



HAL
open science

**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**

Claire Rollion-Bard

► **To cite this version:**

Claire Rollion-Bard. 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. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001. Français. NNT : 2001INPL031N . tel-01749814

HAL Id: tel-01749814

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749814v1>

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

Thèse

[M] 2001 Rollion-BARD, C.

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité Géosciences

par

Claire Rollion-Bard

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.



Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Soutenue publiquement le 22 mai 2001 devant la commission d'examen :

- | | |
|--------------------|---|
| A. Juillet-Leclerc | LSCE, Gif-sur-Yvette, Rapporteur |
| C. Lécuyer | CPSP, Université de Lyon 1, Rapporteur |
| D. Allemand | OOE, Centre Scientifique de Monaco, Examineur |
| L. Vidal | CEREGE, Université Aix-Marseille III, Examineur |
| M. Chaussidon | CRPG, Nancy, Directeur de Thèse |
| C. France-Lanord | CRPG, Nancy, Directeur de Thèse |

Et bien, voilà, ça y est c'est fini. Pour conclure toutes ces années passées au CRPG, j'aurai voulu adresser seulement un merci à tout le monde, mais je pense que certaines personnes m'auraient dit que comme d'habitude c'était un peu court. Alors, puisqu'il faut développer...

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements à Marc Chaussidon et Christian France-Lanord pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et pour avoir co-dirigé mes travaux. Je les remercie pour m'avoir fait pleinement confiance et pour m'avoir laissé ainsi une grande autonomie.

Anne Juillet-Leclerc du Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement de Gif-sur-Yvette et Christophe Lécuyer du Centre de Paléontologie Stratigraphique et Paléoécologique de Lyon ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et je les en remercie.

Je remercie également Laurence Vidal du Centre Européen de Recherches et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement d'Aix-en-Provence et Denis Allemand de l'Observatoire Océanologique Européen de Monaco pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Merci à Edouard Bard pour m'avoir fourni les échantillons de corail et de bénitier et pour m'avoir aidée dans la compréhension de la géochimie des coraux.

Merci à Christine Castellaro pour toutes les conversations sur les coraux que nous avons eues et qui m'ont été très utiles.

Merci à l'équipe "sonde ionique" : Etienne pour m'avoir fait visiter Los Angeles, Denis pour, entre autres, m'avoir fait découvrir le lieu mythique "Chez Paulette" (son ambiance, ses nombreux danseurs - au plus 2 personnes - etc.) et pour avoir fini la soirée à sonner désespérément à une porte qui ne s'est jamais ouverte, et Michel pour être le seul à savoir apprécier la beauté si particulière de ma patate violette.

Merci à M'sieur Jean-Claude pour toutes nos conversations sur l'ancien temps au CRPG (finalement c'est pas si mal maintenant...) et tous ses petits conseils très utiles, à Madame Chantal Lehman à qui je souhaite un bon rétablissement car son humour me manque beaucoup (avec qui parler de pingouin ou de bières ?), à Isabelle et Valérie pour leur bonne humeur et leur disponibilité, à Pierre Coget pour tous ses petits trucs et astuces concernant la ligne à oxygène, à Daniel pour ses encouragements quotidiens à "l'écrivaine", à Dominique Gasquet pour m'avoir permis de "réviser" la cartographie et l'analyse structurale, à Gaston grâce à qui j'ai pu admirer de très belles pierres, à Jacques pour toutes nos conversations de fin de soirée, à Gilles pour nos discussions et nos lectures hautement intellectuelles (de toute façon, y'a que nous qui pouvons en comprendre la teneur philosophique...) et pour m'avoir fait découvrir sa délicieuse knack, à Jérôme A., compagnon de

sonde, qui était le seul à comprendre certaines frustrations et à partager mon goût pour Ranma et le collègue fou, fou, fou, à Mous pour m'avoir enfin permis de comprendre les paroles de "Didi" (?) (je sais pas si c'est comme ça que ça s'écrit), à Peggy pour avoir partagé pendant 4 ans le même bureau que moi et ainsi être devenue une complice de travail mais aussi de pots de thèse (qui connaît toutes les chansons ringardes mieux que nous ?), à Cécile et Christian pour être toujours là quand on a besoin d'eux, à Pascal A. rien que pour m'avoir dit que je lui faisais penser à Neve, à Tix pour être toujours présent dans les moments difficiles, à l'ancienne équipe, Albert, Franck, Pascal H. et Benoît, et à la nouvelle, Mathieu pour ne pas m'avoir invitée chez lui (si, si, vu la description, je te promets, je te remercie vraiment !) et Alice pour sa bonne humeur communicative. Enfin, merci à tous ceux que j'ai pu croiser pendant ces 5 années et avec qui j'ai pu partager d'agréables moments à la cafet'.

Merci à mon père et mes grand - parents qui m'ont toujours soutenue dans mes choix et qui ont toujours été intéressés par mon travail.

Un grand merci à Manu pour sa patience et son soutien de tous les jours. Et enfin je dédicace mon manuscrit à ma petite Marianne qui restera la plus belle réussite de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

Chapitre I - Introduction.....	p. 1
I. Les foraminifères.....	5
II. Les alkénones.....	5
III. Les coraux.....	6
Chapitre II - Mesures par Microsonde Ionique Caméca ims 1270.....	9
I. Instrumentation.....	10
I.1. La source d'ions primaires.....	13
I.1.1. Le duoplasmatron (O^- , O_2^- , O_2^+ , Ar^+).....	13
I.1.2. La source à Césium.....	14
I.1.3. Le canon à électrons.....	16
I.2. La colonne primaire.....	18
I.3. La colonne secondaire.....	19
I.3.1. L'optique de transfert.....	21
I.3.2. Le spectromètre de masse.....	23
I.3.2.a. Le secteur électrostatique.....	23
I.3.2.b. Le secteur magnétique.....	24
I.3.2.c. La partie couplage.....	25
I.3.3. La détection des ions secondaires.....	26
II. Analyse.....	32
II.1. Filtrage en énergie.....	32
II.2. Résolution de masse.....	34
II.3. Fractionnement instrumental.....	36
II.3.1. Influence du système isotopique étudié.....	37
II.3.2. Influence des conditions analytiques.....	38
II.3.3. La matrice.....	41

III. Mesures isotopiques d'oxygène, de carbone et de bore sur carbonates.....	43
III.1. Mesures isotopiques d'oxygène.....	45
III.2. Mesures isotopiques de carbone.....	46
III.3. Mesures isotopiques de bore.....	49
III.4. Fractionnement instrumental des carbonates.....	50
Chapitre III - Enregistrement paléoclimatique par les coraux.....	p. 55
I. Calcification.....	58
I.1. Variabilité temporelle de la calcification.....	60
I.2. Contrôle environnemental de la calcification.....	61
I.2.1. La chimie de l'eau de mer.....	61
I.2.2. La température.....	62
I.2.3. La lumière.....	62
II. Signification des traceurs géochimiques.....	63
II.1. Les éléments traces.....	63
II.1.1. Le bore.....	63
II.1.2. Le strontium.....	64
II.1.3. Le magnésium.....	65
II.1.4. L'uranium.....	65
II.2. Les isotopes stables.....	66
II.2.1. Les isotopes du bore.....	66
II.2.2. Les isotopes du carbone et de l'oxygène.....	70
II.2.2.a. Carbone.....	70
II.2.2.b. Oxygène.....	73
III. Fractionnement isotopique entre carbonate et eau.....	77
III.1. A l'équilibre.....	77
III.1.1. L'oxygène.....	77
III.1.2. Le carbone.....	81
III.2. Effet vital.....	83
III.2.1. Effet cinétique.....	84
III.2.2. Variation de $[\text{CO}_3^{2-}]$ et du pH.....	88

Chapitre IV - Analyse d'un échantillon de *Porites* actuel de Nouvelle-Calédonie

.....p. 91

I. Localisation de l'échantillon.....	91
II. Données climatiques.....	92
II.1. La température des eaux de surface (Sea Surface Temperature ou SST).....	92
II.2. La salinité des eaux (Sea Surface Salinity ou SSS).....	94
III. Préparation de l'échantillon.....	97
IV. Analyses par voie classique (attaque acide et spectrométrie de masse).....	98
IV.1. Compositions isotopiques d'oxygène.....	99
IV.2. Compositions isotopiques de carbone.....	103
IV.3. Relation $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$	103
V. Mesures à l'échelle micrométrique par sonde ionique.....	104
V.1. Mesures des compositions isotopiques d'oxygène.....	105
V.1.1. Validation des mesures faites à la sonde ionique.....	110
V.1.2. Influence de la matière organique ou d'inclusions fluides.....	112
V.1.2.a. Influence d'inclusions fluides.....	113
V.1.2.b. Influence de la matière organique.....	113
V.1.3. Comparaison avec les mesures de $\delta^{18}\text{O}$ à échelle millimétrique.....	114
V.2. Mesures des compositions isotopiques de carbone.....	116
V.3. Mesures des compositions isotopiques de bore.....	119
V.4. Mesures de compositions isotopiques à échelle micrométrique d'autres échantillons.....	122
V.4.1. Mesures de $\delta^{18}\text{O}$ d'un corail ancien.....	122
V.4.2. Mesures de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ d'une coquille de <i>Tridacna</i>	124
V.5. Variations extrêmes du $\delta^{18}\text{O}$ à l'échelle micrométrique chez les coraux.....	127
V.5.1. Effet réservoir - Distillation de Rayleigh.....	127
V.5.2. Variations du taux d'extension.....	127
V.5.3. Micro-architecture du corail.....	131
V.5.4. Influence des zooxanthelles.....	136
V.5.5. Changements biologiques.....	136
V.5.6. Variations de pH.....	137
V.6. Déséquilibre du $\delta^{13}\text{C}$ du squelette des coraux.....	139
VI. Conclusions.....	140

Chapitre V - Conclusion et perspectives.....p.142

Bibliographie.....149

Table des illustrations

Annexes

Annexe I : Mesures des standards de carbonate à la sonde ionique

a) Composition isotopique d'oxygène

b) Composition isotopique de carbone

c) Composition isotopique de bore

Annexe II : Valeurs mesurées des $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) par sonde ionique selon la distance pour les différentes sessions d'analyses

Annexe III : Valeurs mesurées des $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) par sonde ionique selon la distance (μm)

Annexe IV : Mesures de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) par sonde ionique et distance (μm) pour les zones 1 et 2

Annexe V : Oxygen Isotopes and Emerald Trade Routes Since Antiquity. Giuliani et al. (2000).

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I - INTRODUCTION

Les changements climatiques (périodes glaciaires et interglaciaires) sont étroitement liées aux océans. Emiliani (1955) a mis en évidence que les variations isotopiques d'oxygène de foraminifères planctoniques enregistrent les cycles glaciaires - interglaciaires et que ces cycles sont corrélés aux cycles de la théorie de Milankovitch (1930).

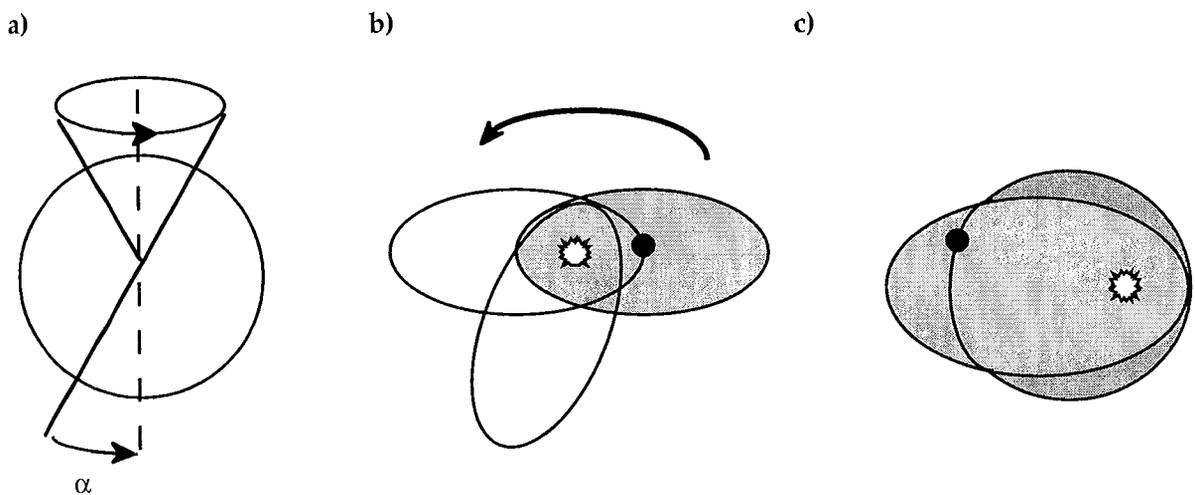


Fig. I-1 : Variations astronomiques de l'orbite terrestre. a) Obliquité ($T = 41\ 000$ ans).
 b) Précession des équinoxes ($T = 21\ 700$ ans). c) Excentricité ($T = 95\ 000$ ans).

Celui-ci avait émis l'hypothèse que l'alternance des stades glaciaires et interglaciaires était liée aux différents cycles des paramètres astronomiques de l'orbite terrestre (figure I-1) qui sont les suivants :

- la Terre tourne autour d'un axe qui possède une certaine inclinaison par rapport à la normale à l'écliptique (plan contenant l'orbite terrestre). Cet axe ne garde pas une direction fixe dans le temps et varie de $22^{\circ}02'$ à $24^{\circ}30'$ avec une période de 41 000 ans. Ce phénomène est appelé l'obliquité.

- L'orbite de la Terre autour du Soleil décrit une ellipse. Cette ellipse tourne autour de l'un de ses foyers (le Soleil) en 21 700 ans.

