27	0.05	39.16	15.67	54.88	480	2.02	0.40	0.010
27	0.03	39.60	15.83	55.46	250	1.04	0.21	0.005
27	0.08	39.80	15.94	55.82	760	3.15	0.63	0.015
27	0.06	39.52	15.82	55.40	590	2.46	0.49	0.012
27	0.06	39.74	15.91	55.71	620	2.57	0.51	0.012
27	0.02	39.66	15.84	55.52	170	0.71	0.14	0.003
27	0.08	39.61	15.86	55.55	760	3.16	0.63	0.015
27	0.07	40.73	16.30	57.10	670	2.71	0.54	0.013

27	0.05	39.59	15.84	55.47	480	2.00	0.40	0.010
27	0.04	40.24	16.09	56.38	420	1.72	0.34	0.008
27	0.07	40.05	16.03	56.15	670	2.76	0.55	0.013
27	0.07	39.47	15.80	55.34	670	2.80	0.56	0.013
27	0.00	39.51	15.77	55.29	30	0.13	0.03	0.001
27	0.03	39.81	15.91	55.76	300	1.24	0.25	0.006
27	0.08	39.84	15.96	55.87	800	3.31	0.66	0.016
27	0.00	40.40	16.12	56.53	0	0.00	0.00	0.000
27	0.00	39.67	15.84	55.51	30	0.12	0.02	0.001
27	0.09	40.14	16.08	56.31	860	3.53	0.71	0.017
27	0.07	39.91	15.98	55.96	690	2.85	0.57	0.014
27	0.03	39.97	15.98	55.98	280	1.16	0.23	0.006
27	0.04	40.30	16.11	56.45	380	1.55	0.31	0.007
27	0.07	40.33	16.15	56.55	740	3.03	0.61	0.014
27	0.08	39.55	15.84	55.48	830	3.46	0.69	0.016
27	0.06	41.01	16.41	57.49	610	2.45	0.49	0.012
27	0.06	39.81	15.94	55.81	640	2.65	0.53	0.013
27	0.03	40.32	16.11	56.46	270	1.10	0.22	0.005
27	0.05	39.98	15.99	56.01	480	1.98	0.40	0.009
27	0.05	39.65	15.86	55.56	510	2.12	0.42	0.010
27	0.05	40.00	16.01	56.06	540	2.23	0.45	0.011
27	0.04	39.82	15.92	55.77	370	1.53	0.31	0.007
27	0.03	40.34	16.13	56.50	340	1.39	0.28	0.007
27	0.02	40.03	15.99	56.04	180	0.74	0.15	0.004
27	0.06	40.47	16.19	56.72	580	2.36	0.47	0.011
27	0.04	40.13	16.04	56.21	400	1.64	0.33	0.008
27	0.05	39.84	15.93	55.82	460	1.90	0.38	0.009
27	0.02	40.58	16.21	56.80	170	0.69	0.14	0.003
27	0.06	39.22	15.69	54.97	560	2.35	0.47	0.011
27	0.00	39.38	15.72	55.10	0	0.00	0.00	0.000
27	0.02	39.05	15.60	54.66	150	0.63	0.13	0.003
27	0.06	40.38	16.16	56.61	630	2.57	0.51	0.012
27	0.05	39.49	15.80	55.34	480	2.00	0.40	0.010
27	0.04	40.36	16.14	56.53	350	1.43	0.29	0.007
27	0.02	39.57	15.81	55.39	170	0.71	0.14	0.003
27	0.04	39.41	15.76	55.20	390	1.63	0.33	0.008
27	0.02	39.99	15.98	56.00	240	0.99	0.20	0.005
27	0.03	40.11	16.03	56.17	290	1.19	0.24	0.006
27	0.01	40.80	16.30	57.11	140	0.57	0.11	0.003
27	0.03	39.66	15.85	55.54	310	1.29	0.26	0.006
27	0.09	40.33	16.16	56.57	850	3.48	0.70	0.017
27	0.08	39.60	15.86	55.54	840	3.50	0.70	0.017
28	0.65	38.94	15.97	55.56	6480	27.44	5.49	0.131
28	0.54	38.57	15.75	54.87	5390	23.04	4.61	0.110
28	0.55	39.33	16.06	55.93	5450	22.85	4.57	0.109
28	0.46	38.47	15.66	54.60	4620	19.80	3.96	0.094
28	0.36	39.02	15.81	55.19	3590	15.17	3.03	0.072
28	0.34	38.82	15.72	54.87	3370	14.32	2.86	0.068
28	0.31	39.26	15.88	55.45	3140	13.19	2.64	0.063
28	0.37	38.87	15.76	55.00	3710	15.74	3.15	0.075
28	0.32	38.74	15.67	54.72	3150	13.41	2.68	0.064
28	0.37	38.90	15.77	55.03	3650	15.47	3.09	0.074
28	0.27	39.06	15.77	55.09	2670	11.27	2.25	0.054
28	0.31	39.38	15.92	55.61	3060	12.81	2.56	0.061
28	0.47	39.22	15.97	55.66	4680	19.68	3.94	0.094
28	0.51	39.02	15.91	55.43	5050	21.34	4.27	0.102
28	0.42	39.46	16.03	55.91	4210	17.59	3.52	0.084
28	0.46	38.97	15.86	55.28	4550	19.25	3.85	0.092
28	0.36	38.85	15.75	54.96	3610	15.32	3.06	0.073
28	0.36	38.45	15.58	54.39	3550	15.22	3.04	0.072
28	0.32	39.61	16.02	55.95	3160	13.15	2.63	0.063
28	0.33	39.90	16.15	56.38	3340	13.80	2.76	0.066
28	0.32	39.50	15.98	55.79	3150	13.15	2.63	0.063
28	0.32	39.12	15.83	55.26	3150	13.28	2.66	0.063
28	0.41	39.84	16.18	56.43	4100	16.97	3.39	0.081
28	0.45	39.07	15.89	55.41	4520	19.08	3.82	0.091

28	0.32	39.86	16.13	56.31	3240	13.40	2.68	0.064
28	0.20	39.55	15.92	55.67	1980	8.25	1.65	0.039
28	0.24	39.41	15.89	55.54	2350	9.83	1.97	0.047
28	0.28	39.34	15.89	55.51	2790	11.69	2.34	0.056
28	0.34	39.28	15.90	55.52	3350	14.06	2.81	0.067
28	0.43	39.42	16.02	55.87	4270	17.86	3.57	0.085
28	0.51	38.85	15.84	55.20	5070	21.52	4.30	0.102
28	0.70	38.01	15.64	54.36	7030	30.49	6.10	0.145
29	0.87	39.31	16.27	56.45	8720	36.58	7.32	0.174
29	0.81	38.82	16.03	55.66	8050	34.19	6.84	0.163
29	0.51	39.15	15.96	55.62	5060	21.31	4.26	0.101
29	0.47	39.28	15.99	55.74	4680	19.65	3.93	0.094
29	0.26	39.54	15.96	55.76	2610	10.88	2.18	0.052
29	0.14	39.53	15.87	55.54	1360	5.67	1.13	0.027
29	0.11	39.54	15.86	55.51	1110	4.63	0.93	0.022
29	0.13	38.81	15.58	54.51	1290	5.48	1.10	0.026
29	0.10	39.19	15.71	55.01	1020	4.29	0.86	0.020
29	0.11	39.33	15.77	55.21	1070	4.49	0.90	0.021
29	0.13	39.40	15.81	55.34	1300	5.44	1.09	0.026
29	0.09	39.28	15.74	55.11	890	3.74	0.75	0.018
29	0.07	39.19	15.69	54.95	690	2.90	0.58	0.014
29	0.09	39.27	15.74	55.10	940	3.95	0.79	0.019
29	0.07	39.29	15.73	55.09	680	2.85	0.57	0.014
29	0.06	39.26	15.71	55.03	610	2.56	0.51	0.012
29	0.09	39.60	15.87	55.56	900	3.75	0.75	0.018
29	0.06	40.00	16.00	56.06	570	2.35	0.47	0.011
29	0.08	39.41	15.79	55.28	840	3.51	0.70	0.017
29	0.05	39.37	15.75	55.17	500	2.09	0.42	0.010
29	0.13	39.23	15.75	55.11	1300	5.46	1.09	0.026
29	0.19	39.29	15.81	55.28	1850	7.77	1.55	0.037
29	0.09	39.16	15.69	54.95	920	3.87	0.77	0.018
29	0.12	39.29	15.76	55.17	1240	5.20	1.04	0.025
29	0.12	39.44	15.83	55.39	1240	5.18	1.04	0.025
29	0.09	39.96	16.01	56.07	910	3.76	0.75	0.018
29	0.13	40.12	16.10	56.34	1280	5.26	1.05	0.025
29	0.06	38.95	15.59	54.60	600	2.54	0.51	0.012
29	0.12	39.49	15.84	55.45	1200	5.01	1.00	0.024
29	0.11	39.35	15.78	55.24	1100	4.61	0.92	0.022
29	0.07	39.17	15.68	54.92	700	2.95	0.59	0.014
29	0.06	39.25	15.71	55.01	560	2.35	0.47	0.011
29	0.12	39.28	15.76	55.16	1200	5.04	1.01	0.024
29	0.00	39.13	15.50	54.63	0	0.00	0.00	0.000
29	0.10	39.49	15.83	55.41	950	3.97	0.79	0.019
29	0.10	39.60	15.87	55.57	950	3.96	0.79	0.019
29	0.06	39.25	15.71	55.02	570	2.39	0.48	0.011
29	0.05	39.31	15.72	55.08	470	1.97	0.39	0.009
29	0.05	39.24	15.70	54.98	460	1.93	0.39	0.009
29	0.10	39.78	15.94	55.81	950	3.94	0.79	0.019
29	0.08	39.09	15.66	54.83	790	3.33	0.67	0.016
29	0.10	39.99	16.03	56.11	980	4.04	0.81	0.019
29	0.15	39.52	15.88	55.54	1490	6.22	1.24	0.030
29	0.18	39.08	15.72	54.97	1770	7.47	1.49	0.036
29	0.37	38.97	15.80	55.13	3660	15.49	3.10	0.074
29	0.48	39.42	16.05	55.94	4750	19.87	3.97	0.095
29	0.40	40.07	16.26	56.73	3990	16.42	3.28	0.078
29	0.51	39.59	16.14	56.24	5100	21.24	4.25	0.101
29	0.51	39.84	16.24	56.59	5070	20.98	4.20	0.100
29	0.52	39.12	15.96	55.59	5160	21.75	4.35	0.104
29	0.71	39.26	16.14	56.10	7050	29.61	5.92	0.141
29	0.72	38.56	15.87	55.15	7240	30.96	6.19	0.147
29	1.02	38.93	16.21	56.17	10230	43.33	8.67	0.206
29	0.28	36.75	14.85	51.87	2770	12.43	2.49	0.059
29	0.32	39.03	15.79	55.14	3160	13.35	2.67	0.064
29	0.18	39.68	15.96	55.82	1820	7.56	1.51	0.036
29	0.18	39.68	15.96	55.82	1840	7.65	1.53	0.036
29	0.21	39.99	16.10	56.30	2050	8.45	1.69	0.040