- L'excentricité de la trajectoire elliptique de la Terre varie entre 0,0005 et 0,0607 avec une période de 95 000 ans. Cette excentricité de l'orbite engendre un raccourcissement et une intensification des saisons hivernales et estivales.

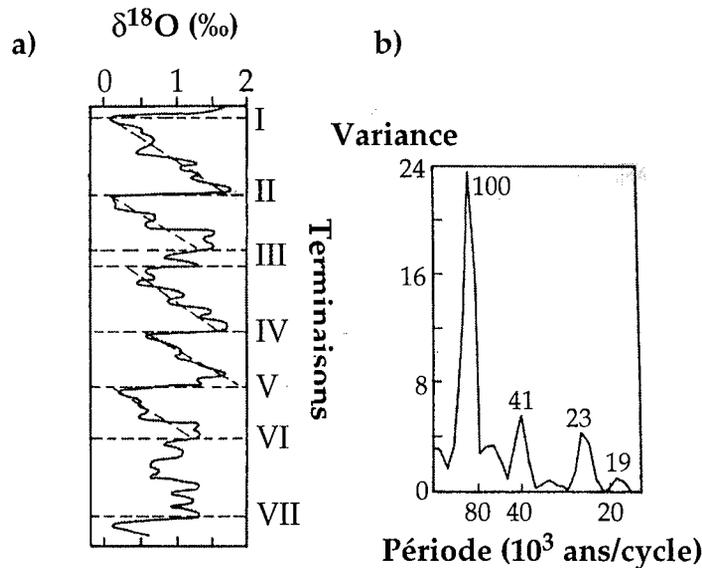


Fig. I-2 : a) Enregistrement du $\delta^{18}\text{O}$ de foraminifères pour les derniers 650 000 ans (d'après Imbrie et al., 1984). Les lignes horizontales en pointillés marquent la position des terminaisons. Celles en diagonale montrent les périodes de croissance de la calotte glaciaire. b) Analyse spectrale de l'enregistrement isotopique d'oxygène (d'après Imbrie, 1985).

Les changements dans la distribution saisonnière de l'insolation induits par les variations des cycles orbitaux sont les mécanismes de contrôle de premier ordre des cycles du climat. Broecker & Denton (1989) ont mis en évidence que les cycles glaciaires du Quaternaire ont été également caractérisés par des réorganisations brusques du système océan - atmosphère. L'enregistrement en $\delta^{18}\text{O}$ de foraminifères benthiques montrent une périodicité dominante à 100 000 ans, et des périodicités moins marquées à 19 000/23 000 ans et 41 000 ans (Hays et al., 1976 ; Imbrie, 1985). Ceci est, de plus, compliqué par la forme asymétrique du cycle à 100 000 ans (figure I-2). Ces baisses rapides du $\delta^{18}\text{O}$ sont appelées les terminaisons.

Ces terminaisons sont trop brusques pour être expliquées par un changement orbital (dans ce cas, l'excentricité). Ce sont plutôt des réorganisations massives et rapides du système océan - atmosphère qui peuvent rendre compte des cycles glaciaires. Dans l'océan actuel, des eaux suffisamment denses pour atteindre les fonds des océans se forment uniquement dans deux régions (figure I-3) : au Nord de l'Océan Atlantique (NADW - *North Atlantic Deep Water*) et dans l'Océan du Sud près de l'Antarctique (AABW - *Antarctic Bottom Water*). Dans ces régions, la densification est accomplie d'une part par la refroidissement et d'autre part par l'enrichissement en sel. En effet, NADW est une eau à 2 °C avec une salinité supérieure à 34,9 ‰ et AABW a une température inférieure à 0 °C et une salinité de l'ordre de 34,7 ‰ (Labeyrie et al., 1987). Les courants océaniques prennent de la chaleur à faibles latitudes et la relâchent à hautes latitudes. L'impact de cette chaleur est spécialement important au Nord de l'Océan Atlantique.

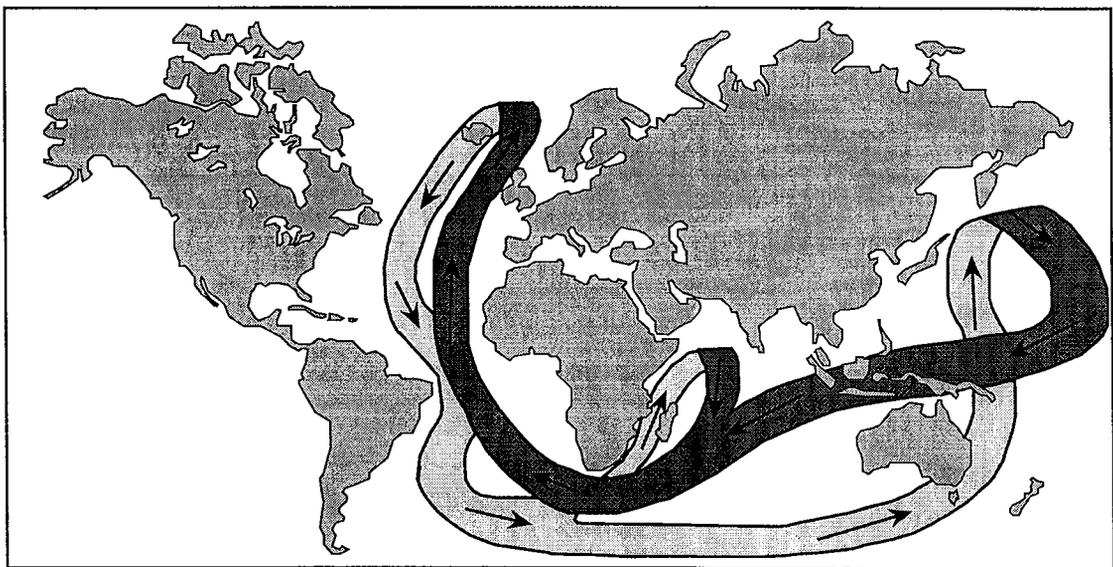


Fig. I-3 : Schéma du courant océanique profond salé (en gris clair). Le courant se crée dans l'Atlantique Nord (NADW). Il plonge vers les abysses et part vers le Sud. La plupart de cette eau salée se mélange dans les eaux du Pacifique. (D'après Broecker & Denton, 1990).

Durant la période glaciaire, le "convoyeur", c'est-à-dire le courant océanique profond salé, est grandement affaibli voire inexistant, ce qui prive certaines régions

du bonus de chaleur. Cet affaiblissement a notamment été enregistré par les rapports Cd/Ca des foraminifères benthiques (Boyle & Keigwin, 1985/86).

Ce rôle des océans a aussi été mis en évidence par l'étude des bulles d'air de la calotte glaciaire. Ceci a permis, entre autre, d'obtenir un enregistrement de la variation de CO₂ (gaz à effet de serre) au cours du temps. Cet enregistrement de CO₂ est en phase avec les variations de la température et montre un appauvrissement de l'ordre de 85 ppmv lors des périodes glaciaires (Barnola et al., 1987 ; Genthon et al., 1987 ; Jouzel et al., 1987 ; Jouzel et al., 1993). Cet appauvrissement correspond à une baisse de température de l'ordre de 1,2 °C (Broccoli & Manabe, 1987). Seul l'océan apparaît comme réservoir assez important pour expliquer ces changements de teneur en CO₂.

Les variations climatiques paraissent ainsi être liées à plusieurs facteurs qui sont :

- les cycles astronomiques de Milankovitch : précession, obliquité et excentricité ;
- les variations de la teneur en CO₂ de l'atmosphère et des autres gaz à effet de serre (notamment la teneur en vapeur d'eau - Broecker, 1997) ;
- la variation de la circulation océanique via l'affaiblissement, voire la disparition, de la formation du courant NADW ;
- et plus récemment, le développement des activités anthropiques qui apportent une large quantité de CO₂ dans l'atmosphère.

Afin de mieux appréhender les conditions paléoclimatiques, il a fallu trouver des traceurs de ces conditions. Les traceurs couramment utilisés sont les données historiques (journaux ou tout document écrit), les pollens fossiles qui renseignent sur les plantes existant à un moment donné, les cernes d'arbre par l'intermédiaire de leur largeur, leur densité et leur composition isotopique, des forages dans la calotte glaciaire... Pour la connaissance des paléotempératures des océans, trois traceurs sont surtout utilisés : les foraminifères, les alkénones et les coraux.

I. Les foraminifères

Les foraminifères donnent des indications de température de deux manières : par des statistiques sur l'assemblage des espèces ou par leur composition isotopique en oxygène (Erez & Luz, 1983 ; Spero et al., 1997 ; Bemis et al., 1998). La méthode de statistique de comptage des espèces est la méthode la plus ancienne pour déterminer la température puisqu'elle a déjà été présentée par Schott en 1935. Mais elle a vraiment été mise au point dans les années 70 (Imbrie & Kipp, 1971 ; Hutson, 1977). Cette méthode a été utilisée, entre autre, pour fournir les premières cartes à grande échelle de températures de l'océan glaciaire (CLIMAP, 1976, 1981). La précision de cette méthode est comprise entre 0,4 et 1,9 °C (Wefer et al., 1999).

Pour la mesure du $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite des foraminifères, l'inconvénient est que cette valeur dépend de la température de l'eau de mer dans laquelle vivent les foraminifères, mais aussi des changements de $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer elle-même. La composition isotopique de l'eau de mer reflète elle-même plusieurs paramètres qui sont des caractéristiques globales comme le volume des calottes de glace (Shackleton, 1987), mais aussi des caractéristiques plus locales comme le rapport évaporation/précipitation et la circulation océanique (Craig & Gordon, 1965). La précision de cette méthode est de ± 1 °C (Rohling & Bigg, 1998).

II. Les alkénones

Les alkénones sont des molécules organiques fabriquées par les coccolithes (en particulier *Emiliana huxleyi*). Le rapport de certains de leur composés insaturés (noté $U_{37}^K = [37:2]/[37:2 + 37:3]$ où 37:2 et 37:3 sont les composés insaturés deux et trois fois, respectivement) est fonction de la température (Brassel et al., 1986 ; Prahl & Wakeman, 1987 ; Prahl et al., 1988 ; Sonzogni et al., 1997, Müller et al., 1998). La précision est de $\pm 1 - 1,5$ °C selon la courbe de calibration utilisée.

III. Les coraux

Comme pour les foraminifères, le $\delta^{18}\text{O}$ du squelette aragonitique des coraux est fonction de la température (Weber & Woodhead, 1970 ; Weber & Woodhead, 1972 ; Land et al., 1977 ; Fairbanks & Dodge, 1979 ; entre autres) et du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer environnante. L'avantage des coraux par rapport aux foraminifères est qu'ils ont une croissance rapide et continue (de l'ordre du centimètre par an) et qu'ils possèdent des bandes saisonnières de croissance, ce qui permet de faire une datation rapide des lieux d'échantillonnage du squelette.

Mais, il existe quelques problèmes au niveau de l'enregistrement de la composition isotopique d'oxygène du squelette. En effet, la calibration $\delta^{18}\text{O}$ - température n'est pas unique pour un même genre de corail, voire même pour une même espèce. La figure I-4 illustre la diversité des calibrations qui existent pour le genre *Porites* qui est le genre le plus couramment utilisé pour les études paléoclimatiques à partir des coraux. Ainsi, pour un même $\delta^{18}\text{O}$, il peut exister jusqu'à une vingtaine de degrés de différence dans le calcul des températures, si nous prenons les calibrations les plus extrêmes. En éliminant les deux calibrations extrêmes, il reste quand même une incertitude de l'ordre de 5 °C sur la température. De plus, les pentes des calibrations étant également assez différentes (de 0,113 - Castellaro, 1999- à 0,350 ‰/°C - Linsley et al., 1999), il existe également de fortes disparités dans l'interprétation d'une variation dans la composition isotopique d'oxygène. Ainsi, 1 ‰ de variation peut s'interpréter, selon la calibration utilisée, par une variation de température de 2,8 à 8,8 °C. Etant donné que le refroidissement estimé pour le dernier maximum glaciaire (LGM : *Last Glacial Maximum*, il y a 21 000 ans) est d'environ 4 - 5 °C, l'incertitude sur les températures estimées à partir du $\delta^{18}\text{O}$ des coraux est donc trop élevée.

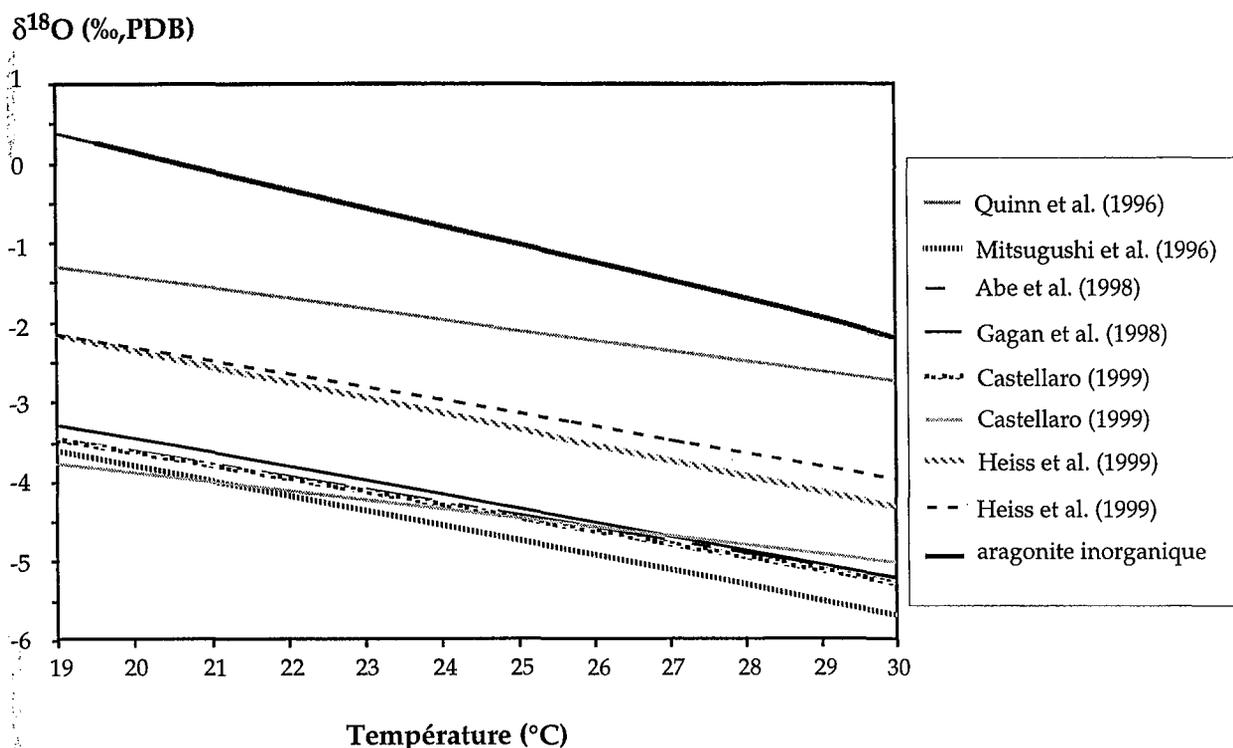


Fig. I-4 : Diverses calibrations $\delta^{18}\text{O}$ - température pour l'espèce *Porites lutea* (d'après Mitsugushi et al., 1996 ; Quinn et al., 1996 ; Gagan et al., 1998 ; Castellaro, 1999 ; Heiss et al., 1999). La calibration pour l'aragonite inorganique est également représentée. La différence entre cette calibration et celles des coraux est l'effet "vital".

De plus, les coraux, comme certaines espèces de foraminifères, ne précipitent pas leur squelette aragonitique en équilibre isotopique avec l'eau de mer environnante. Ils sont appauvris en ^{13}C et ^{18}O par rapport à la valeur de l'équilibre. Ceci est appelé l'effet "vital" (Urey et al., 1951). Cet effet "vital" serait dû soit à des effets cinétiques lors de la précipitation de l'aragonite, soit à des variations du pH et de la concentration en ions carbonates du fluide calcifiant en ce qui concerne le $\delta^{18}\text{O}$ et serait dû, pour le carbone, soit aux mêmes effets cinétiques que pour l'oxygène, soit à des mélanges de source de CID (Carbone Inorganique Dissous).

L'analyse à petite échelle a pu être développée grâce à la sonde ionique qui permet des microanalyses *in situ* dans des échantillons. De nombreux systèmes isotopiques ont ainsi pu être étudiés avec une résolution spatiale d'une dizaine de μm dans des échantillons d'origine variée comme par exemple l'hydrogène dans des

matériaux extraterrestres (Zinner et al., 1983 ; McKeegan et al., 1985 ; Deloule & Robert, 1995) dont les analyses consomment seulement 10^{-11} g d'échantillon ou le soufre au niveau d'inclusions présentes dans des diamants (Chaussidon et al., 1987). Les développements de la sonde ionique Caméca ims 1270 pouvant atteindre une haute résolution de masse et de la multicollecion (les isotopes sont mesurés simultanément) permettent de mesurer les rapports isotopiques de C et O avec une meilleure précision. Les premières applications ont été dans les domaines de la cosmochimie (Mojzsis et al., 1996) et du traçage de l'origine des émeraudes (Giuliani et al., 2000).

Une étude à l'échelle micrométrique grâce à une sonde ionique peut ainsi permettre de mieux comprendre les mécanismes d'enregistrement de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dans le squelette corallien.

La première partie de ce mémoire présente les différents éléments d'une sonde ionique avec une description plus détaillée des particularités de la sonde Caméca ims 1270 installée au CRPG. Elle montre également la précision obtenue sur les standards de carbonate pour les différents systèmes isotopiques étudiés (bore, carbone et oxygène).

La deuxième partie est une synthèse bibliographique sur les enregistrements de $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{13}\text{C}$ par les coraux, ainsi que des différentes hypothèses proposées pour expliquer l'effet "vital".

La troisième partie montre l'application du développement des mesures à la sonde au problème des coraux. Cette étude porte sur les mesures de $\delta^{18}\text{O}$, de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{11}\text{B}$ à l'échelle micrométrique d'un corail moderne, du genre *Porites*, ceci permettant de mieux appréhender la complexité de l'enregistrement des compositions isotopiques d'oxygène, de carbone et de bore dans le squelette corallien.

CHAPITRE II

MESURES PAR MICROSONDE IONIQUE

CAMECA IMS 1270

II - MESURES PAR MICROSONDE IONIQUE CAMECA IMS 1270

Une grande part de mon travail en thèse a consisté à la mise au point et au développement de mesures isotopiques d'oxygène et de carbone assez précises pour être utilisées en climatologie (précision de l'ordre de 0,2 ‰ ce qui correspond à une précision de 1 °C sur la température) avec une sonde ionique Cameca ims 1270. Avant de décrire les conditions techniques de l'analyse isotopique de l'oxygène, du carbone et du bore, je vais exposer les principes de la sonde ionique (Slodzian, 1980). De façon très générale, la sonde ionique utilise un faisceau d'ions primaires de grande énergie qui bombardent la surface d'un échantillon pour en extraire des ions secondaires. Ces ions secondaires sont ensuite accélérés et triés en masse soit avec un quadropole, par temps de vol ou grâce à un secteur magnétique. Les premiers développements d'une technique de mesure sur une aire sélectionnée sont dus à Slodzian (1964). Leur appareil était essentiellement un microscope d'ions secondaires capable de résolution de masse.

La microsonde ionique est un instrument qui permet des microanalyses *in situ* de minéraux dans des échantillons préparés comme des sections polies standards. Presque tous les éléments de l'hydrogène jusqu'à l'uranium peuvent être détectés et beaucoup peuvent être analysés quantitativement jusqu'à des parts par millions ou même en-dessous. Les diverses applications de mesures à la sonde ionique ont été détaillées par Castaing et al. (1978), Shimizu et al. (1978), Shimizu & Hart (1982a), Reed (1984) et Hinton (1995).

I. Instrumentation

Durant l'analyse à la microsonde ionique, la surface de l'échantillon est bombardée avec un faisceau d'ions focalisé de haute énergie. L'impact de chaque ion déplace des atomes dans l'échantillon créant une collision en cascade qui force des atomes de surface qui ont reçu plus que leur énergie de liaison à être éjectés (figure II-1).

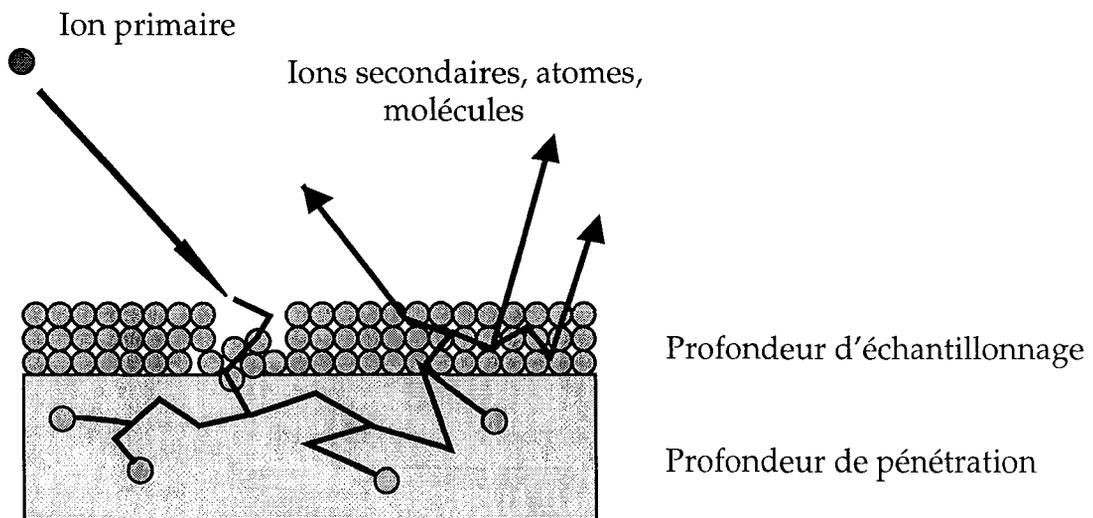


Fig. II-1 : Processus d'ionisation dans l'échantillon bombardé par un faisceau d'ions primaires (d'après Hinton, 1995).

Bien que beaucoup des atomes de la matrice soient émis sous forme de particules neutres, certains sont éjectés sous forme d'ions qui peuvent être accélérés par un champ électrostatique pour l'analyse au spectromètre de masse.

Dans sa forme la plus simple, la microsonde ionique consiste en une source d'ions primaires (bombardant), une colonne optique qui génère au final un faisceau d'ions primaires focalisés, un système d'extraction qui transfère les ions secondaires de la surface de l'échantillon à la fente d'entrée du spectromètre de masse et un spectromètre de masse (figure II-2).

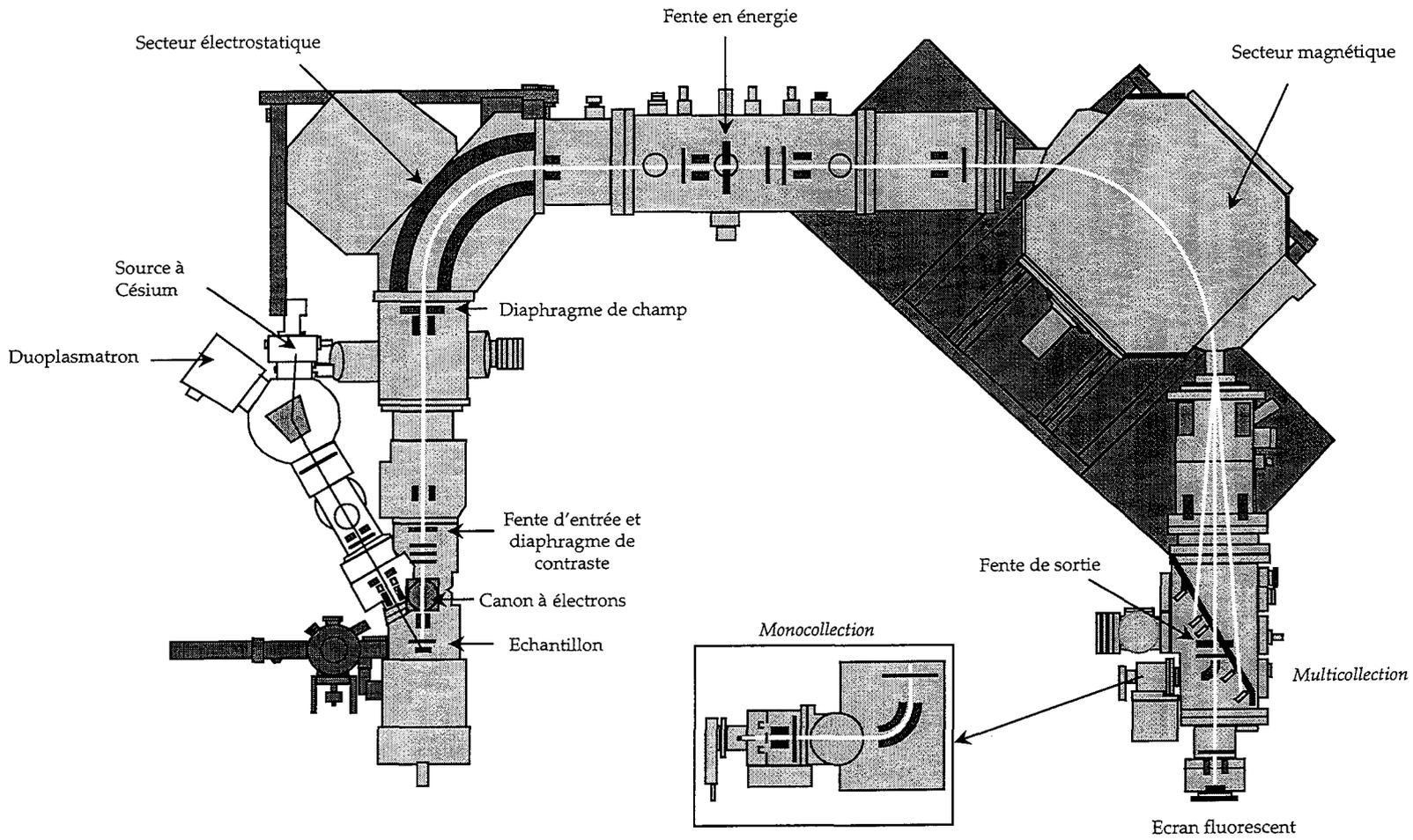


Fig. II-2 : Schéma de la sonde ionique Caméca ims 1270 (d'après un document Caméca).

Afin d'optimiser la reproductibilité et la fiabilité des mesures, la sonde ionique est pourvue d'un système de traitement optique du signal qui lui confère la qualité de microscope ionique. En produisant des images de la distribution des ions sur un plan focal (plan cross-over), on peut visualiser le faisceau d'ions secondaires. Cette dualité microscope - analyseur requiert trois plans de focalisation : en image, en énergie et en masse. Ces trois focalisations sont assurées respectivement par l'optique de transfert, le secteur électrostatique et le secteur magnétique.