29	0.18	40.12	16.13	56.43	1770	7.28	1.46	0.035
29	0.16	39.94	16.05	56.14	1570	6.48	1.30	0.031
29	0.14	39.76	15.97	55.87	1430	5.93	1.19	0.028
29	0.16	39.21	15.76	55.12	1600	6.73	1.35	0.032
29	0.13	39.83	15.99	55.95	1310	5.42	1.08	0.026
29	0.16	39.90	16.04	56.10	1620	6.69	1.34	0.032
29	0.19	40.80	16.41	57.40	1890	7.64	1.53	0.036
29	0.14	40.47	16.24	56.85	1350	5.50	1.10	0.026
29	0.12	39.69	15.92	55.72	1170	4.86	0.97	0.023
29	0.14	40.04	16.08	56.25	1390	5.72	1.14	0.027
29	0.16	39.71	15.96	55.82	1560	6.48	1.30	0.031
29	0.10	39.82	15.96	55.87	960	3.98	0.80	0.019
29	0.14	39.64	15.92	55.71	1430	5.95	1.19	0.028
29	0.14	40.22	16.15	56.51	1360	5.58	1.12	0.027
29	0.12	40.29	16.16	56.58	1210	4.95	0.99	0.024
29	0.14	40.33	16.19	56.65	1350	5.52	1.10	0.026
29	0.15	39.96	16.05	56.15	1460	6.03	1.21	0.029
29	0.19	40.21	16.17	56.57	1870	7.67	1.53	0.037
29	0.10	40.20	16.11	56.42	990	4.06	0.81	0.019
29	0.17	39.81	16.01	55.99	1710	7.08	1.42	0.034
29	0.25	40.29	16.25	56.79	2500	10.23	2.05	0.049
29	0.24	41.56	16.75	58.54	2400	9.52	1.90	0.045
29	0.23	39.63	15.97	55.82	2270	9.45	1.89	0.045
29	0.38	39.90	16.18	56.46	3760	15.54	3.11	0.074
29	0.57	37.98	15.54	54.08	5680	24.66	4.93	0.117
29	0.30	39.05	15.79	55.14	3020	12.75	2.55	0.061
29	0.13	39.26	15.76	55.14	1290	5.42	1.08	0.026
29	0.15	39.22	15.75	55.12	1450	6.10	1.22	0.029
29	0.17	40.81	16.40	57.38	1670	6.75	1.35	0.032
29	0.09	39.09	15.66	54.84	890	3.75	0.75	0.018
29	0.13	39.36	15.80	55.29	1320	5.53	1.11	0.026
29	0.16	39.75	15.98	55.89	1620	6.72	1.34	0.032
30	0.13	39.91	16.02	56.05	1270	5.25	1.05	0.025
31	0.13	39.76	15.95	55.84	1250	5.18	1.04	0.025
32	0.11	40.85	16.38	57.35	1140	4.60	0.92	0.022
33	0.12	38.96	15.63	54.70	1170	4.95	0.99	0.024
34	0.12	39.08	15.68	54.88	1200	5.06	1.01	0.024
35	0.12	40.81	16.37	57.30	1170	4.73	0.95	0.023
36	0.04	40.07	16.02	56.13	440	1.81	0.36	0.009
37	0.08	40.25	16.12	56.45	830	3.40	0.68	0.016
38	0.18	38.38	15.44	53.99	1750	7.52	1.50	0.036
39	0.09	41.14	16.48	57.71	860	3.45	0.69	0.016

**Expérience 14**

**T = 16,2 ± 0,7 °C**

**pH = 7,70 ± 0,24**

**Mg/Ca (solution) = 0,204 mol/mol ; Non injecté**

**Temps = 402,25 heures**

**poids précipité : 81 mg ; calcite**

**$\Delta^{26}\text{Mg} = -2,26 \pm 0,04 \text{ ‰}$**

Grains	Mg	Ca	O	Total	Mg	Mg/Ca	erreur	D <sub>Mg</sub>
	Poids %				ppm	mmol/mol		
1	0.06	37.84	15.15	53.05	630	2.75	0.55	0.014
2	0.13	38.34	15.39	53.86	1270	5.46	1.09	0.027
3	0.13	38.60	15.49	54.22	1270	5.43	1.09	0.027
4	0.08	38.70	15.50	54.27	780	3.32	0.66	0.017
5	0.15	38.26	15.37	53.78	1500	6.46	1.29	0.032
6	0.10	38.71	15.52	54.34	1040	4.43	0.89	0.022
7	0.05	37.86	15.14	53.05	490	2.13	0.43	0.011
8	0.09	37.67	15.10	52.85	870	3.81	0.76	0.019
9	0.16	37.67	15.14	52.98	1590	6.96	1.39	0.035
10	0.08	38.77	15.53	54.38	780	3.32	0.66	0.017
11	0.10	38.35	15.37	53.82	990	4.26	0.85	0.021
12	0.15	38.50	15.47	54.12	1500	6.42	1.28	0.032
13	0.01	38.26	15.28	53.55	110	0.47	0.09	0.002
14	0.07	38.87	15.56	54.50	680	2.88	0.58	0.014
15	0.10	38.40	15.40	53.90	990	4.25	0.85	0.021
16	0.12	38.33	15.38	53.82	1160	4.99	1.00	0.025
17	0.13	37.86	15.20	53.20	1310	5.71	1.14	0.029
18	0.15	38.58	15.50	54.24	1540	6.58	1.32	0.033
19	0.09	38.57	15.45	54.10	850	3.63	0.73	0.018
20	0.14	38.27	15.37	53.78	1400	6.03	1.21	0.030
21	0.12	37.84	15.18	53.15	1190	5.19	1.04	0.026
22	0.11	38.11	15.29	53.51	1120	4.85	0.97	0.024
23	0.06	38.05	15.23	53.33	590	2.56	0.51	0.013
24	0.15	38.28	15.38	53.81	1480	6.37	1.27	0.032
25	0.10	38.39	15.39	53.89	1040	4.47	0.89	0.022
26	0.11	37.74	15.14	53.00	1140	4.98	1.00	0.025
27	0.17	38.35	15.42	53.93	1650	7.09	1.42	0.035
28	0.18	38.95	15.67	54.80	1820	7.71	1.54	0.039
29	0.13	37.81	15.18	53.12	1330	5.80	1.16	0.029
30	0.07	38.03	15.23	53.33	700	3.03	0.61	0.015
31	0.16	38.31	15.40	53.87	1610	6.93	1.39	0.035
32	0.13	37.93	15.22	53.28	1270	5.52	1.10	0.028
33	0.13	37.91	15.22	53.26	1330	5.79	1.16	0.029
34	0.20	38.49	15.50	54.19	1990	8.52	1.70	0.043
35	0.14	38.12	15.31	53.56	1400	6.06	1.21	0.030
36	0.09	37.62	15.08	52.79	930	4.08	0.82	0.020
37	0.18	38.25	15.38	53.80	1760	7.59	1.52	0.038
38	0.10	38.20	15.32	53.62	1040	4.49	0.90	0.022
39	0.16	38.19	15.35	53.70	1590	6.87	1.37	0.034
40	0.18	37.82	15.22	53.22	1840	8.02	1.60	0.040
41	0.11	38.21	15.33	53.65	1140	4.92	0.98	0.025
42	0.14	38.15	15.32	53.62	1420	6.14	1.23	0.031
43	0.11	38.11	15.29	53.52	1140	4.93	0.99	0.025
44	0.14	37.52	15.07	52.72	1350	5.93	1.19	0.030
45	0.12	38.49	15.44	54.04	1160	4.97	0.99	0.025
46	0.02	39.00	15.58	54.59	150	0.63	0.13	0.003
47	0.06	37.82	15.14	53.02	590	2.57	0.51	0.013
48	0.10	38.19	15.31	53.61	1040	4.49	0.90	0.022
49	0.11	37.39	14.99	52.49	1060	4.68	0.94	0.023
50	0.12	38.05	15.27	53.45	1230	5.33	1.07	0.027
51	0.10	38.08	15.27	53.45	990	4.29	0.86	0.021
52	0.12	37.40	15.01	52.53	1230	5.42	1.08	0.027
53	0.08	38.46	15.40	53.94	760	3.26	0.65	0.016
54	0.02	38.47	15.37	53.87	210	0.90	0.18	0.005
55	0.12	37.79	15.16	53.07	1210	5.28	1.06	0.026
56	0.14	38.32	15.39	53.86	1420	6.11	1.22	0.031



57	0.11	38.06	15.26	53.43	1060	4.59	0.92	0.023
58	0.09	38.60	15.47	54.16	910	3.89	0.78	0.019
59	0.08	38.45	15.40	53.94	830	3.56	0.71	0.018
60	0.02	39.10	15.62	54.74	170	0.72	0.14	0.004
61	0.06	39.01	15.61	54.67	550	2.32	0.46	0.012
62	0.17	36.82	14.81	51.79	1690	7.57	1.51	0.038
63	0.12	38.33	15.38	53.83	1230	5.29	1.06	0.026
64	0.16	37.54	15.09	52.79	1610	7.07	1.41	0.035
65	0.14	38.44	15.44	54.02	1420	6.09	1.22	0.030
66	0.10	38.20	15.32	53.62	1040	4.49	0.90	0.022
67	0.13	37.83	15.19	53.14	1290	5.62	1.12	0.028
68	0.19	38.39	15.45	54.03	1920	8.25	1.65	0.041
69	0.12	38.28	15.36	53.77	1230	5.30	1.06	0.026
70	0.09	38.33	15.36	53.77	890	3.83	0.77	0.019
71	0.09	38.20	15.31	53.59	870	3.76	0.75	0.019
72	0.07	38.03	15.23	53.32	700	3.04	0.61	0.015
73	0.04	37.44	14.97	52.45	440	1.94	0.39	0.010
74	0.05	37.82	15.13	53.00	530	2.31	0.46	0.012
75	0.06	38.47	15.40	53.93	630	2.70	0.54	0.014
76	0.07	38.35	15.36	53.78	700	3.01	0.60	0.015
77	0.17	37.70	15.16	53.02	1650	7.22	1.44	0.036
78	0.16	38.01	15.28	53.44	1610	6.99	1.40	0.035
79	0.18	37.65	15.15	52.99	1840	8.06	1.61	0.040
80	0.23	38.64	15.58	54.45	2310	9.86	1.97	0.049
81	0.13	38.44	15.43	53.99	1250	5.36	1.07	0.027
82	0.09	38.39	15.38	53.87	890	3.82	0.76	0.019
83	0.10	38.12	15.28	53.50	970	4.20	0.84	0.021
84	0.15	38.70	15.55	54.40	1500	6.39	1.28	0.032
85	0.14	38.29	15.38	53.80	1380	5.94	1.19	0.030
86	0.11	38.26	15.35	53.72	1100	4.74	0.95	0.024
87	0.12	38.45	15.42	53.99	1160	4.98	1.00	0.025
88	0.13	37.93	15.23	53.28	1270	5.52	1.10	0.028
89	0.14	38.04	15.28	53.45	1420	6.16	1.23	0.031
90	0.15	38.29	15.38	53.81	1460	6.29	1.26	0.031
91	0.16	38.77	15.58	54.51	1630	6.93	1.39	0.035
92	0.10	37.98	15.22	53.30	990	4.30	0.86	0.021
93	0.09	38.26	15.34	53.69	930	4.01	0.80	0.020
94	0.12	37.77	15.15	53.04	1160	5.06	1.01	0.025
95	0.21	38.31	15.43	53.94	2070	8.91	1.78	0.045
96	0.17	37.58	15.11	52.86	1670	7.33	1.47	0.037
97	0.12	37.24	14.95	52.31	1190	5.27	1.05	0.026
98	0.09	38.01	15.23	53.32	870	3.77	0.75	0.019
99	0.20	38.20	15.38	53.78	1970	8.50	1.70	0.043
100	0.17	37.94	15.26	53.37	1710	7.43	1.49	0.037
101	0.20	38.97	15.69	54.85	1950	8.25	1.65	0.041
102	0.14	38.63	15.51	54.28	1350	5.76	1.15	0.029
103	0.13	39.09	15.69	54.91	1290	5.44	1.09	0.027
104	0.14	38.46	15.44	54.04	1400	6.00	1.20	0.030
105	0.12	38.28	15.36	53.76	1180	5.08	1.02	0.025
106	0.09	38.14	15.28	53.51	870	3.76	0.75	0.019
107	0.07	38.14	15.27	53.47	680	2.94	0.59	0.015
108	0.11	38.82	15.57	54.49	1060	4.50	0.90	0.023
109	0.11	38.32	15.37	53.79	1060	4.56	0.91	0.023
110	0.15	38.48	15.46	54.09	1460	6.26	1.25	0.031
111	0.12	38.61	15.49	54.23	1230	5.25	1.05	0.026
112	0.15	38.65	15.53	54.33	1540	6.57	1.31	0.033
113	0.08	38.47	15.41	53.96	780	3.34	0.67	0.017
114	0.09	37.84	15.17	53.10	910	3.97	0.79	0.020
115	0.15	38.24	15.36	53.75	1500	6.47	1.29	0.032
116	0.06	38.37	15.36	53.78	610	2.62	0.52	0.013
117	0.15	37.60	15.11	52.86	1520	6.67	1.33	0.033
118	0.11	38.45	15.42	53.97	1060	4.55	0.91	0.023
119	0.16	38.08	15.31	53.55	1630	7.06	1.41	0.035
120	0.12	38.18	15.32	53.61	1160	5.01	1.00	0.025
121	0.17	38.12	15.33	53.63	1730	7.48	1.50	0.037
122	0.15	38.65	15.53	54.33	1540	6.57	1.31	0.033