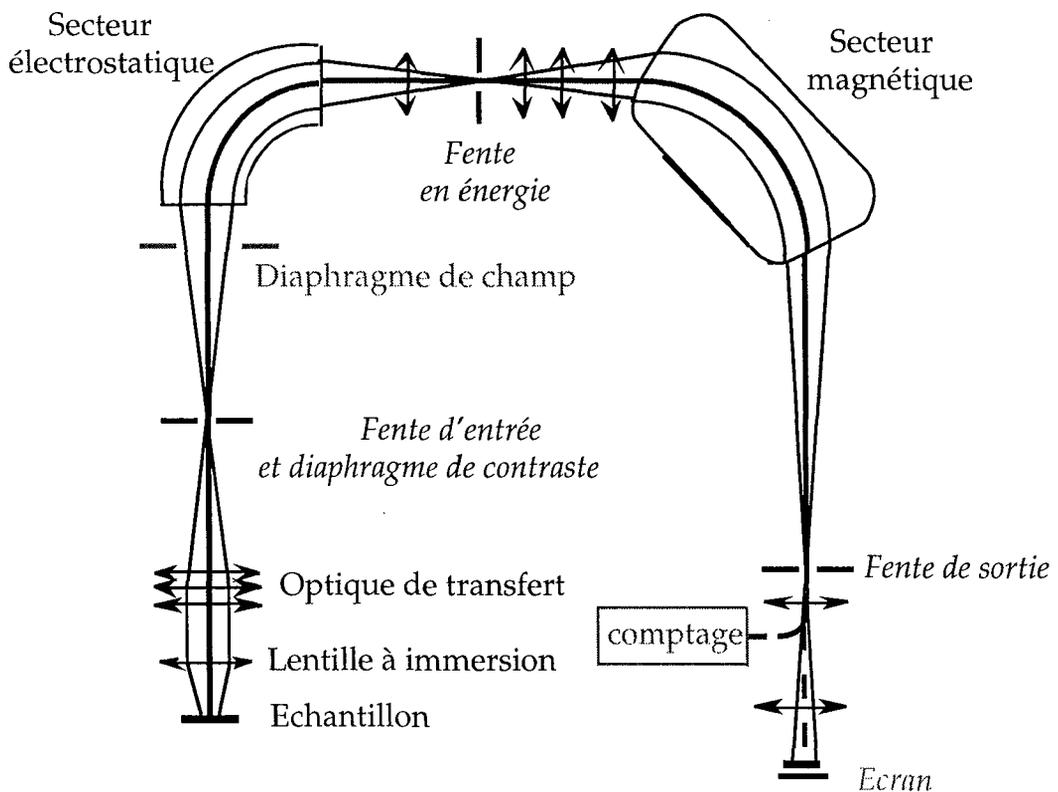


Fig. II-3 : Schéma montrant la position des plans image et cross-over. Les plans "image" sont représentés en gris et les plans "cross-over" en italique.

Deux plans optiques différents peuvent être distingués (figure II-3) :

- le plan image dans lequel la position des ions ne dépend que de leur position initiale dans l'échantillon lors de l'émission et non pas de leur énergie initiale ;

- le plan cross-over dans lequel la position des ions ne dépend que de leur énergie initiale lors de l'extraction et non pas de leur position initiale dans l'échantillon.

Dans la suite de ce chapitre, les différentes parties composant une sonde ionique seront décrites brièvement.

I.1. La source d'ions primaires

Le faisceau primaire utilisé pour l'analyse de la plupart des matériaux géologiques consiste presque toujours en ions O^- ou Cs^+ . La taille de faisceau minimale de Cs^+ est environ $0,2 \mu m$ comparée à $0,5 \mu m$ pour O_2^+ et $5 \mu m$ pour O^- .

I.1.1. Le duoplasmatron (O^- , O_2^- , O_2^+ , Ar^+)

Le duoplasmatron a été développé par von Ardenne (1956). Il consiste en une cathode de nickel creuse, une électrode intermédiaire mobile et une anode percée (figure II-4).

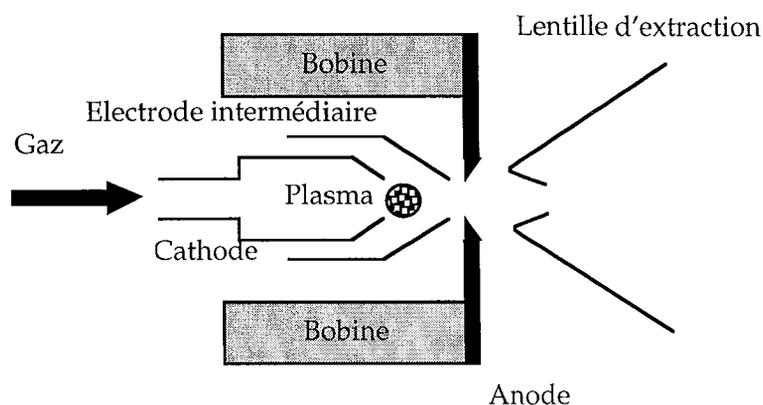


Fig. II-4 : Schéma d'un duoplasmatron (d'après un document Caméca).

Un arc électrique est formé par une fuite de gaz dans la cathode creuse. L'électrode intermédiaire confine, à la fois physiquement et magnétiquement, le plasma formé par l'arc. Le plasma passe à travers le trou de l'anode et les ions extraits de la surface sont accélérés dans la colonne primaire. Des ions positifs ou négatifs peuvent être extraits selon le choix de la polarité de la tension d'accélération et la position de l'électrode. L'ion primaire le plus communément utilisé est O^- qui est préférable aux espèces positives pour des échantillons isolants car les effets de charge sont minimisés.

Des ions primaires d'autres éléments présents au niveau de la source peuvent être produits, notamment de l'eau et des métaux qui forment les parties internes de la source (principalement le nickel). S'ils ne sont pas ôtés du faisceau primaire, ils seront implantés dans la surface de l'échantillon et seront éjectés avec les éléments de la matrice. Pour cette raison, la plupart des sondes ioniques utilisent un filtrage primaire pour s'assurer que de telles impuretés sont enlevées avant d'atteindre l'échantillon.

I.1.2. La source à Césium

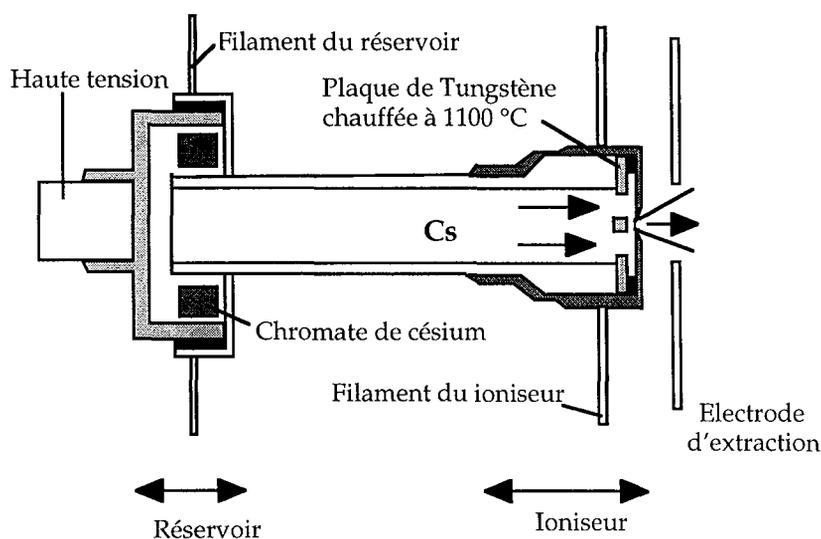


Fig. II-5 : Schéma d'une source à césium (d'après un document Caméca).

Les ions Cs^+ sont produits par chauffage d'un réservoir de Cs métal et diffusion du Cs vers un capillaire (Storms et al., 1977). Le Cs est évaporé et ionisé sur la surface du métal chaud au bout du capillaire et envoyé dans la colonne primaire. Pour éviter de devoir manier du Cs métal, une source qui utilise du chromate de Cs ($\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) a été développée (figure II-5) (Slodzian et al., 1991).

Diamètre du faisceau (μm)

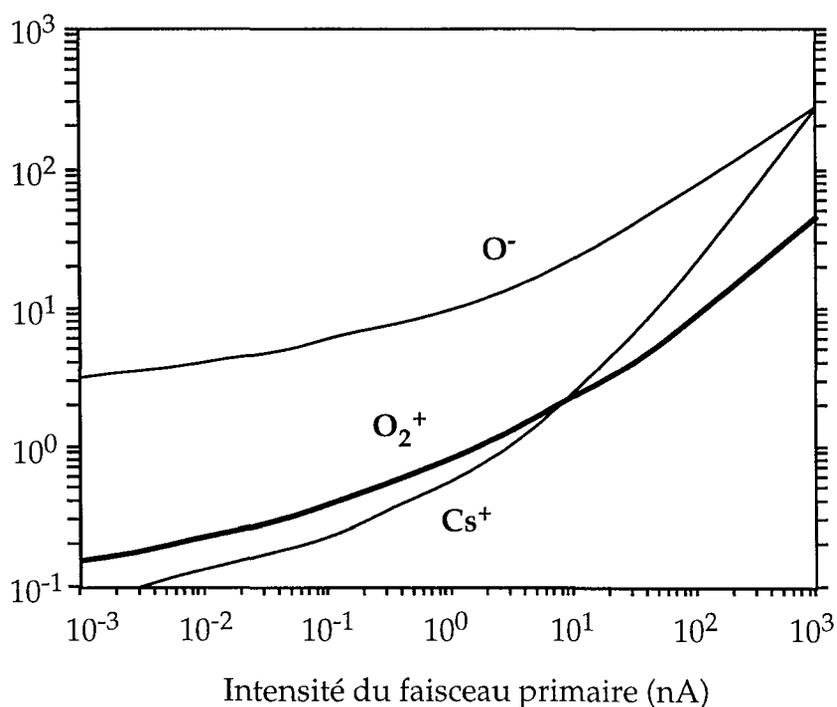


Fig. II-6 : Relations entre l'intensité et le diamètre du faisceau primaire selon les ions primaires émis (d'après Hinton, 1995).

Les densités de faisceau produites par la source Cs^+ sont similaires à celles de O_2^+ produites par le duoplasmatron, mais approximativement 10 fois plus élevées que celles de O^- . Les densités de faisceau typiques sont de $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour Cs^+ et O_2^+ , mais seulement $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour O^- (Hinton, 1995). Les courants maximum obtenus sont, cependant, les mêmes pour O^- et Cs^+ (figure II-6).

Le choix de la source dépend de la potentialité de l'élément à analyser à s'ioniser plutôt sous forme d'ions négatifs (ions primaires positifs) ou d'ions positifs (ions primaires négatifs) comme le montre la figure II-7.

Rapport M^-/M^+

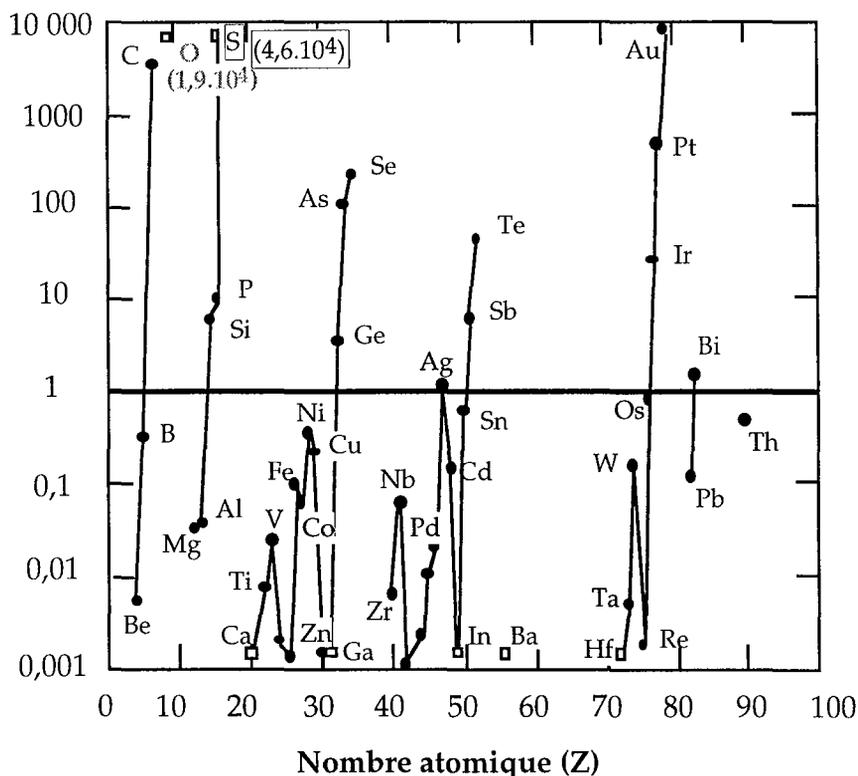


Fig. II-7 : Rapports de rendement d'émission des ions secondaires M^-/M^+ pour un bombardement en ions primaires Cs^+ et O^- (d'après Storms et al., 1977).

I.1.3. Le canon à électrons

Lors du bombardement d'un échantillon par des ions positifs tels que Cs^+ , l'implantation des ces ions et l'émission accrue d'électrons créent une accumulation de charges positives en surface de l'échantillon (figure II-8). Ces charges positives tendent à dévier le faisceau primaire. Pour compenser cet effet, il existe un canon à électrons situé au niveau de la chambre. C'est un

canon à incidence normale (NEG - Normal Electron Gun). Les électrons émis par le canon n'atteignent pas l'échantillon, mais forment un nuage au-dessus de la surface, ce qui permet une auto-compensation des charges lorsque celles-ci apparaissent.