123	0.13	38.17	15.32	53.63	1330	5.75	1.15	0.029
124	0.04	37.81	15.12	52.97	380	1.66	0.33	0.008
125	0.12	38.06	15.27	53.46	1230	5.33	1.07	0.027
126	0.12	38.48	15.44	54.04	1210	5.19	1.04	0.026
127	0.15	38.33	15.40	53.87	1460	6.28	1.26	0.031
128	0.20	37.87	15.25	53.31	1970	8.58	1.72	0.043
129	0.19	38.44	15.47	54.10	1900	8.15	1.63	0.041
130	0.12	37.76	15.15	53.03	1230	5.37	1.07	0.027
131	0.16	38.34	15.41	53.91	1610	6.92	1.38	0.035
132	0.10	37.98	15.23	53.31	1020	4.43	0.89	0.022
133	0.14	37.50	15.06	52.70	1350	5.94	1.19	0.030
134	0.13	37.35	14.99	52.46	1250	5.52	1.10	0.028
135	0.07	39.04	15.63	54.74	660	2.79	0.56	0.014
136	0.05	38.64	15.46	54.15	530	2.26	0.45	0.011
137	0.09	37.25	14.93	52.26	890	3.94	0.79	0.020
138	0.15	38.15	15.33	53.63	1500	6.48	1.30	0.032
139	0.13	37.98	15.24	53.35	1270	5.51	1.10	0.028
140	0.05	38.40	15.36	53.81	470	2.02	0.40	0.010
141	0.07	38.47	15.40	53.94	660	2.83	0.57	0.014
142	0.09	38.52	15.44	54.05	890	3.81	0.76	0.019
143	0.17	38.11	15.32	53.60	1670	7.23	1.45	0.036
144	0.11	38.19	15.32	53.61	1080	4.66	0.93	0.023
145	0.13	38.22	15.34	53.68	1250	5.39	1.08	0.027
146	0.08	38.56	15.45	54.09	780	3.34	0.67	0.017
147	0.09	39.02	15.64	54.75	910	3.85	0.77	0.019
148	0.14	38.79	15.58	54.50	1400	5.95	1.19	0.030
149	0.15	38.70	15.55	54.39	1480	6.31	1.26	0.032
150	0.06	38.66	15.47	54.19	590	2.52	0.50	0.013
151	0.07	38.18	15.29	53.53	700	3.02	0.60	0.015
152	0.15	38.40	15.43	53.97	1520	6.53	1.31	0.033
153	0.19	38.10	15.33	53.62	1930	8.35	1.67	0.042
154	0.14	39.76	15.96	55.86	1400	5.81	1.16	0.029
154	0.18	38.97	15.67	54.82	1760	7.45	1.49	0.037
154	0.19	39.59	15.93	55.71	1900	7.91	1.58	0.040
155	0.18	39.35	15.82	55.35	1750	7.33	1.47	0.037
155	0.13	39.10	15.69	54.92	1280	5.40	1.08	0.027
155	0.15	38.35	15.41	53.91	1510	6.49	1.30	0.032
155	0.12	38.65	15.51	54.28	1230	5.25	1.05	0.026
155	0.15	39.11	15.71	54.98	1520	6.41	1.28	0.032
155	0.10	38.85	15.57	54.52	970	4.12	0.82	0.021
155	0.15	38.76	15.57	54.48	1500	6.38	1.28	0.032
155	0.09	38.45	15.41	53.94	870	3.73	0.75	0.019
156	0.24	39.25	15.83	55.32	2420	10.17	2.03	0.051
156	0.15	39.68	15.94	55.76	1490	6.19	1.24	0.031
157	0.20	40.49	16.30	56.99	2040	8.31	1.66	0.042
157	0.26	39.64	15.99	55.89	2590	10.78	2.16	0.054
157	0.22	36.66	14.78	51.65	2150	9.67	1.93	0.048
157	0.05	39.96	15.99	56.00	500	2.06	0.41	0.010
157	0.15	40.12	16.11	56.38	1460	6.00	1.20	0.030
157	0.11	40.52	16.25	56.88	1080	4.39	0.88	0.022
157	0.26	37.43	15.11	52.80	2580	11.37	2.27	0.057
157	0.19	40.10	16.13	56.42	1920	7.90	1.58	0.039
157	0.24	39.12	15.78	55.13	2430	10.24	2.05	0.051
157	0.20	38.47	15.49	54.16	1980	8.49	1.70	0.042
157	0.19	39.65	15.96	55.80	1930	8.03	1.61	0.040
157	0.13	40.13	16.11	56.37	1320	5.42	1.08	0.027
157	0.25	39.94	16.11	56.29	2480	10.24	2.05	0.051
157	0.18	40.16	16.16	56.50	1840	7.55	1.51	0.038
157	0.29	40.61	16.40	57.30	2910	11.82	2.36	0.059
157	0.20	40.41	16.26	56.86	1950	7.96	1.59	0.040
157	0.25	40.17	16.20	56.62	2500	10.26	2.05	0.051
157	0.23	39.41	15.88	55.52	2310	9.67	1.93	0.048
158	0.21	40.61	16.35	57.17	2070	8.40	1.68	0.042
158	0.23	39.31	15.84	55.38	2300	9.65	1.93	0.048
158	0.21	40.63	16.36	57.20	2100	8.52	1.70	0.043
158	0.23	40.05	16.14	56.43	2300	9.47	1.89	0.047

158	0.14	39.23	15.75	55.12	1390	5.84	1.17	0.029
158	0.16	39.56	15.90	55.61	1570	6.54	1.31	0.033
158	0.19	39.74	15.99	55.91	1860	7.72	1.54	0.039
158	0.15	39.09	15.70	54.94	1540	6.50	1.30	0.032
158	0.15	39.60	15.91	55.65	1530	6.37	1.27	0.032
158	0.15	40.79	16.38	57.32	1480	5.98	1.20	0.030
158	0.18	40.06	16.11	56.35	1750	7.20	1.44	0.036
158	0.22	40.07	16.14	56.43	2220	9.14	1.83	0.046
158	0.26	40.55	16.36	57.16	2560	10.41	2.08	0.052
158	0.27	40.13	16.20	56.60	2670	10.97	2.19	0.055
158	0.22	40.15	16.17	56.55	2200	9.03	1.81	0.045
158	0.11	39.23	15.73	55.07	1060	4.46	0.89	0.022
159	0.23	40.02	16.13	56.38	2330	9.60	1.92	0.048
159	0.11	40.00	16.04	56.16	1110	4.58	0.92	0.023
159	0.17	39.78	15.99	55.94	1720	7.13	1.43	0.036
159	0.14	39.70	15.94	55.78	1350	5.61	1.12	0.028
159	0.13	39.93	16.03	56.09	1340	5.53	1.11	0.028
159	0.23	39.60	15.96	55.79	2260	9.41	1.88	0.047
159	0.18	40.13	16.14	56.45	1820	7.48	1.50	0.037
159	0.17	40.62	16.32	57.11	1650	6.70	1.34	0.033
159	0.20	39.64	15.95	55.79	1980	8.24	1.65	0.041
159	0.15	39.50	15.87	55.52	1510	6.30	1.26	0.032
159	0.05	39.33	15.73	55.12	480	2.01	0.40	0.010
159	0.03	39.80	15.90	55.73	250	1.04	0.21	0.005
159	0.21	39.43	15.88	55.52	2130	8.91	1.78	0.045
159	0.10	39.77	15.94	55.80	990	4.11	0.82	0.021
159	0.16	39.10	15.71	54.96	1580	6.66	1.33	0.033
159	0.22	40.12	16.16	56.49	2160	8.88	1.78	0.044
159	0.13	39.46	15.84	55.43	1310	5.47	1.09	0.027
159	0.19	40.34	16.23	56.76	1930	7.89	1.58	0.039
159	0.22	39.85	16.05	56.12	2200	9.10	1.82	0.046
159	0.17	39.75	15.98	55.89	1650	6.84	1.37	0.034
159	0.23	40.16	16.18	56.56	2260	9.28	1.86	0.046
159	0.13	39.85	16.00	55.98	1340	5.54	1.11	0.028
159	0.10	40.28	16.15	56.53	990	4.05	0.81	0.020
159	0.14	39.93	16.03	56.11	1440	5.95	1.19	0.030
159	0.20	39.11	15.74	55.05	1960	8.26	1.65	0.041
159	0.20	39.48	15.89	55.57	1950	8.14	1.63	0.041
159	0.25	39.91	16.10	56.26	2510	10.37	2.07	0.052
159	0.29	39.36	15.90	55.55	2930	12.28	2.46	0.061
160	0.31	39.46	15.95	55.72	3070	12.83	2.57	0.064
160	0.20	40.15	16.16	56.51	2000	8.21	1.64	0.041
160	0.19	39.78	16.01	55.98	1920	7.96	1.59	0.040
160	0.23	39.88	16.07	56.18	2280	9.43	1.89	0.047
160	0.23	40.10	16.16	56.48	2270	9.34	1.87	0.047
160	0.20	38.75	15.60	54.54	1980	8.43	1.69	0.042
160	0.26	38.83	15.67	54.76	2580	10.96	2.19	0.055
160	0.24	38.72	15.62	54.58	2400	10.22	2.04	0.051
160	0.17	38.69	15.56	54.42	1730	7.37	1.47	0.037
160	0.07	40.02	16.02	56.11	680	2.80	0.56	0.014
160	0.20	40.01	16.11	56.32	2030	8.37	1.67	0.042
160	0.18	39.78	16.00	55.96	1810	7.50	1.50	0.038
160	0.21	38.22	15.40	53.83	2110	9.10	1.82	0.046
160	0.15	40.14	16.12	56.41	1450	5.96	1.19	0.030
160	0.23	40.26	16.22	56.71	2330	9.54	1.91	0.048
160	0.26	39.46	15.92	55.64	2570	10.74	2.15	0.054
160	0.11	39.04	15.66	54.81	1130	4.77	0.95	0.024
160	0.16	39.44	15.85	55.46	1610	6.73	1.35	0.034
160	0.13	39.50	15.86	55.50	1340	5.59	1.12	0.028
160	0.24	39.48	15.92	55.65	2440	10.19	2.04	0.051
160	0.22	39.29	15.82	55.33	2150	9.02	1.80	0.045
160	0.23	39.86	16.07	56.16	2340	9.68	1.94	0.048
160	0.21	39.80	16.02	56.03	2070	8.58	1.72	0.043
160	0.20	40.03	16.11	56.34	1950	8.03	1.61	0.040
160	0.08	39.71	15.90	55.69	810	3.36	0.67	0.017
160	0.22	39.28	15.83	55.33	2240	9.40	1.88	0.047