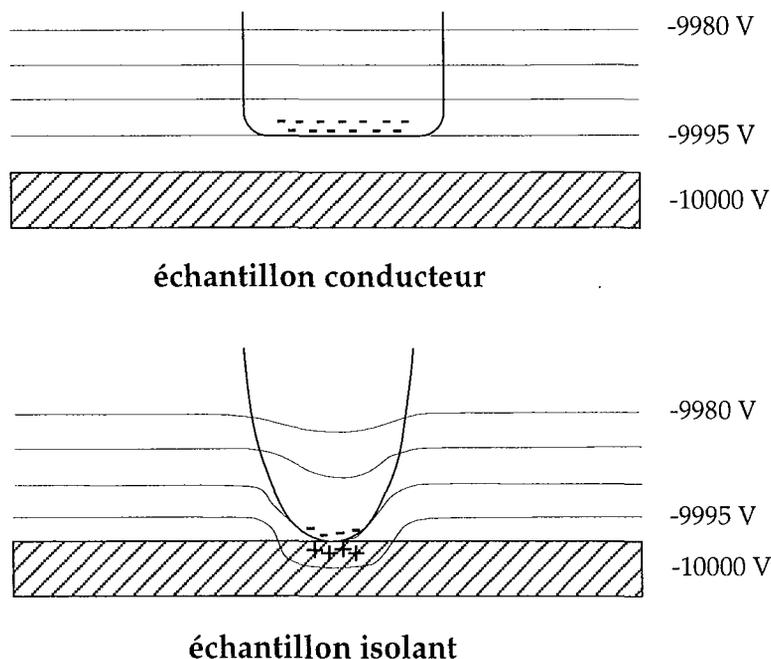


Fig. II-8 : Auto-compensation des charges à la surface d'un échantillon isolant (d'après un document Caméca).

La position du faisceau d'électrons est réglée horizontalement grâce à la bobine Bx et verticalement grâce à la bobine Bya (figure II-9). Le faisceau d'ions secondaires étant également dévié par ces bobines, il est nécessaire de rétablir sa trajectoire grâce à la bobine Byb qui aura donc une valeur de champ différente selon les ions à analyser.

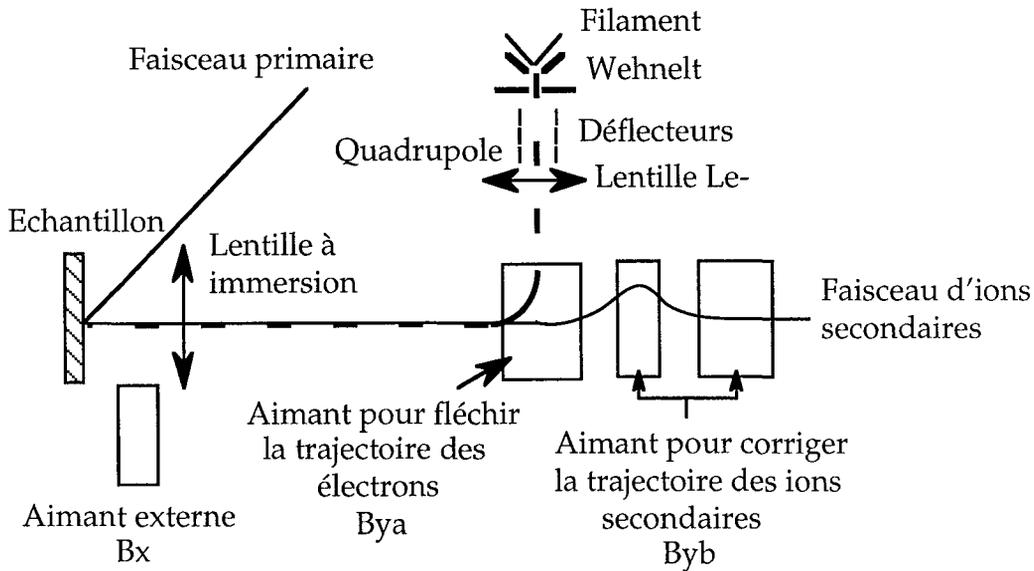


Fig. II-9 : Schéma du canon à électrons (d'après un document Caméca).

1.2. La colonne primaire

Les ions extraits de la source sont focalisés par une série de lentilles électrostatiques (figure II-10). La taille finale du faisceau primaire est dépendante de sa focalisation par différentes lentilles, déflecteurs et stigmatiseurs de la colonne primaire.

Les diaphragmes et les lentilles de la colonne primaire peuvent être également réglés de manière à ce que la lentille finale focalise une image d'un diaphragme uniformément illuminée plutôt que la source elle-même. Ce "mode Kohler" ou "mode du diaphragme projeté" donne un faisceau de plus faible densité mais a l'avantage d'une distribution de courant très homogène. Le trou de bombardement produit est ovoïde (essentiellement une image du diaphragme). La taille est fixée par la taille du diaphragme primaire choisie plutôt que par les aberrations du système optique des ions primaires et peut être changée en sélectionnant un diaphragme de taille différente.

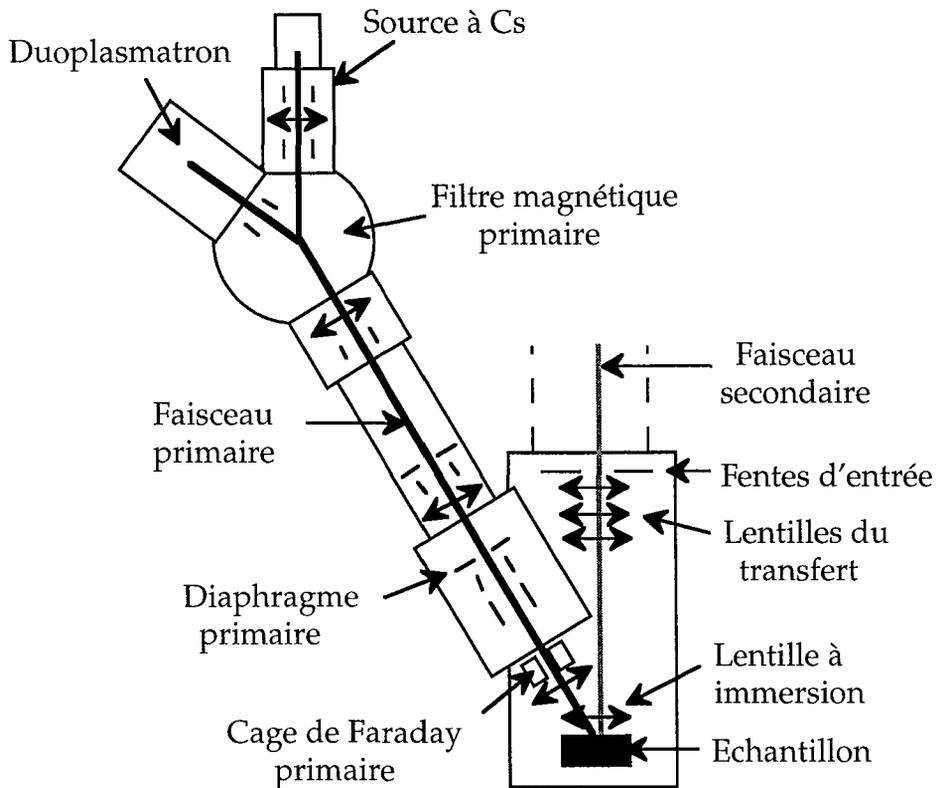


Fig. II-10 : Schéma de la colonne primaire (d'après un document Caméca).

I.3. La colonne secondaire

Les caractéristiques principales du processus de bombardement créant les ions secondaires sont (McKeegan, 1987) :

- tous les atomes émis viennent des couches atomiques superficielles de l'échantillon et notamment de la surface de l'échantillon (Williams, 1983). Donc, celle-ci doit être non contaminée par les éléments que l'on veut analyser et les analyses doivent être réalisées sous un vide important.

- La formation des ions secondaires a lieu dans une gamme de temps de l'ordre de 10^{-13} seconde (Williams, 1979). Donc, l'ion nouvellement formé est très proche de sa position originale au niveau de la surface de l'échantillon et ce mode de production se prête facilement à des analyses locales et des applications de microscope ionique (Slodzian, 1980).

- La majorité des atomes émis ont des énergies cinétiques de seulement quelques dizaines d'eV (figure II-11).

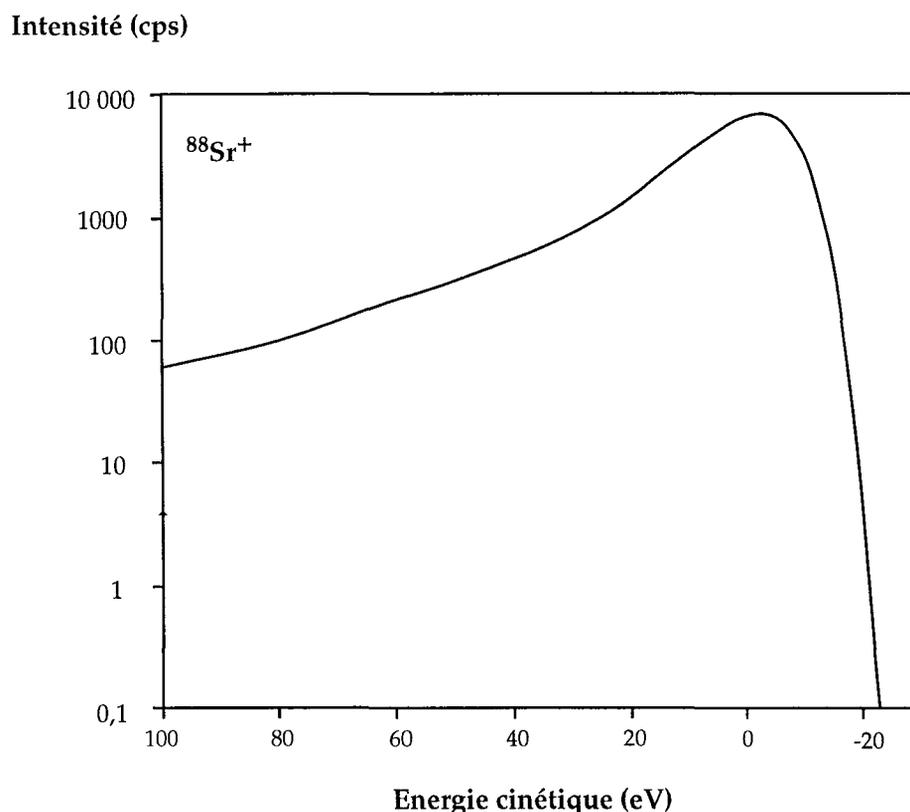


Fig. II-11 : Exemple de spectre en énergie pour l'ion $^{88}\text{Sr}^+$ réalisée sur une sonde Caméca ims 3f. La tension d'accélération secondaire est de + 4 500 V et la distribution en énergie est obtenue avec une fenêtre en énergie fermée à quelques eV.

- Les ions secondaires émis ont une large distribution angulaire et une grande gamme d'énergies cinétiques (bien que la distribution ait un maximum à quelques eV, la queue d'énergie peut s'étendre jusqu'à presque 1 keV ; Metson et al., 1984). Cependant, le spectromètre de masse ne peut séparer que des ions de rapports masse sur charge (m/q) différents dans un faisceau d'ions qui a une certaine dispersion en énergie. Donc, le système optique doit modifier le flux d'ions émis en réduisant leur différence en énergie avant qu'ils n'entrent dans le spectromètre de masse.

- Les ions secondaires sont éjectés de la surface de l'échantillon avec des énergies initiales, des directions et des positions différentes dans l'aire bombardée. Alors que la plupart des ions ont une énergie inférieure à 20 eV, une proportion significative d'ions atomiques a des énergies beaucoup plus élevées. Malgré les variations spatiales, d'énergie et angulaires, le spectromètre de masse doit être capable de résoudre des différences de masse pour éliminer les interférences isobariques des ions moléculaires.

I.3.1. L'optique de transfert

Les systèmes d'extraction des ions secondaires sont donc conçus pour transférer le maximum possible d'ions secondaires émis à travers la fente d'entrée du spectromètre de masse (Slodzian, 1980 ; Slodzian, 1988). L'échantillon est soumis à une haute tension (1 - 10 kV) et les ions sont accélérés vers une électrode d'extraction maintenue à la masse (lentille à immersion). Les ions secondaires sont focalisés sur la fente d'entrée du spectromètre de masse par des lentilles de transfert. Dans le cas de l'ims 1270, il existe trois lentilles de transfert appelées LT 1, LT 2 et LT 3. Toute configuration de ces trois lentilles est équivalente à une seule lentille située entre LT 1 et LT 3. Le choix des lentilles de transfert utilisées donne accès à plusieurs grandissements entre l'ouverture du diaphragme de champ et la taille de l'aire imagée sur l'échantillon. Ainsi, les grandissements possibles varient en continu de 55 à 450 selon les tensions appliquées à chacune des trois lentilles.

Les diaphragmes dans le système d'extraction (diaphragme de contraste et diaphragme de champ) éliminent les ions avec des trajectoires extrêmes, créant ainsi un filtrage en énergie avant que les ions entrent dans le spectromètre de masse (figure II-12).