160	0.13	39.80	15.97	55.90	1250	5.18	1.04	0.026
160	0.16	40.74	16.36	57.26	1560	6.31	1.26	0.032
160	0.20	39.70	15.98	55.89	2000	8.31	1.66	0.042
161	0.21	39.87	16.05	56.13	2060	8.52	1.70	0.043
161	0.19	40.02	16.10	56.31	1890	7.79	1.56	0.039
161	0.18	40.02	16.09	56.29	1790	7.38	1.48	0.037
161	0.21	40.49	16.30	57.01	2110	8.59	1.72	0.043
161	0.24	40.20	16.20	56.64	2380	9.76	1.95	0.049
161	0.08	40.12	16.07	56.26	750	3.08	0.62	0.015
161	0.21	39.59	15.95	55.75	2130	8.87	1.77	0.044
161	0.29	38.73	15.65	54.66	2870	12.22	2.44	0.061
162	0.07	38.81	15.54	54.42	730	3.10	0.62	0.016
162	0.20	39.71	15.98	55.89	1980	8.22	1.64	0.041
162	0.20	39.75	16.00	55.95	1990	8.26	1.65	0.041
162	0.19	39.33	15.82	55.34	1860	7.80	1.56	0.039
162	0.22	39.88	16.07	56.17	2170	8.97	1.79	0.045
162	0.20	40.03	16.11	56.34	2010	8.28	1.66	0.041
162	0.26	40.41	16.30	56.98	2590	10.57	2.11	0.053
162	0.21	40.34	16.24	56.80	2110	8.62	1.72	0.043
162	0.19	40.16	16.16	56.50	1900	7.80	1.56	0.039
162	0.08	39.65	15.88	55.61	800	3.33	0.67	0.017
162	0.19	40.54	16.31	57.04	1920	7.81	1.56	0.039
162	0.19	38.93	15.67	54.80	1940	8.22	1.64	0.041
162	0.15	40.83	16.40	57.38	1520	6.14	1.23	0.031
162	0.23	40.54	16.33	57.09	2270	9.23	1.85	0.046
162	0.22	40.67	16.38	57.27	2240	9.08	1.82	0.045
162	0.17	40.38	16.23	56.79	1740	7.11	1.42	0.036
162	0.24	40.60	16.36	57.20	2370	9.63	1.93	0.048
162	0.20	38.79	15.62	54.60	2010	8.55	1.71	0.043
162	0.17	40.43	16.25	56.85	1720	7.02	1.40	0.035
162	0.24	40.16	16.19	56.59	2420	9.94	1.99	0.050
163	0.23	38.10	15.36	53.69	2300	9.95	1.99	0.050
163	0.21	40.27	16.22	56.70	2120	8.68	1.74	0.043
163	0.14	39.84	15.99	55.97	1350	5.59	1.12	0.028
163	0.04	40.50	16.20	56.74	430	1.75	0.35	0.009
163	0.05	40.68	16.27	57.00	470	1.91	0.38	0.010
163	0.16	40.24	16.17	56.57	1560	6.39	1.28	0.032
163	0.27	40.63	16.40	57.29	2660	10.80	2.16	0.054
163	0.22	39.94	16.09	56.24	2160	8.92	1.78	0.045
163	0.11	40.95	16.42	57.47	1080	4.35	0.87	0.022
163	0.21	40.33	16.24	56.78	2130	8.71	1.74	0.044
163	0.17	39.90	16.04	56.10	1650	6.82	1.36	0.034
163	0.11	41.19	16.52	57.82	1130	4.52	0.90	0.023
163	0.24	39.31	15.85	55.41	2430	10.19	2.04	0.051
163	0.09	40.63	16.28	57.00	910	3.69	0.74	0.018
163	0.23	40.87	16.47	57.57	2290	9.24	1.85	0.046
163	0.03	40.37	16.14	56.55	320	1.31	0.26	0.007
163	0.19	40.62	16.34	57.16	1930	7.83	1.57	0.039
163	0.21	38.38	15.46	54.05	2120	9.11	1.82	0.046
163	0.08	40.74	16.31	57.13	760	3.08	0.62	0.015
163	0.20	40.11	16.14	56.45	2020	8.31	1.66	0.042
163	0.16	40.09	16.11	56.35	1570	6.46	1.29	0.032
163	0.20	40.57	16.33	57.10	1970	8.01	1.60	0.040
163	0.13	40.44	16.23	56.80	1300	5.30	1.06	0.027
163	0.19	40.50	16.29	56.99	1900	7.74	1.55	0.039
164	0.16	39.68	15.95	55.79	1620	6.73	1.35	0.034
164	0.16	39.41	15.84	55.41	1640	6.86	1.37	0.034
164	0.19	39.22	15.78	55.19	1870	7.86	1.57	0.039
164	0.16	38.95	15.65	54.76	1590	6.73	1.35	0.034
164	0.23	38.31	15.44	53.98	2250	9.68	1.94	0.048
164	0.20	40.29	16.22	56.72	2040	8.35	1.67	0.042
164	0.23	40.39	16.27	56.89	2280	9.31	1.86	0.047
164	0.25	40.32	16.26	56.83	2490	10.18	2.04	0.051
164	0.19	40.49	16.29	56.96	1850	7.53	1.51	0.038
164	0.01	40.63	16.22	56.86	80	0.32	0.06	0.002
165	0.22	39.92	16.08	56.21	2150	8.88	1.78	0.044

165	0.22	40.03	16.12	56.37	2150	8.86	1.77	0.044
165	0.11	39.73	15.94	55.78	1130	4.69	0.94	0.023
165	0.17	40.70	16.36	57.24	1740	7.05	1.41	0.035
165	0.26	39.22	15.83	55.30	2580	10.85	2.17	0.054
165	0.05	40.64	16.25	56.94	480	1.95	0.39	0.010
165	0.21	40.34	16.24	56.78	2090	8.54	1.71	0.043
165	0.18	40.55	16.31	57.04	1820	7.40	1.48	0.037
165	0.02	41.14	16.44	57.60	210	0.84	0.17	0.004
166	0.03	40.31	16.11	56.45	310	1.27	0.25	0.006
166	0.11	38.85	15.58	54.55	1120	4.75	0.95	0.024
166	0.09	39.64	15.88	55.61	880	3.66	0.73	0.018
166	0.07	40.01	16.02	56.10	740	3.05	0.61	0.015
167	0.24	40.29	16.24	56.77	2390	9.78	1.96	0.049
167	0.27	38.50	15.54	54.31	2670	11.44	2.29	0.057
167	0.18	40.57	16.32	57.08	1830	7.44	1.49	0.037
167	0.24	40.05	16.14	56.43	2370	9.76	1.95	0.049
167	0.17	40.15	16.14	56.46	1710	7.02	1.40	0.035
168	0.14	39.65	15.92	55.70	1350	5.61	1.12	0.028
168	0.19	39.33	15.82	55.33	1860	7.80	1.56	0.039
169	0.15	40.87	16.41	57.43	1450	5.85	1.17	0.029
169	0.23	40.74	16.41	57.38	2280	9.23	1.85	0.046
169	0.22	40.63	16.36	57.20	2160	8.77	1.75	0.044
170	0.21	40.66	16.37	57.24	2110	8.56	1.71	0.043
170	0.21	40.08	16.14	56.43	2110	8.68	1.74	0.043
171	0.26	38.69	15.62	54.57	2640	11.25	2.25	0.056
172	0.15	38.45	15.45	54.05	1520	6.52	1.30	0.033
173	0.13	39.29	15.77	55.19	1310	5.50	1.10	0.027
173	0.10	39.53	15.85	55.48	1000	4.17	0.83	0.021
173	0.04	39.75	15.90	55.69	440	1.83	0.37	0.009
173	0.13	40.25	16.15	56.53	1280	5.24	1.05	0.026
173	0.19	39.45	15.87	55.51	1940	8.11	1.62	0.041
174	0.25	38.62	15.58	54.45	2520	10.76	2.15	0.054
174	0.18	40.22	16.17	56.56	1750	7.18	1.44	0.036
174	0.16	35.87	14.43	50.46	1630	7.49	1.50	0.037
174	0.23	38.85	15.66	54.73	2250	9.55	1.91	0.048
174	0.14	39.58	15.89	55.60	1370	5.71	1.14	0.029
174	0.22	38.99	15.71	54.93	2220	9.39	1.88	0.047
174	0.14	39.73	15.95	55.82	1390	5.77	1.15	0.029
174	0.19	39.54	15.91	55.64	1930	8.05	1.61	0.040
174	0.29	39.95	16.14	56.38	2930	12.09	2.42	0.060
174	0.24	40.31	16.25	56.81	2420	9.90	1.98	0.049
174	0.18	39.83	16.02	56.02	1770	7.33	1.47	0.037
174	0.13	39.62	15.90	55.65	1270	5.29	1.06	0.026
175	0.23	39.95	16.10	56.28	2310	9.53	1.91	0.048
175	0.20	41.27	16.61	58.07	1990	7.95	1.59	0.040
175	0.22	40.01	16.11	56.34	2150	8.86	1.77	0.044
175	0.20	39.25	15.80	55.24	1990	8.36	1.67	0.042
175	0.19	39.43	15.87	55.49	1920	8.03	1.61	0.040
175	0.26	40.15	16.20	56.62	2640	10.84	2.17	0.054
175	0.23	41.33	16.65	58.20	2250	8.98	1.80	0.045
175	0.21	40.77	16.41	57.39	2080	8.41	1.68	0.042
175	0.21	41.19	16.58	57.97	2060	8.25	1.65	0.041
175	0.21	39.17	15.78	55.17	2140	9.01	1.80	0.045
175	0.22	39.87	16.06	56.15	2210	9.14	1.83	0.046
175	0.18	38.49	15.48	54.15	1830	7.84	1.57	0.039
175	0.24	39.29	15.84	55.37	2360	9.90	1.98	0.050
175	0.26	39.58	15.97	55.81	2550	10.62	2.12	0.053
175	0.17	38.95	15.66	54.78	1670	7.07	1.41	0.035
175	0.23	40.21	16.20	56.64	2290	9.39	1.88	0.047
175	0.08	39.05	15.64	54.78	840	3.55	0.71	0.018
175	0.18	40.11	16.13	56.42	1830	7.52	1.50	0.038
175	0.11	39.33	15.77	55.22	1080	4.53	0.91	0.023
175	0.13	39.23	15.75	55.11	1330	5.59	1.12	0.028
175	0.17	39.05	15.70	54.92	1710	7.22	1.44	0.036
175	0.25	39.83	16.07	56.15	2470	10.22	2.04	0.051
175	0.23	40.31	16.25	56.79	2340	9.57	1.91	0.048