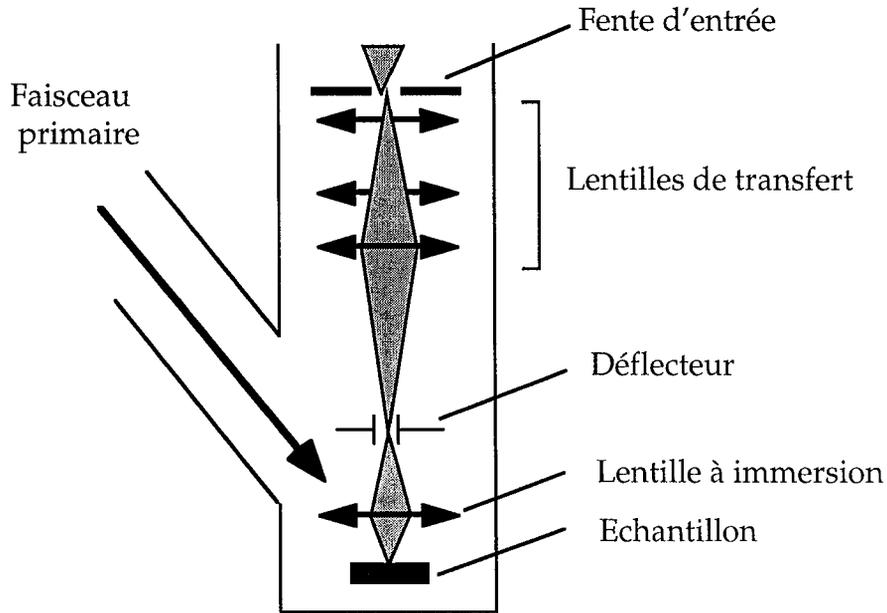


Fig. II-12 : Schéma de la partie transfert (d'après un document Caméca).

L'optique du transfert a deux fonctions principales. Premièrement, elle transforme les images virtuelles formées par l'électrode d'extraction en images réelles grossies de la surface de l'échantillon et du cross-over. Ces images réelles peuvent être collimatées par des diaphragmes pour limiter le champ de vue et le maximum d'énergie latérale acceptée pour les ions secondaires. Deuxièmement, l'optique de transfert optimise la sensibilité qui est sujette aux contraintes imposées par les besoins du spectromètre de masse pour l'analyse à une résolution de masse donnée. Ceci est obtenu en changeant les grossissements des images de la surface de l'échantillon et du cross-over.

Le diaphragme de champ transmet seulement les ions venant d'une certaine aire de la surface de l'échantillon, tandis que le diaphragme de contraste réduit la taille du cross-over, réduisant ainsi les aberrations sphériques et améliorant la résolution spatiale de l'image ionique.

I.3.2. Le spectromètre de masse

Le spectromètre de masse est composé d'un secteur électrostatique qui disperse les ions en énergie sans dispersion en masse et d'un secteur magnétique qui permet un tri en fonction du rapport masse/charge (m/q) des ions secondaires (figure II-13). Le spectromètre de masse est capable d'atteindre des résolutions de masse (MRP - *Mass Resolving Power* $\equiv M/\Delta M$, où ΔM est la largeur du pic à 10 % de la hauteur du pic) jusqu'à environ 20 000.

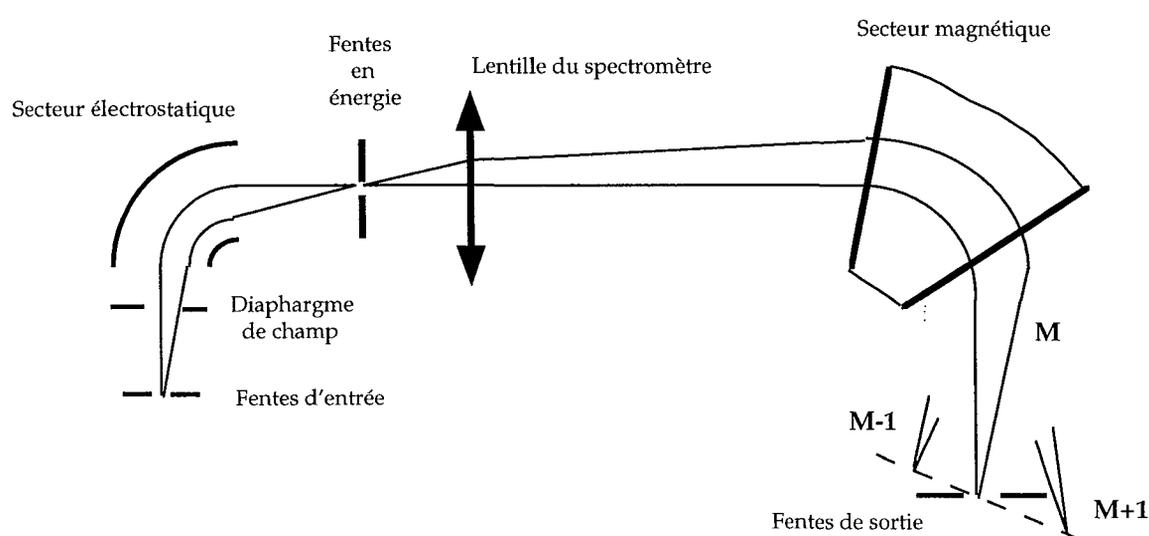


Fig. II-13 : Schéma du spectromètre de masse (d'après un document Caméca).

I.3.2.a. Le secteur électrostatique

Le secteur électrostatique (ou ESA - *Electrostatic Analyser*) forme une image du cross-over qui est dispersée en énergie. Dans le plan image, une fente est placée pour sélectionner des bandes en énergie jusqu'à 130 eV de largeur. Cette fente en énergie est employée pour réduire les aberrations chromatiques dans le cas de mesures à forte résolution de masse et aussi pour enlever les ions moléculaires avec la technique connue sous le terme de "filtrage en énergie" (Zinner & Crozaz, 1986 - voir § II-1).

Le secteur électrostatique est constitué de deux plaques hémisphériques entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel. Le mouvement des ions dans ce secteur électrostatique dépend de leur énergie. Le rayon R de la trajectoire circulaire d'un ion accéléré par la différence de potentiel V dans un champ électrostatique E est donné par :

$$R = 2 \frac{V}{E}$$

Ainsi, plus l'énergie initiale de l'ion est élevée et plus le rayon de la trajectoire est grand étant donné que E est constant (figure II-14).

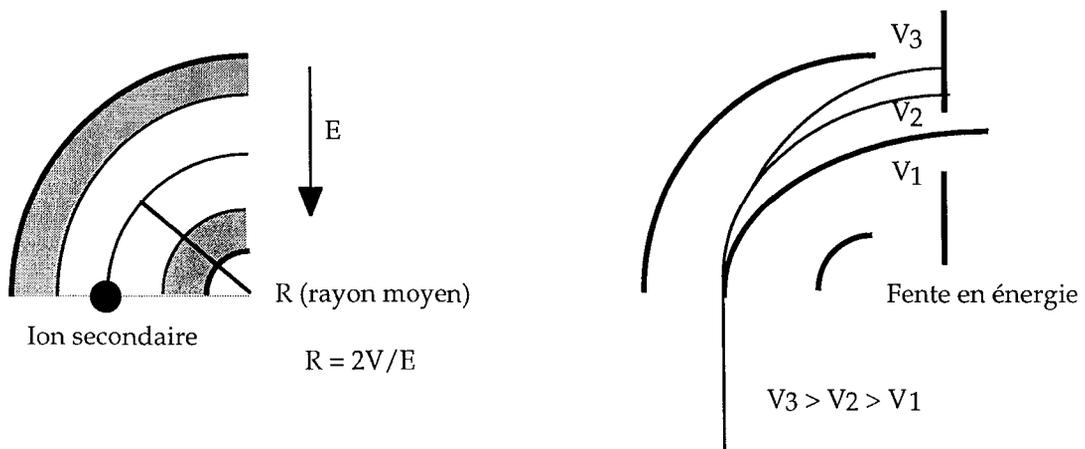


Fig. II-14 : Trajectoire des ions secondaires dans le secteur électrostatique.

V.3.2.b. Le secteur magnétique

Le mouvement des ions dans un champ magnétique uniforme est gouverné par leur charge, leur énergie et leur masse (figure II-15). L'énergie d'un ion donné est la somme de celles produites par le potentiel d'extraction (1 - 10 kV) et par le processus de bombardement (0 - > 150 eV). Le rayon r de la trajectoire circulaire d'un ion chargé q fois de masse m accéléré par la différence de potentiel V dans le champ magnétique B est donné par :

$$r = \frac{1}{B} \times \sqrt{\frac{2mV}{q}}$$

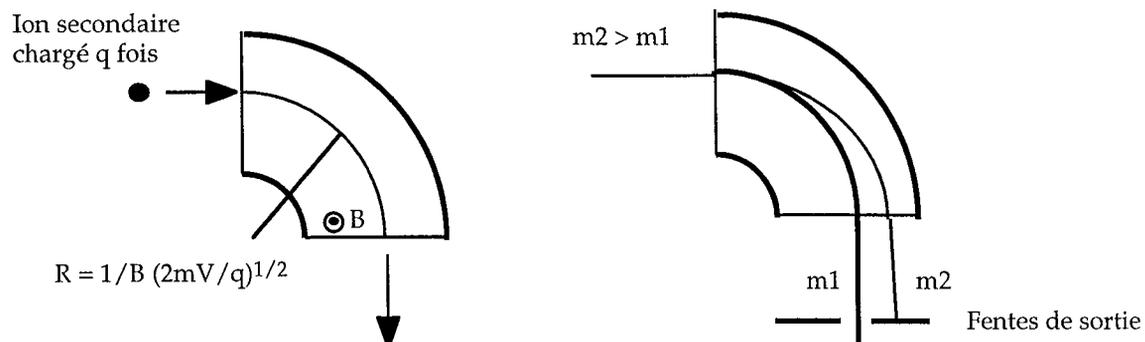


Fig. II-15 : Trajectoire des ions secondaires dans le secteur magnétique.

I.3.2.c. La partie couplage

Dans le cas de la sonde ionique Caméca ims 1270, il existe une série de lentilles et de défecteurs situés entre le secteur électrostatique et le secteur magnétique (cette partie est appelée couplage). Celle-ci permet aux ions sortant du secteur électrostatique d'être focalisés avant leur entrée dans le secteur magnétique. Cette focalisation existe également pour les autres sondes ioniques et est assurée par la lentille du spectromètre. Mais étant donné que la longueur séparant les deux secteurs est plus importante pour la sonde ims 1270 et ainsi provoque une défocalisation du faisceau secondaire, il a été nécessaire de mettre plusieurs lentilles. Celles-ci sont de deux sortes : des lentilles circulaires "classiques" (ou lentilles de Einzel) et des lentilles rectangulaires. L'utilisation des lentilles circulaires seules définit le mode circulaire et l'utilisation des lentilles rectangulaires seules définit le mode XY ou mode rectangulaire. Ce mode permet une meilleure transmission et est utilisé, par exemple, pour les datations U-Pb.

Cependant, dans le cas du mode XY, l'image ionique de l'échantillon projeté sur l'écran fluorescent est 5 fois plus grande en X qu'en Y. Le contraire

est observé pour l'image de la fente. C'est pourquoi, le mode circulaire est toujours utilisé pour l'alignement.

I.3.3. La détection des ions secondaires

Un secteur électrostatique situé juste après la fente de sortie permet d'envoyer les ions soit sur un écran fluorescent, où grâce à un jeu de lentilles, il est possible de sélectionner un plan image ou un plan cross-over, soit sur un système de comptage d'ions.

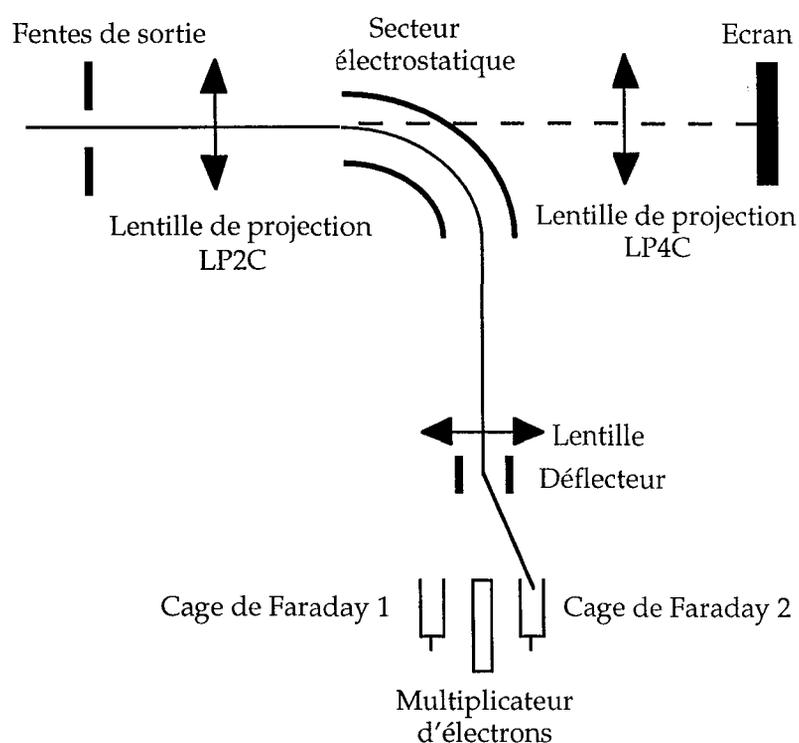


Fig. II-16 : Schéma de la détection. Les différents détecteurs sont choisis suivant la tension appliquée au niveau du défecteur (d'après un document Caméca).

Les ions secondaires qui passent à travers la fente de sortie du spectromètre de masse peuvent être détectés par une cage de Faraday, ou un multiplicateur d'électrons (figure II-16).

Si les intensités des ions secondaires sont très élevées ($> 10^6$ coups par seconde), une cage de Faraday est appropriée et le courant peut être mesuré directement (figure II-17).

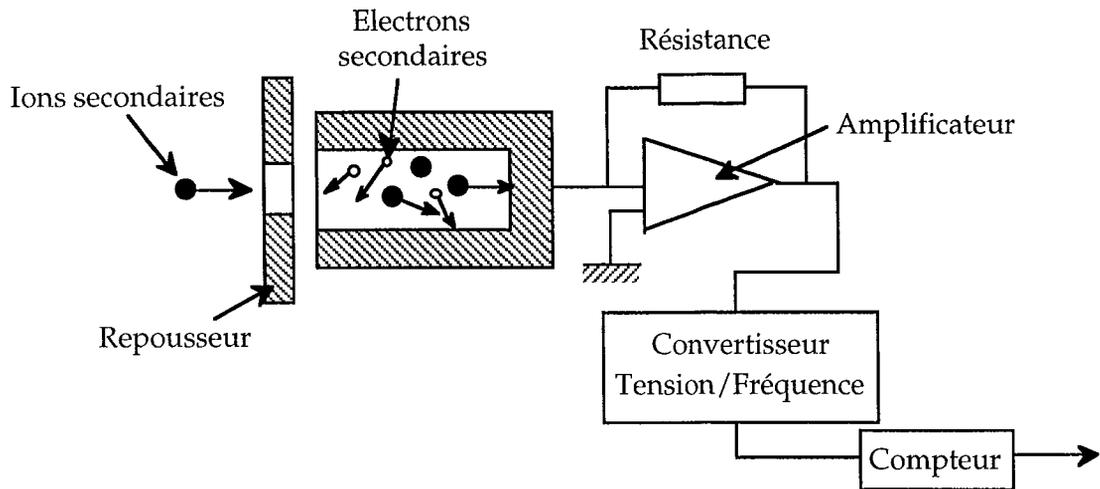


Fig. II-17 : Schéma de principe d'une cage de Faraday (d'après un document Caméca).

Cependant, si l'intensité des ions mesurée est plus faible, alors le multiplicateur d'électrons est employé. Il convertit l'impact de chaque ion en une multitude d'électrons qui fournissent un courant mesurable par un système d'acquisition capable d'individualiser chaque impact ionique initial (figure II-18). L'efficacité de la conversion ion en électrons varie d'un élément à un autre et entre isotopes d'un même élément (Rudat & Morrison, 1978 ; Zinner et al., 1986 ; Fahey et al., 1987 ; Harte & Otter, 1992). En général, lorsqu'un détecteur vieillit, de telles variations s'amplifient. Pour neutraliser cet effet, il faut passer des standards et des échantillons inconnus dans les mêmes conditions au niveau du détecteur.

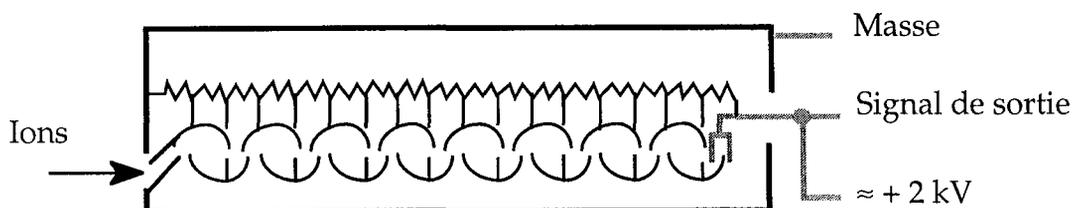


Fig. II-18 : Schéma d'un multiplicateur d'électrons (d'après un document Caméca).

Lorsque les taux de comptage sont très élevés, certaines impulsions arrivent virtuellement ensemble au niveau du détecteur. En effet, le détecteur ne peut répondre à une seconde impulsion tant que la première n'a pas été complètement traitée. Ce temps nécessaire entre deux impulsions est appelé "temps mort". Quand un multiplicateur d'électrons est utilisé, il est donc nécessaire de faire une correction des pertes de comptage dues au "temps mort" :

$$I_{\text{vraie}} = I_{\text{mesurée}} \cdot (1 - \tau \cdot I_{\text{mesurée}})$$

où I est l'intensité du comptage et τ est le "temps mort". Pour la sonde ionique ims 1270, le "temps mort" du multiplicateur d'électrons en monocollection est de 44 ns et celui des multiplicateurs de la multicollection est de 63 ns. Ces "temps morts" ont été imposés électroniquement.

La détection de concentrations très faibles est dépendante du bruit de fond sur le détecteur. Le bruit de fond sur un multiplicateur d'électrons est normalement inférieur à 0,1 coup par seconde et souvent moins que 0,01 coup par seconde. Le bruit de fond est mesuré systématiquement afin de corriger les intensités mesurées à différentes masses. Cette procédure implique généralement la mesure d'une masse à laquelle aucun pic d'ions secondaires n'est attendu.

Pour la sonde ionique Caméca ims 1270, il existe aussi la possibilité de mesurer des ions de masses différentes simultanément (multicollection). En effet, dans le cas exposé ci-dessus, pour analyser des masses différentes, il faut changer de valeur de champ. Dans le mode multicollection, il est possible d'analyser plusieurs masses relativement proches pour une même valeur de champ. Le principe est que des détecteurs (cages de Faraday ou multiplicateur d'électrons) sont placés sur des chariots mobiles. Ainsi, on peut les déplacer en face des masses que l'on veut analyser (figure II-19). L'intérêt de la multicollection est un gain en temps et un gain en précision par rapport à la monocollection. En effet, étant donné que les ions sont mesurés en même temps, il y a moins d'imprécision due à l'évolution de l'intensité au cours du temps.

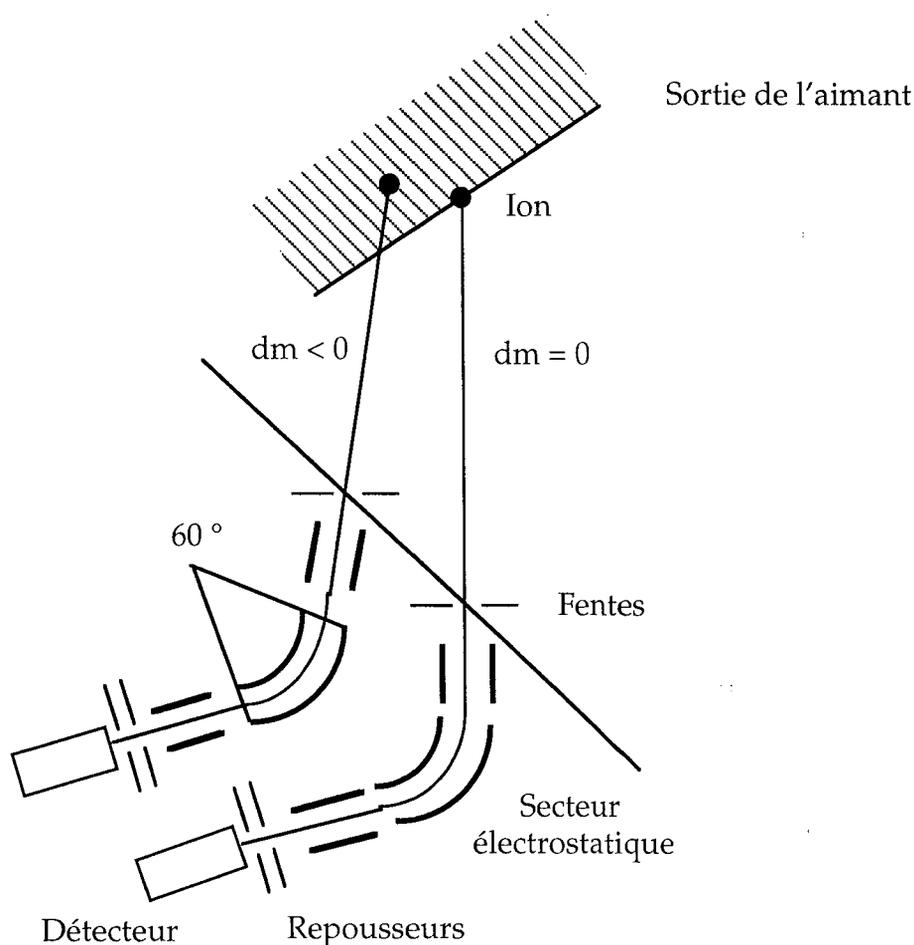


Fig. II-19 : Schéma de la multicollection (d'après un document Caméca).

La multicollecion de le sonde ims 1270 possède 2 chariots fixes qui sont des cages de Faraday et 5 chariots mobiles. Ces 5 collecteurs peuvent être soit des cages de Faraday, soit des multiplicateurs d'électrons (figure II-20). La configuration choisie dépend des ions les plus couramment analysés en multicollecion. Sur la sonde ims 1270 de Nancy, le chariot H1 est une cage de Faraday et les autres chariots sont des multiplicateurs d'électrons.

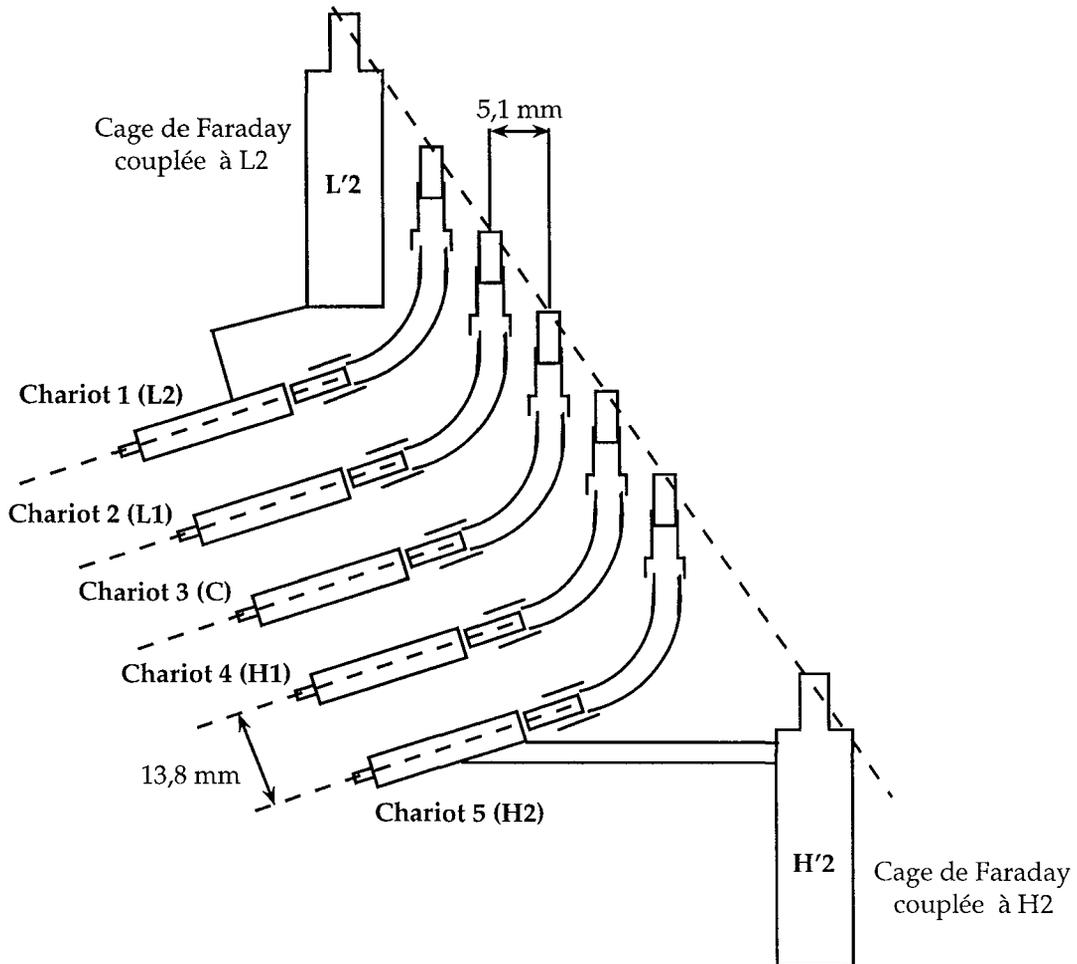


Fig. II-20 : Schéma de la configuration de la multicollecion (d'après un document Caméca).

La distance entre les différents chariots de collecteur (D) est fonction du rayon de l'aimant (R) et de la différence de masse entre les ions que l'on veut analyser.

$$D = R \frac{\Delta M}{M}$$

Dans le cas de la sonde ims 1270, il est possible d'analyser des isotopes du lithium (${}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}$) jusqu'aux isotopes du plomb (${}^{207}\text{Pb}$ et ${}^{208}\text{Pb}$). Etant donné que le rayon de l'aimant est de 585 mm, l'écartement des chariots peut donc aller de 83 mm (entre L2 et H2) à 2,8 mm (quand les chariots sont les uns contre les autres) respectivement.