175	0.26	38.83	15.67	54.77	2600	11.04	2.21	0.055
175	0.22	38.75	15.62	54.59	2240	9.53	1.91	0.048
175	0.24	38.97	15.72	54.93	2440	10.32	2.06	0.052
175	0.20	38.62	15.55	54.38	2020	8.62	1.72	0.043

**Expérience 15**

**T = 25,6 ± 0,8 °C**

**pH = 7,81 ± 0,07**

**Mg/Ca (solution) = 0,113 mol/mol**

**Temps = 100,75 heures**

**poids précipité : 515 mg ; calcite**

**$\Delta^{26}\text{Mg} = -1,93 \pm 0,03 \text{ ‰}$**

	Mg	Ca	O	Total	Mg	Mg/Ca	erreur	D <sub>Mg</sub>
Grains	Poids %				ppm	mmol/mol		
1	0.04	38.84	15.53	54.40	380	1.61	0.32	0.015
1	0.10	37.99	15.23	53.31	950	4.12	0.82	0.037
1	0.08	38.34	15.36	53.78	800	3.44	0.69	0.031
1	0.04	38.76	15.50	54.31	440	1.87	0.37	0.017
1	0.04	38.71	15.48	54.23	400	1.70	0.34	0.015
1	0.03	39.16	15.65	54.84	280	1.18	0.24	0.011
1	0.04	38.80	15.52	54.36	440	1.87	0.37	0.017
1	0.04	37.71	15.08	52.83	440	1.92	0.38	0.017
1	0.08	36.68	14.69	51.45	780	3.51	0.70	0.032
2	0.08	38.30	15.34	53.71	760	3.27	0.65	0.030
2	0.03	38.49	15.39	53.92	340	1.46	0.29	0.013
2	0.04	39.09	15.63	54.77	440	1.86	0.37	0.017
2	0.04	38.60	15.44	54.08	420	1.79	0.36	0.016
2	0.04	38.41	15.36	53.80	360	1.55	0.31	0.014
2	0.02	39.14	15.64	54.80	210	0.88	0.18	0.008
2	0.03	39.34	15.72	55.09	250	1.05	0.21	0.010
2	0.04	38.36	15.33	53.73	360	1.55	0.31	0.014
2	0.10	38.22	15.32	53.64	950	4.10	0.82	0.037
3	0.06	38.64	15.47	54.17	640	2.73	0.55	0.025
3	0.03	38.54	15.40	53.97	300	1.28	0.26	0.012
3	0.04	38.51	15.39	53.94	360	1.54	0.31	0.014
3	0.02	38.86	15.53	54.41	230	0.98	0.20	0.009
3	0.04	38.90	15.56	54.50	420	1.78	0.36	0.016
3	0.06	38.67	15.48	54.21	570	2.43	0.49	0.022
3	0.00	38.50	15.37	53.87	0	0.00	0.00	0.000
3	0.06	38.93	15.58	54.57	570	2.41	0.48	0.022
3	0.04	38.34	15.33	53.71	380	1.63	0.33	0.015
3	0.07	38.48	15.40	53.95	680	2.91	0.58	0.026
4	0.05	38.99	15.60	54.64	530	2.24	0.45	0.020
4	0.07	39.28	15.73	55.09	740	3.11	0.62	0.028
4	0.02	38.98	15.57	54.57	150	0.63	0.13	0.006
4	0.02	38.81	15.51	54.34	190	0.81	0.16	0.007
4	0.01	38.51	15.38	53.90	60	0.26	0.05	0.002
4	0.02	39.19	15.66	54.87	230	0.97	0.19	0.009
4	0.00	38.86	15.51	54.37	20	0.08	0.02	0.001
4	0.04	39.05	15.61	54.70	400	1.69	0.34	0.015
4	0.03	38.73	15.48	54.23	250	1.06	0.21	0.010
4	0.01	38.94	15.55	54.51	130	0.55	0.11	0.005
4	0.06	38.31	15.33	53.69	550	2.37	0.47	0.022
4	0.06	38.85	15.55	54.46	590	2.50	0.50	0.023
5	0.04	38.66	15.46	54.16	400	1.71	0.34	0.016
5	0.10	39.25	15.73	55.07	950	3.99	0.80	0.036
5	0.07	38.18	15.28	53.53	660	2.85	0.57	0.026
5	0.06	38.63	15.46	54.14	550	2.35	0.47	0.021
5	0.00	38.78	15.48	54.27	40	0.17	0.03	0.002
5	0.02	38.55	15.40	53.97	230	0.98	0.20	0.009
5	0.02	37.83	15.12	52.96	230	1.00	0.20	0.009

5	0.10	38.48	15.43	54.01	1040	4.46	0.89	0.041
5	0.09	38.64	15.48	54.20	870	3.71	0.74	0.034
5	0.04	37.86	15.14	53.04	400	1.74	0.35	0.016
5	0.06	38.27	15.32	53.64	570	2.46	0.49	0.022
5	0.09	38.08	15.26	53.42	910	3.94	0.79	0.036
5	0.05	38.20	15.28	53.54	510	2.20	0.44	0.020
5	0.02	38.80	15.50	54.31	150	0.64	0.13	0.006
5	0.10	38.31	15.36	53.77	1020	4.39	0.88	0.040
5	0.11	38.05	15.26	53.43	1140	4.94	0.99	0.045
5	0.07	38.17	15.28	53.51	680	2.94	0.59	0.027
5	0.09	38.61	15.47	54.16	870	3.72	0.74	0.034
6	0.00	38.58	15.40	53.99	20	0.09	0.02	0.001
6	0.09	38.89	15.58	54.55	850	3.60	0.72	0.033
6	0.05	38.57	15.43	54.05	490	2.09	0.42	0.019
6	0.08	38.05	15.24	53.38	830	3.60	0.72	0.033
6	0.05	38.42	15.37	53.84	530	2.27	0.45	0.021
6	0.03	39.02	15.60	54.65	340	1.44	0.29	0.013
6	0.03	38.69	15.46	54.19	300	1.28	0.26	0.012
6	0.03	38.29	15.31	53.63	300	1.29	0.26	0.012
6	0.00	39.16	15.64	54.80	40	0.17	0.03	0.002
6	0.08	38.65	15.48	54.21	780	3.33	0.67	0.030
6	0.03	38.66	15.45	54.14	300	1.28	0.26	0.012
7	0.03	38.45	15.37	53.85	300	1.29	0.26	0.012
7	0.09	38.67	15.50	54.26	910	3.88	0.78	0.035
7	0.07	38.49	15.41	53.96	680	2.91	0.58	0.026
7	0.02	38.59	15.42	54.03	230	0.98	0.20	0.009
7	0.03	39.11	15.63	54.77	340	1.43	0.29	0.013
7	0.04	38.65	15.45	54.14	380	1.62	0.32	0.015
7	0.02	39.07	15.60	54.68	150	0.63	0.13	0.006
7	0.02	39.23	15.67	54.92	210	0.88	0.18	0.008
7	0.00	39.09	15.61	54.70	20	0.08	0.02	0.001
7	0.09	38.96	15.61	54.66	870	3.68	0.74	0.033
8	0.05	38.72	15.49	54.26	530	2.26	0.45	0.021
8	0.01	38.49	15.37	53.87	130	0.56	0.11	0.005
8	0.04	38.74	15.49	54.27	440	1.87	0.37	0.017
8	0.05	38.43	15.37	53.85	530	2.27	0.45	0.021
8	0.05	38.65	15.46	54.17	510	2.18	0.44	0.020
8	0.09	38.66	15.49	54.24	850	3.63	0.73	0.033
8	0.02	38.52	15.39	53.92	170	0.73	0.15	0.007
8	0.05	38.35	15.34	53.73	470	2.02	0.40	0.018
9	0.09	39.00	15.62	54.70	850	3.59	0.72	0.033
9	0.00	38.25	15.27	53.51	0	0.00	0.00	0.000
9	0.06	38.64	15.46	54.15	570	2.43	0.49	0.022
9	0.02	38.51	15.38	53.91	210	0.90	0.18	0.008
9	0.00	38.48	15.36	53.85	0	0.00	0.00	0.000
9	0.06	38.53	15.42	54.01	570	2.44	0.49	0.022
9	0.05	38.71	15.48	54.23	470	2.00	0.40	0.018
9	0.09	38.50	15.43	54.02	930	3.98	0.80	0.036
10	0.07	38.87	15.56	54.50	660	2.80	0.56	0.025
10	0.05	39.26	15.70	55.01	470	1.97	0.39	0.018
10	0.04	38.83	15.53	54.40	440	1.87	0.37	0.017
10	0.06	38.59	15.44	54.09	550	2.35	0.47	0.021
10	0.00	38.84	15.51	54.34	40	0.17	0.03	0.002
10	0.08	37.99	15.22	53.29	800	3.47	0.69	0.032
10	0.03	39.18	15.66	54.87	320	1.35	0.27	0.012
10	0.07	38.68	15.48	54.23	700	2.98	0.60	0.027



10	0.07	38.54	15.43	54.04	700	2.99	0.60	0.027
10	0.04	38.36	15.34	53.73	380	1.63	0.33	0.015
11	0.06	37.83	15.14	53.02	570	2.48	0.50	0.023
11	0.06	37.95	15.19	53.20	610	2.65	0.53	0.024
11	0.08	38.39	15.37	53.84	780	3.35	0.67	0.030
11	0.05	38.88	15.56	54.49	530	2.25	0.45	0.020
11	0.04	38.88	15.55	54.47	440	1.87	0.37	0.017
11	0.04	39.00	15.59	54.63	380	1.61	0.32	0.015
11	0.00	38.37	15.31	53.68	0	0.00	0.00	0.000
11	0.06	38.99	15.61	54.66	610	2.58	0.52	0.023
11	0.02	38.74	15.47	54.23	170	0.72	0.14	0.007
12	0.10	38.34	15.37	53.82	1020	4.39	0.88	0.040
12	0.08	37.97	15.21	53.25	780	3.39	0.68	0.031
12	0.04	38.82	15.52	54.38	400	1.70	0.34	0.015
12	0.02	38.79	15.50	54.30	170	0.72	0.14	0.007
12	0.04	38.71	15.48	54.23	360	1.53	0.31	0.014
12	0.03	39.27	15.70	55.00	270	1.13	0.23	0.010
12	0.02	38.72	15.47	54.20	170	0.72	0.14	0.007
12	0.00	38.96	15.55	54.51	0	0.00	0.00	0.000
12	0.08	38.82	15.55	54.45	800	3.40	0.68	0.031
12	0.05	38.47	15.39	53.91	490	2.10	0.42	0.019
12	0.03	38.65	15.45	54.13	320	1.37	0.27	0.012
12	0.04	38.38	15.35	53.77	360	1.55	0.31	0.014
13	0.05	39.03	15.61	54.69	470	1.99	0.40	0.018
13	0.02	39.14	15.64	54.80	230	0.97	0.19	0.009
13	0.04	38.99	15.59	54.62	440	1.86	0.37	0.017
13	0.00	38.64	15.42	54.06	0	0.00	0.00	0.000
13	0.01	38.56	15.40	53.98	110	0.47	0.09	0.004
13	0.06	38.31	15.33	53.70	590	2.54	0.51	0.023
13	0.07	37.61	15.06	52.74	700	3.07	0.61	0.028
13	0.06	28.45	11.40	39.91	630	3.65	0.73	0.033
13	0.05	38.72	15.49	54.26	490	2.09	0.42	0.019
13	0.03	38.45	15.37	53.86	320	1.37	0.27	0.012
13	0.05	38.41	15.37	53.83	530	2.28	0.46	0.021
13	0.08	38.22	15.31	53.61	780	3.36	0.67	0.031
14	0.08	38.48	15.41	53.96	760	3.26	0.65	0.030
14	0.10	38.77	15.54	54.40	990	4.21	0.84	0.038
14	0.03	38.82	15.51	54.36	250	1.06	0.21	0.010
14	0.03	38.84	15.52	54.39	340	1.44	0.29	0.013
14	0.01	39.06	15.59	54.66	60	0.25	0.05	0.002
14	0.02	38.35	15.32	53.69	230	0.99	0.20	0.009
14	0.04	38.61	15.44	54.09	400	1.71	0.34	0.016
14	0.02	38.90	15.54	54.47	210	0.89	0.18	0.008
15	0.02	39.08	15.61	54.71	150	0.63	0.13	0.006
15	0.05	38.74	15.50	54.30	530	2.26	0.45	0.021
15	0.04	38.39	15.35	53.79	440	1.89	0.38	0.017
15	0.03	38.86	15.53	54.41	280	1.19	0.24	0.011
15	0.04	38.27	15.31	53.62	440	1.90	0.38	0.017
15	0.04	38.47	15.38	53.88	380	1.63	0.33	0.015
15	0.03	39.09	15.63	54.75	320	1.35	0.27	0.012
15	0.01	38.18	15.25	53.44	130	0.56	0.11	0.005
15	0.04	38.29	15.31	53.64	380	1.64	0.33	0.015
15	0.10	39.05	15.66	54.81	1020	4.31	0.86	0.039
15	0.03	38.64	15.45	54.13	340	1.45	0.29	0.013
15	0.09	38.70	15.51	54.30	910	3.88	0.78	0.035
15	0.07	39.04	15.63	54.74	720	3.04	0.61	0.028

16	0.08	38.73	15.51	54.33	830	3.53	0.71	0.032
16	0.08	38.98	15.61	54.67	800	3.38	0.68	0.031
16	0.01	39.12	15.62	54.74	80	0.34	0.07	0.003
16	0.03	38.59	15.43	54.05	320	1.37	0.27	0.012
16	0.06	38.90	15.56	54.52	550	2.33	0.47	0.021
16	0.04	38.70	15.47	54.20	360	1.53	0.31	0.014
16	0.00	38.40	15.33	53.74	40	0.17	0.03	0.002
16	0.03	38.60	15.43	54.06	340	1.45	0.29	0.013
16	0.01	38.40	15.33	53.74	80	0.34	0.07	0.003
16	0.11	35.25	14.14	49.50	1060	4.96	0.99	0.045
17	0.10	37.88	15.19	53.17	1040	4.53	0.91	0.041
17	0.13	38.05	15.27	53.44	1250	5.42	1.08	0.049
17	0.04	38.44	15.37	53.85	420	1.80	0.36	0.016
17	0.07	38.37	15.36	53.80	700	3.01	0.60	0.027
17	0.05	38.82	15.53	54.40	470	2.00	0.40	0.018
17	0.01	38.41	15.34	53.77	110	0.47	0.09	0.004
17	0.04	38.91	15.55	54.50	360	1.53	0.31	0.014
17	0.06	38.68	15.48	54.22	640	2.73	0.55	0.025
17	0.03	38.97	15.58	54.57	300	1.27	0.25	0.012
17	0.06	38.44	15.38	53.88	570	2.44	0.49	0.022
18	0.15	38.77	15.58	54.50	1520	6.46	1.29	0.059
18	0.15	38.13	15.32	53.60	1490	6.44	1.29	0.059
18	0.13	39.36	15.80	55.28	1280	5.36	1.07	0.049
18	0.09	38.62	15.48	54.18	880	3.76	0.75	0.034
18	0.16	38.63	15.53	54.31	1620	6.92	1.38	0.063
18	0.07	39.45	15.80	55.32	710	2.97	0.59	0.027
18	0.12	40.19	16.12	56.42	1180	4.84	0.97	0.044
18	0.09	38.98	15.62	54.68	900	3.81	0.76	0.035
18	0.12	39.09	15.68	54.89	1150	4.85	0.97	0.044
18	0.07	39.23	15.71	55.02	730	3.07	0.61	0.028
18	0.09	39.13	15.68	54.91	930	3.92	0.78	0.036
18	0.07	39.21	15.70	54.98	660	2.78	0.56	0.025
18	0.09	39.59	15.86	55.55	900	3.75	0.75	0.034
18	0.11	39.20	15.72	55.03	1110	4.67	0.93	0.042
18	0.05	39.30	15.72	55.07	500	2.10	0.42	0.019
18	0.07	39.29	15.73	55.09	730	3.06	0.61	0.028
18	0.04	39.06	15.62	54.71	380	1.60	0.32	0.015
18	0.12	39.32	15.77	55.21	1180	4.95	0.99	0.045
18	0.04	39.06	15.62	54.72	420	1.77	0.35	0.016
18	0.13	39.51	15.86	55.50	1280	5.34	1.07	0.049
18	0.09	39.45	15.81	55.34	860	3.59	0.72	0.033
18	0.05	40.71	16.28	57.03	450	1.82	0.36	0.017
18	0.13	39.17	15.72	55.02	1250	5.26	1.05	0.048
18	0.10	39.50	15.84	55.44	1030	4.30	0.86	0.039
18	0.10	39.49	15.83	55.42	1030	4.30	0.86	0.039
18	0.13	39.15	15.71	54.99	1270	5.35	1.07	0.049
18	0.13	39.53	15.87	55.53	1300	5.42	1.08	0.049
18	0.10	39.03	15.64	54.77	980	4.14	0.83	0.038
18	0.13	39.33	15.78	55.23	1260	5.28	1.06	0.048
18	0.07	40.14	16.07	56.28	680	2.79	0.56	0.025
18	0.11	39.21	15.73	55.04	1120	4.71	0.94	0.043
18	0.11	39.19	15.72	55.01	1050	4.42	0.88	0.040
18	0.12	39.84	15.98	55.94	1170	4.84	0.97	0.044
18	0.10	40.11	16.08	56.28	950	3.91	0.78	0.036
18	0.13	40.02	16.06	56.21	1300	5.36	1.07	0.049
18	0.10	39.05	15.65	54.80	970	4.10	0.82	0.037

18	0.98	38.46	16.00	55.43	9780	41.94	8.39	0.381
18	0.06	39.40	15.77	55.22	570	2.39	0.48	0.022
19	0.06	40.06	16.03	56.16	640	2.63	0.53	0.024
19	0.11	39.13	15.69	54.92	1060	4.47	0.89	0.041
19	0.05	39.45	15.78	55.28	500	2.09	0.42	0.019
19	0.13	40.02	16.06	56.21	1290	5.32	1.06	0.048
19	0.11	39.96	16.03	56.10	1140	4.70	0.94	0.043
19	0.12	39.54	15.87	55.53	1200	5.00	1.00	0.045
19	0.21	39.74	16.00	55.95	2090	8.67	1.73	0.079
19	0.13	39.35	15.79	55.27	1250	5.24	1.05	0.048
19	0.10	39.86	15.98	55.94	990	4.10	0.82	0.037
20	0.11	39.82	15.97	55.90	1110	4.60	0.92	0.042
20	0.11	39.99	16.04	56.15	1140	4.70	0.94	0.043
20	0.12	39.93	16.02	56.08	1230	5.08	1.02	0.046
20	0.10	40.08	16.06	56.23	950	3.91	0.78	0.036
20	0.14	40.37	16.21	56.71	1360	5.56	1.11	0.051
20	0.12	40.15	16.11	56.37	1180	4.85	0.97	0.044
20	0.14	40.01	16.06	56.21	1360	5.60	1.12	0.051
20	0.10	40.28	16.15	56.53	1040	4.26	0.85	0.039
20	0.03	39.32	15.71	55.06	280	1.17	0.23	0.011
20	0.09	40.24	16.12	56.44	860	3.52	0.70	0.032
20	0.14	39.96	16.05	56.15	1410	5.82	1.16	0.053
20	0.08	40.29	16.14	56.50	790	3.23	0.65	0.029
20	0.15	39.89	16.02	56.06	1490	6.16	1.23	0.056
20	0.12	39.75	15.95	55.81	1190	4.94	0.99	0.045
21	0.08	39.97	16.01	56.06	800	3.30	0.66	0.030
21	0.06	39.97	15.99	56.01	570	2.35	0.47	0.021
21	0.05	39.93	15.98	55.96	530	2.19	0.44	0.020
21	0.10	39.55	15.86	55.51	1010	4.21	0.84	0.038
22	0.12	39.17	15.71	54.99	1150	4.84	0.97	0.044
22	0.13	39.11	15.70	54.93	1270	5.36	1.07	0.049
22	0.10	38.99	15.63	54.72	990	4.19	0.84	0.038
22	0.10	39.31	15.75	55.15	950	3.99	0.80	0.036
22	0.08	39.66	15.89	55.63	770	3.20	0.64	0.029
23	0.25	39.84	16.07	56.15	2490	10.31	2.06	0.094
23	0.22	39.84	16.05	56.12	2230	9.23	1.85	0.084
23	0.16	40.52	16.28	56.95	1570	6.39	1.28	0.058
23	0.17	39.60	15.92	55.68	1660	6.91	1.38	0.063
24	0.18	39.04	15.70	54.92	1800	7.60	1.52	0.069
25	0.34	38.83	15.72	54.90	3360	14.27	2.85	0.130
26	0.30	39.25	15.86	55.41	2990	12.56	2.51	0.114
27	0.14	39.43	15.83	55.40	1370	5.73	1.15	0.052
28	0.12	38.92	15.61	54.65	1170	4.96	0.99	0.045
28	0.10	40.40	16.19	56.69	970	3.96	0.79	0.036
28	0.11	40.20	16.12	56.43	1080	4.43	0.89	0.040
28	0.12	39.95	16.03	56.10	1190	4.91	0.98	0.045
28	0.11	40.18	16.11	56.39	1090	4.47	0.89	0.041
28	0.10	39.54	15.85	55.49	1010	4.21	0.84	0.038
28	0.13	39.75	15.95	55.82	1250	5.19	1.04	0.047
28	0.06	40.20	16.09	56.35	590	2.42	0.48	0.022
29	0.08	40.50	16.22	56.80	790	3.22	0.64	0.029
29	0.06	40.30	16.13	56.48	560	2.29	0.46	0.021
29	0.08	40.23	16.11	56.43	800	3.28	0.66	0.030
29	0.08	40.46	16.20	56.74	790	3.22	0.64	0.029
29	0.15	40.15	16.12	56.41	1450	5.96	1.19	0.054
29	0.14	38.37	15.41	53.91	1370	5.89	1.18	0.054

30	0.15	38.39	15.42	53.96	1500	6.44	1.29	0.059
31	0.06	40.10	16.05	56.21	560	2.30	0.46	0.021
31	0.09	40.51	16.23	56.84	940	3.83	0.77	0.035
31	0.03	40.24	16.09	56.36	340	1.39	0.28	0.013
31	0.15	39.99	16.06	56.20	1520	6.27	1.25	0.057
31	0.11	39.36	15.78	55.25	1110	4.65	0.93	0.042
31	0.07	40.35	16.16	56.58	710	2.90	0.58	0.026
32	0.04	39.41	15.76	55.22	430	1.80	0.36	0.016
32	0.12	39.69	15.92	55.73	1210	5.03	1.01	0.046
32	0.10	39.17	15.70	54.97	950	4.00	0.80	0.036
32	0.10	39.50	15.83	55.44	1000	4.17	0.83	0.038
33	0.14	39.56	15.88	55.58	1390	5.79	1.16	0.053
33	0.14	39.63	15.91	55.69	1430	5.95	1.19	0.054
33	0.10	39.91	16.00	56.01	1010	4.17	0.83	0.038
33	0.07	39.42	15.78	55.27	680	2.84	0.57	0.026
34	0.12	40.30	16.17	56.59	1210	4.95	0.99	0.045
34	0.07	41.01	16.41	57.48	650	2.61	0.52	0.024
34	0.07	41.24	16.51	57.82	720	2.88	0.58	0.026
34	0.13	41.29	16.57	57.98	1270	5.07	1.01	0.046
34	0.05	39.41	15.77	55.22	500	2.09	0.42	0.019
35	0.14	40.66	16.32	57.12	1370	5.56	1.11	0.051
35	0.11	39.87	15.98	55.96	1060	4.38	0.88	0.040
35	0.11	40.24	16.14	56.49	1070	4.38	0.88	0.040
35	0.09	40.64	16.29	57.02	920	3.73	0.75	0.034
35	0.12	40.33	16.18	56.63	1230	5.03	1.01	0.046
35	0.10	39.59	15.87	55.56	990	4.12	0.82	0.037
35	0.08	39.83	15.95	55.85	750	3.11	0.62	0.028
35	0.09	38.60	15.47	54.16	910	3.89	0.78	0.035
36	0.11	39.60	15.88	55.59	1090	4.54	0.91	0.041
37	0.07	39.51	15.82	55.40	660	2.75	0.55	0.025
37	0.07	40.35	16.15	56.56	650	2.66	0.53	0.024
37	0.10	40.53	16.25	56.88	990	4.03	0.81	0.037
37	0.05	39.83	15.94	55.82	540	2.24	0.45	0.020
38	0.07	39.71	15.90	55.68	720	2.99	0.60	0.027
38	0.06	40.03	16.02	56.10	590	2.43	0.49	0.022
38	0.07	39.38	15.77	55.22	710	2.97	0.59	0.027
39	0.06	40.02	16.02	56.10	630	2.60	0.52	0.024
40	0.09	39.92	15.99	56.00	880	3.63	0.73	0.033
40	0.07	39.24	15.71	55.01	680	2.86	0.57	0.026
40	0.10	40.31	16.16	56.57	990	4.05	0.81	0.037
40	0.08	40.40	16.18	56.66	770	3.14	0.63	0.029
40	0.07	40.23	16.11	56.41	720	2.95	0.59	0.027
40	0.06	40.47	16.20	56.73	640	2.61	0.52	0.024
40	0.07	40.22	16.10	56.39	710	2.91	0.58	0.026
40	0.11	40.43	16.21	56.75	1100	4.49	0.90	0.041
40	0.12	39.84	15.99	55.95	1240	5.13	1.03	0.047
40	0.16	39.21	15.76	55.12	1590	6.69	1.34	0.061
41	0.18	39.94	16.06	56.19	1790	7.39	1.48	0.067
41	0.20	40.17	16.17	56.54	1990	8.17	1.63	0.074
41	0.23	39.53	15.93	55.69	2290	9.55	1.91	0.087
41	0.09	40.26	16.13	56.48	880	3.60	0.72	0.033
41	0.17	39.96	16.06	56.18	1670	6.89	1.38	0.063
41	0.18	38.79	15.61	54.58	1830	7.78	1.56	0.071
41	0.19	39.29	15.81	55.30	1930	8.10	1.62	0.074
41	0.16	40.26	16.18	56.61	1620	6.63	1.33	0.060
41	0.11	40.34	16.18	56.63	1120	4.58	0.92	0.042

41	0.18	38.61	15.54	54.33	1830	7.81	1.56	0.071
42	0.07	39.50	15.82	55.39	700	2.92	0.58	0.027
42	0.11	40.28	16.15	56.54	1120	4.59	0.92	0.042
42	0.14	39.18	15.73	55.05	1370	5.77	1.15	0.052
42	0.13	40.90	16.41	57.43	1260	5.08	1.02	0.046
42	0.11	39.68	15.91	55.70	1120	4.65	0.93	0.042
42	0.11	40.11	16.08	56.30	1060	4.36	0.87	0.040
42	0.09	40.45	16.21	56.75	890	3.63	0.73	0.033
42	0.03	40.68	16.26	56.97	280	1.13	0.23	0.010
42	0.04	40.80	16.31	57.16	390	1.58	0.32	0.014
42	0.06	40.55	16.23	56.85	640	2.60	0.52	0.024
42	0.04	39.12	15.65	54.82	430	1.81	0.36	0.016
42	0.08	40.41	16.19	56.68	800	3.26	0.65	0.030
42	0.07	40.32	16.14	56.52	690	2.82	0.56	0.026
42	0.11	39.15	15.70	54.97	1130	4.76	0.95	0.043
43	0.08	38.34	15.36	53.78	810	3.48	0.70	0.032
43	0.09	40.46	16.21	56.76	930	3.79	0.76	0.034
43	0.10	39.91	16.00	56.02	1040	4.30	0.86	0.039
43	0.10	39.59	15.87	55.55	950	3.96	0.79	0.036
43	0.10	40.54	16.25	56.90	1040	4.23	0.85	0.038
43	0.09	40.58	16.26	56.93	940	3.82	0.76	0.035
43	0.09	40.43	16.20	56.71	890	3.63	0.73	0.033
43	0.08	40.06	16.04	56.18	790	3.25	0.65	0.030
43	0.07	40.44	16.19	56.71	730	2.98	0.60	0.027
43	0.08	40.90	16.38	57.36	820	3.31	0.66	0.030
43	0.11	40.72	16.32	57.15	1050	4.25	0.85	0.039
43	0.16	40.99	16.46	57.60	1550	6.24	1.25	0.057
43	0.17	40.39	16.24	56.80	1710	6.98	1.40	0.063
43	0.06	40.23	16.10	56.39	580	2.38	0.48	0.022
44	0.09	40.74	16.32	57.15	920	3.72	0.74	0.034
44	0.07	40.46	16.20	56.72	670	2.73	0.55	0.025
44	0.06	40.07	16.03	56.16	570	2.35	0.47	0.021
44	0.07	40.33	16.14	56.54	660	2.70	0.54	0.025
44	0.05	39.80	15.92	55.77	500	2.07	0.41	0.019
44	0.08	39.21	15.70	54.99	760	3.20	0.64	0.029
44	0.08	40.15	16.08	56.30	790	3.24	0.65	0.029
44	0.04	40.30	16.11	56.45	380	1.55	0.31	0.014
44	0.10	40.39	16.19	56.68	1000	4.08	0.82	0.037
44	0.07	39.95	15.99	56.00	650	2.68	0.54	0.024
44	0.04	39.97	15.98	55.98	390	1.61	0.32	0.015
44	0.02	38.76	15.49	54.28	240	1.02	0.20	0.009
44	0.02	39.53	15.80	55.35	210	0.88	0.18	0.008
44	0.06	39.31	15.73	55.10	590	2.48	0.50	0.023
44	0.06	40.10	16.05	56.20	590	2.43	0.49	0.022
44	0.10	39.20	15.71	55.01	950	4.00	0.80	0.036
44	0.00	40.30	16.09	56.39	0	0.00	0.00	0.000
44	0.10	40.55	16.25	56.90	950	3.86	0.77	0.035
44	0.15	39.44	15.85	55.44	1510	6.31	1.26	0.057
44	0.08	38.49	15.42	53.98	760	3.26	0.65	0.030
45	0.16	40.17	16.14	56.48	1630	6.69	1.34	0.061
45	0.13	38.92	15.62	54.67	1280	5.42	1.08	0.049
45	0.13	38.93	15.62	54.67	1260	5.34	1.07	0.049
45	0.13	38.66	15.52	54.31	1340	5.72	1.14	0.052
45	0.12	38.09	15.28	53.49	1150	4.98	1.00	0.045
45	0.13	38.92	15.62	54.67	1270	5.38	1.08	0.049
45	0.15	39.53	15.88	55.56	1540	6.42	1.28	0.058

45	0.10	38.77	15.54	54.40	950	4.04	0.81	0.037
45	0.07	39.11	15.66	54.85	730	3.08	0.62	0.028
45	0.07	39.17	15.68	54.92	690	2.91	0.58	0.026
45	0.13	39.33	15.79	55.25	1290	5.41	1.08	0.049
45	0.14	38.76	15.57	54.46	1400	5.96	1.19	0.054
45	0.07	38.75	15.51	54.33	670	2.85	0.57	0.026
45	0.06	39.13	15.66	54.86	620	2.61	0.52	0.024
45	0.13	38.48	15.45	54.07	1330	5.70	1.14	0.052
45	0.12	39.11	15.69	54.92	1170	4.93	0.99	0.045
45	0.10	39.04	15.65	54.79	1010	4.27	0.85	0.039
45	0.14	39.21	15.74	55.08	1350	5.68	1.14	0.052
45	0.13	38.82	15.58	54.53	1280	5.44	1.09	0.049
45	0.13	39.13	15.71	54.97	1330	5.61	1.12	0.051
45	0.15	39.39	15.82	55.35	1460	6.11	1.22	0.056
45	0.15	39.05	15.69	54.88	1500	6.33	1.27	0.058
45	0.12	38.85	15.59	54.56	1190	5.05	1.01	0.046
45	0.08	38.67	15.49	54.24	770	3.28	0.66	0.030
45	0.10	38.78	15.54	54.41	960	4.08	0.82	0.037
45	0.07	38.70	15.50	54.27	740	3.15	0.63	0.029
45	0.17	39.05	15.70	54.93	1730	7.31	1.46	0.066
45	0.13	39.35	15.80	55.28	1300	5.45	1.09	0.050
45	0.08	38.89	15.58	54.55	840	3.56	0.71	0.032
45	0.08	39.74	15.92	55.73	780	3.24	0.65	0.029
46	0.11	40.47	16.23	56.80	1050	4.28	0.86	0.039
46	0.10	39.22	15.72	55.04	980	4.12	0.82	0.037
46	0.08	39.42	15.78	55.27	750	3.14	0.63	0.029
46	0.06	39.30	15.73	55.09	620	2.60	0.52	0.024
46	0.10	39.45	15.81	55.36	990	4.14	0.83	0.038
46	0.08	39.61	15.87	55.56	820	3.41	0.68	0.031
46	0.08	39.11	15.67	54.86	810	3.41	0.68	0.031
46	0.08	39.38	15.77	55.23	800	3.35	0.67	0.030
46	0.08	39.41	15.79	55.27	810	3.39	0.68	0.031
46	0.10	39.45	15.82	55.37	990	4.14	0.83	0.038
46	0.07	39.30	15.73	55.10	660	2.77	0.55	0.025
46	0.09	40.09	16.06	56.23	860	3.54	0.71	0.032
46	0.06	40.14	16.07	56.27	620	2.55	0.51	0.023
46	0.07	39.93	15.99	55.99	740	3.06	0.61	0.028
46	0.10	40.12	16.08	56.30	990	4.07	0.81	0.037
46	0.11	39.63	15.89	55.63	1140	4.74	0.95	0.043
46	0.07	39.39	15.77	55.24	720	3.01	0.60	0.027
46	0.08	39.30	15.74	55.12	790	3.31	0.66	0.030
46	0.11	39.24	15.73	55.08	1070	4.50	0.90	0.041
46	0.12	38.97	15.63	54.72	1180	4.99	1.00	0.045
46	0.07	38.88	15.57	54.51	710	3.01	0.60	0.027
46	0.07	39.68	15.89	55.64	700	2.91	0.58	0.026
46	0.09	39.30	15.74	55.13	860	3.61	0.72	0.033
46	0.05	40.04	16.02	56.11	510	2.10	0.42	0.019
46	0.10	39.52	15.84	55.45	950	3.96	0.79	0.036
46	0.07	39.50	15.81	55.37	670	2.80	0.56	0.025
46	0.09	39.77	15.93	55.79	890	3.69	0.74	0.034
46	0.04	39.43	15.77	55.25	440	1.84	0.37	0.017
46	0.14	40.61	16.30	57.05	1420	5.77	1.15	0.052

Annexe 2 : Photographie de découpe des fragments pour analyses au sein des coquilles de brachiopodes. Chaque rectangle noir ou blanc représente 1 cm.





*Terebratula grandis*  
 $18,5 \pm 0,9$  Ma  
Gard, France



*Terebratula* sp.  
 $13,8 \pm 2,2$  Ma  
France

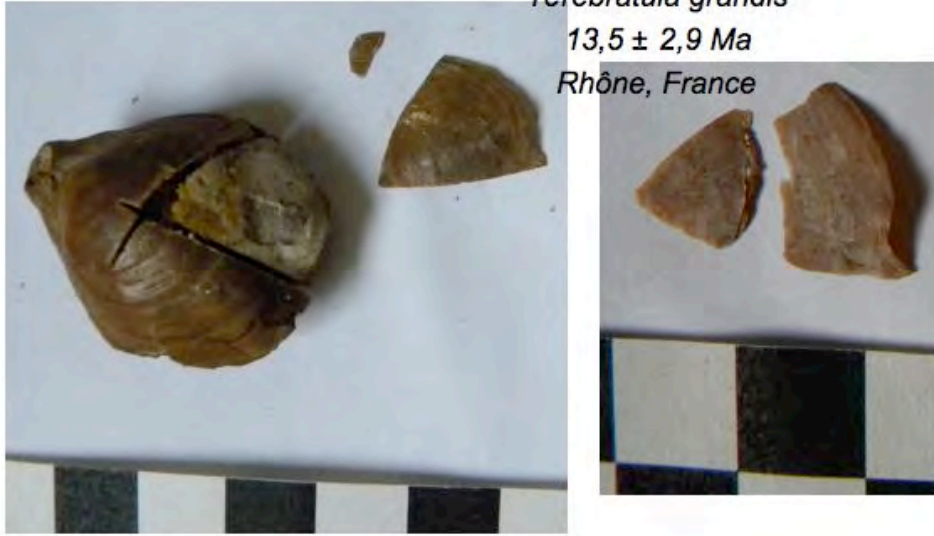




*Terebratula grandis*

13,5 ± 2,9 Ma

Rhône, France



*Terebratula perforata*

13,5 ± 2,9 Ma

Maine-et-Loire, France





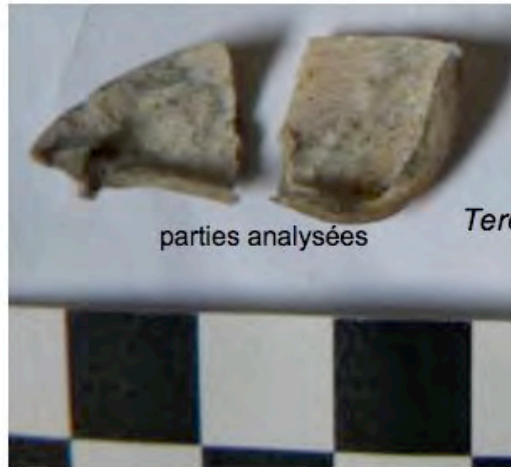
échantillon par ponçage  
après nettoyage

*Terebratula ampulla*  
 $10,8 \pm 5,5$  Ma  
Maine-et-Loire,  
France



*Terebratula grandis*  
 $9,4 \pm 2,2$  Ma  
France

échantillon poncé  
après nettoyage

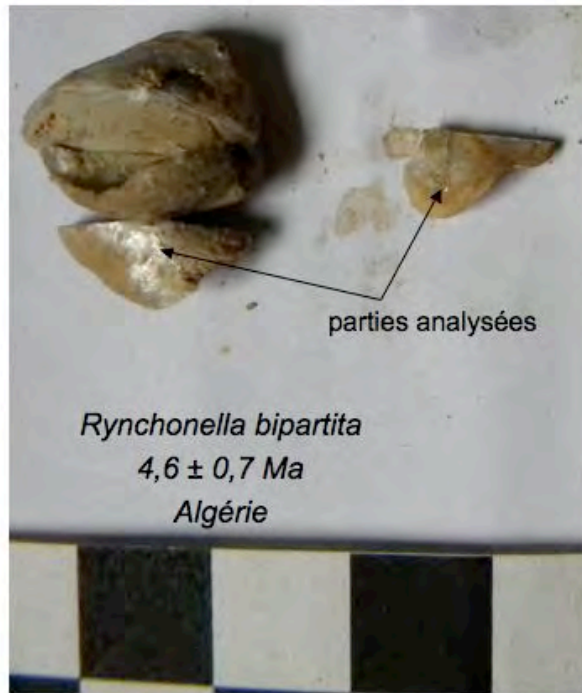


parties analysées

*Terebratula guinandiana*  
5,3 ± 0,0 Ma  
Sicile



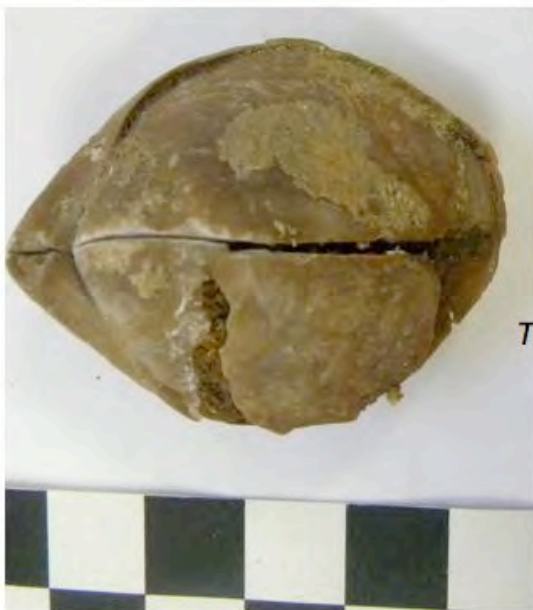
*Terebratula sp.*  
5,3 ± 0,0 Ma  
Algérie



*Rynchonella bipartita*  
 $4,6 \pm 0,7$  Ma  
Algérie



*Terebratula ampulla*  
 $4,0 \pm 1,4$  Ma  
Algérie



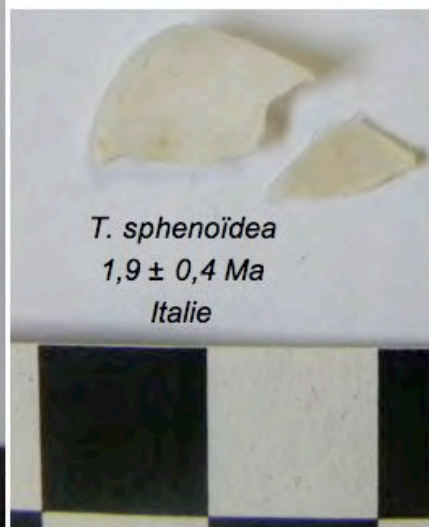
échantillon par ponçage de la  
surface après nettoyage



*Terebratula scillae*  
3,1 ± 0,5 Ma  
Italie



*Terebratula sinuosa*  
3,1 ± 0,5 Ma  
France



*T. sphenoides*  
1,9 ± 0,4 Ma  
Italie

**Résumé : Exploration des compositions isotopiques en magnésium des carbonates marins comme traceurs paléoenvironnementaux.**

mots clés : isotopes du Mg - calcite - cycle du Mg - brachiopodes

L'utilisation des compositions isotopiques en Mg des carbonates marins peut permettre l'étude du cycle biogéochimique de cet élément. Ainsi, les carbonates sont susceptibles d'enregistrer la composition isotopique de Mg de l'océan lors de leur précipitation. Cependant, il est nécessaire de comprendre les facteurs environnementaux (e.g. température, pH, Mg/Ca de la solution) qui peuvent contrôler ces compositions. Le premier objectif de cette thèse a donc été de déterminer les paramètres pouvant impacter les compositions isotopiques de Mg des carbonates par des précipitations expérimentales en conditions contrôlées. Il a ainsi été mis en évidence, dans les gammes considérées, mais qui restent restreintes, l'absence de contrôle de la température, du pH et du Mg/Ca de la solution sur le fractionnement isotopique du Mg lors de la précipitation des carbonates. Le fractionnement isotopique du Mg entre la solution et la calcite, à l'équilibre, a été évalué à  $-2,13 \pm 0,24 \text{ ‰}$  ( $2\sigma$ ) à partir de cette étude, combinée à des données de la littérature. Ces résultats ont ensuite été appliqués à l'étude des compositions isotopiques de Mg dans des coquilles de brachiopodes à la fois modernes et anciens. Pour cela, une quantification des effets vitaux vis-à-vis des isotopes du Mg lors de la croissance du brachiopodes a été réalisée. Ainsi, les zones en équilibre isotopique pour Mg, O et C et donc susceptibles d'être utilisables lors des reconstructions paléoenvironnementales sont situées au sein de la calcite interne sur les bords de la coquille. Les premières mesures des compositions isotopiques de Mg sur les derniers 60 Ma suggèrent des variations de la composition isotopique du Mg de l'océan qui pourraient être liées à un changement du flux de carbonate à l'océan.

**Abstract: Exploration of Mg isotope compositions of marine carbonates as paleoenvironmental proxy.**

Keywords: Mg isotopes - calcite - Mg cycle - brachiopods

Studying the Mg isotopic composition in marine carbonate can help to understand the biogeochemical cycle of this element. Indeed, carbonates may record seawater Mg isotopic composition during their precipitation. However, it is necessary to understand the possible control of some environmental factors (e.g. temperature, pH, Mg/Ca of the solution) on those compositions. Therefore, the first goal of this thesis was to determine parameters impacting carbonate Mg isotopic composition with experimental precipitations under controlled conditions. Thus, it has been shown, in restricted ranges, that temperature, pH and solution Mg/Ca have no influence on Mg isotopic fractionation during calcite precipitation. Equilibrium Mg isotopic fractionation between solution and calcite has been evaluated to  $-2.13 \pm 0.24 \text{ ‰}$  ( $2\sigma$ ) from this study, combined with published data. These results were then applied to a study of Mg isotopic compositions in modern and past brachiopod shells. For this, a quantification of vital effects with respect to Mg isotopes during the brachiopod growth was realized. The zones in isotopic equilibrium for Mg, O and C, and thus susceptible to be used for paleoenvironmental reconstruction, are in the inner calcite at the edge of the shell. The first measurements of Mg isotopic compositions for the last 60 Ma suggest variations of Mg isotopic compositions of the seawater which could be linked to changes of carbonate flux in the ocean.