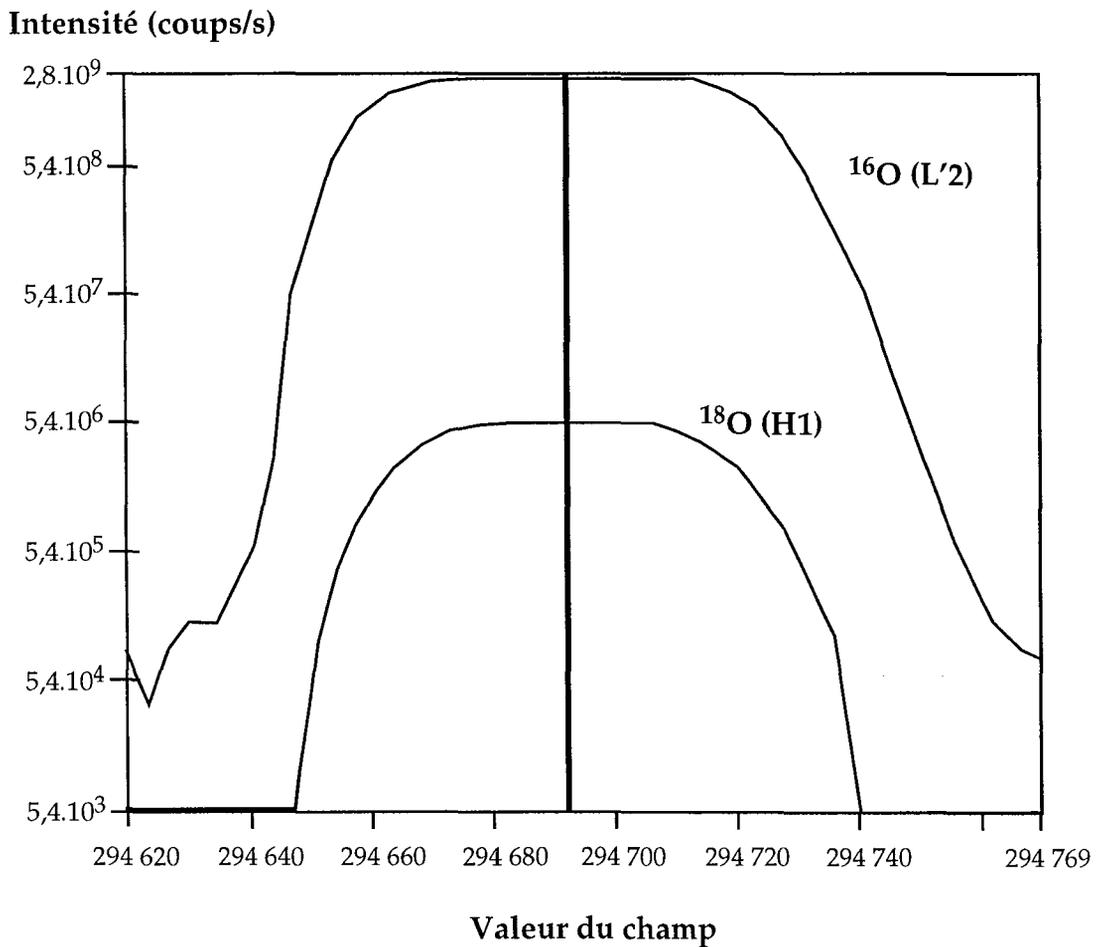


Fig. II-21 : Exemple de pics en multicollection. Les isotopes mesurés sont ${}^{16}\text{O}$ sur L'2 et ${}^{18}\text{O}$ sur H1.

Avant toute analyse avec la multicollection, il faut d'abord procéder à un inter-calibrage des cages de Faraday. Il faut en effet calculer un gain pour

chacune d'entre elles afin que la mesure d'une masse donne toujours le même nombre de coups quelque soit la cage de Faraday utilisée. Il faut également que les pics soient tous centrés sur une même valeur de champ (figure II-21).

II. Analyse

Selon la polarité de la tension d'accélération des ions secondaires, des ions positifs ou négatifs peuvent être extraits. Ces ions sont des ions d'éléments individuels, mais aussi des molécules ionisées résultant de la combinaison d'éléments présents dans la matrice (incluant les espèces qui bombardent). Ces ions moléculaires peuvent consister en 2, 3 atomes ou plus. Il y a donc une forte probabilité que, dans des minéraux complexes chimiquement, l'intensité mesurée à une masse donnée inclut une contribution des ions moléculaires. Un moyen d'éviter l'interférence isobarique des ions pluri-atomiques est le filtrage en énergie.

II.1. Filtrage en énergie

La distribution en énergie des ions atomiques et des ions moléculaires n'est pas la même (figure II-22). Ainsi, la fente en énergie placée après le secteur électrostatique permet un filtrage en énergie. Il est possible d'éliminer une partie des ions pluri-atomiques en fermant la fente en énergie et en changeant sa position afin de sélectionner des ions de plus forte énergie initiale.

Intensité (coups/s)

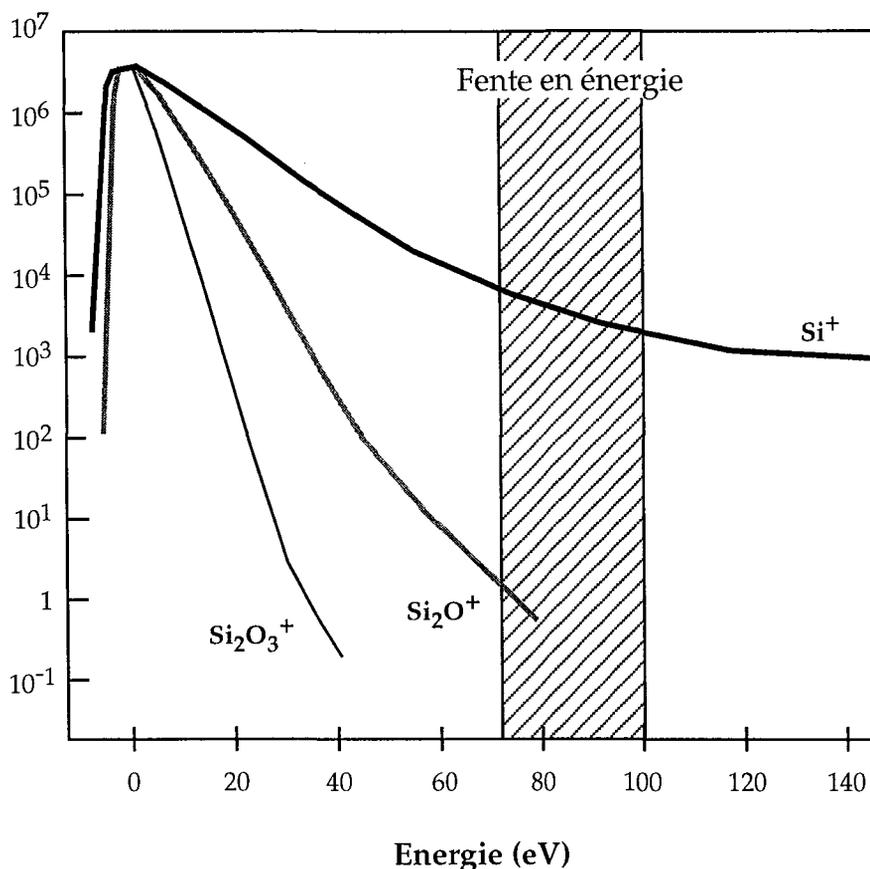


Fig. II-22 : Spectre en énergie d'ions secondaires positifs émis sous l'effet d'un faisceau primaire O^- sur une matrice de silicate (la fenêtre en énergie est inférieure à 2 eV) et principe du filtrage en énergie (modifié d'après Hinton, 1995).

En général, plus le nombre d'atomes de l'ion moléculaire est important, plus sa distribution en énergie est étroite et donc le filtrage en énergie est d'autant plus efficace.

Mais, les hydrures ne peuvent pas être supprimés par cette technique du filtrage en énergie car la distribution en énergie des ions MH est très similaire de celle des ions M (Hinton, 1990).

II.2. Résolution de masse

Cependant, il y a souvent de petites différences de masse qui peuvent être utilisées pour séparer les ions atomiques des ions moléculaires. Il est ainsi possible de les séparer en augmentant la résolution de masse. La résolution de masse est donnée par l'expression $M/\Delta M$ où ΔM est la différence de masse entre deux espèces de masse M (figure II-23), généralement définie à 10 % de la hauteur du pic.

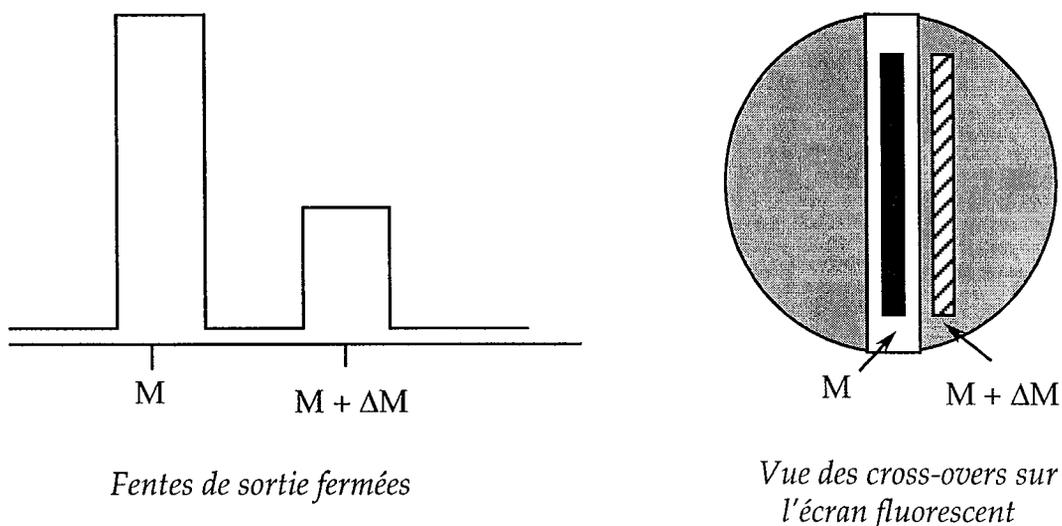


Fig. II-23 : Définition de la résolution de masse (d'après Chaussidon, 1988).

La haute résolution de masse est effectuée par un spectromètre de masse à double focalisation qui combine un filtre électrostatique avec un secteur magnétique. La résolution de masse est augmentée par la diminution de la largeur des fentes d'entrée et de sortie et par la restriction de la composante de plus haute énergie du faisceau d'ions secondaires, c'est-à-dire grâce à la fente en énergie (figure II-24). En effet, la résolution pour un secteur magnétique donné est :

$$M/\Delta M = k R/s$$

où R est le rayon de courbure du chemin de l'ion dans l'aimant, s est la largeur de la fente d'entrée et k est une constante (Long, 1995).

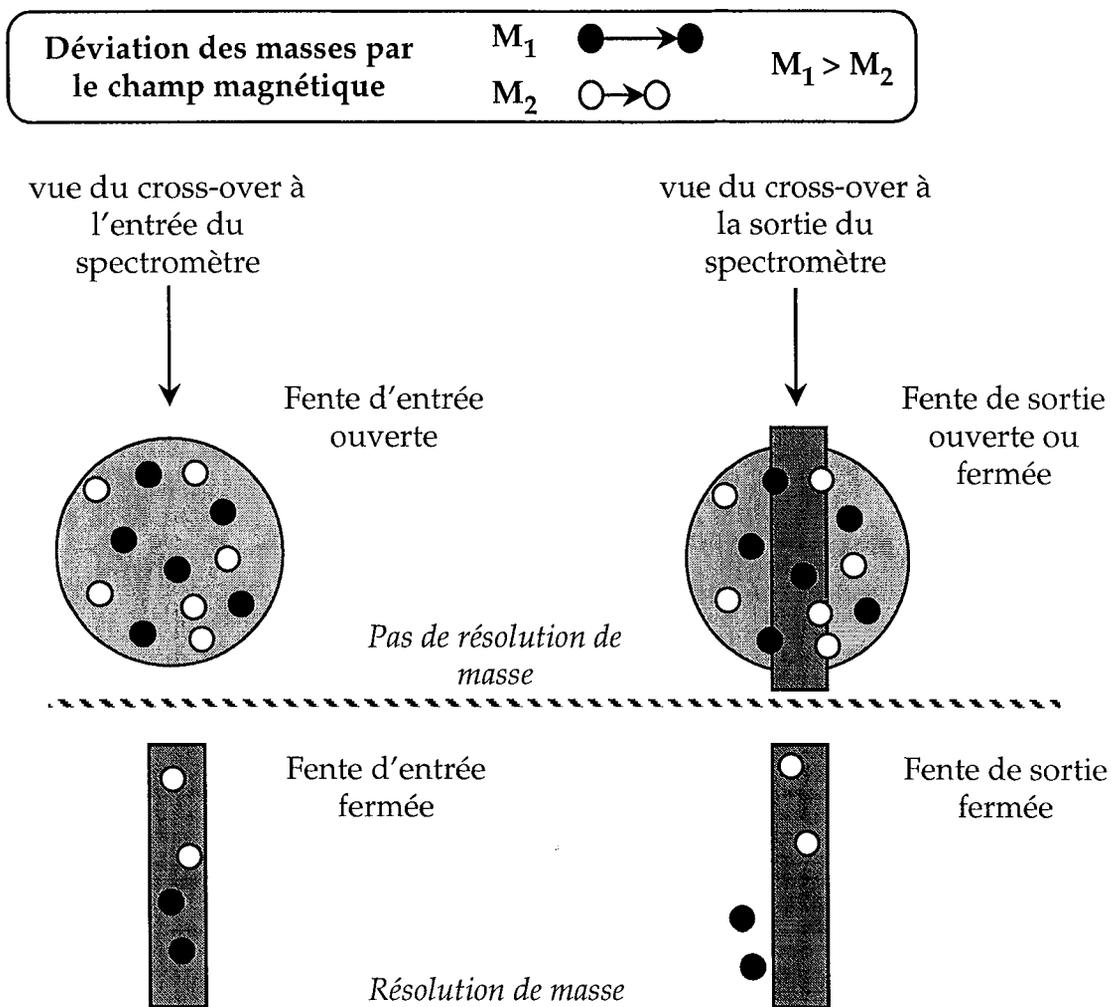


Fig. II-24 : Principe de la résolution de masse (d'après Chaussidon, 1988).

Ainsi, pour les mesures isotopiques, il est nécessaire d'avoir une résolution de masse suffisante pour éliminer les interférences moléculaires.

Les réglages de la sonde sont ensuite faits de manière à ce que le sommet du pic de l'isotope à analyser soit le plus plat possible (figure II-25). Ceci permet une meilleure stabilité et ainsi la mesure est plus précise.

Intensité (cps/s)

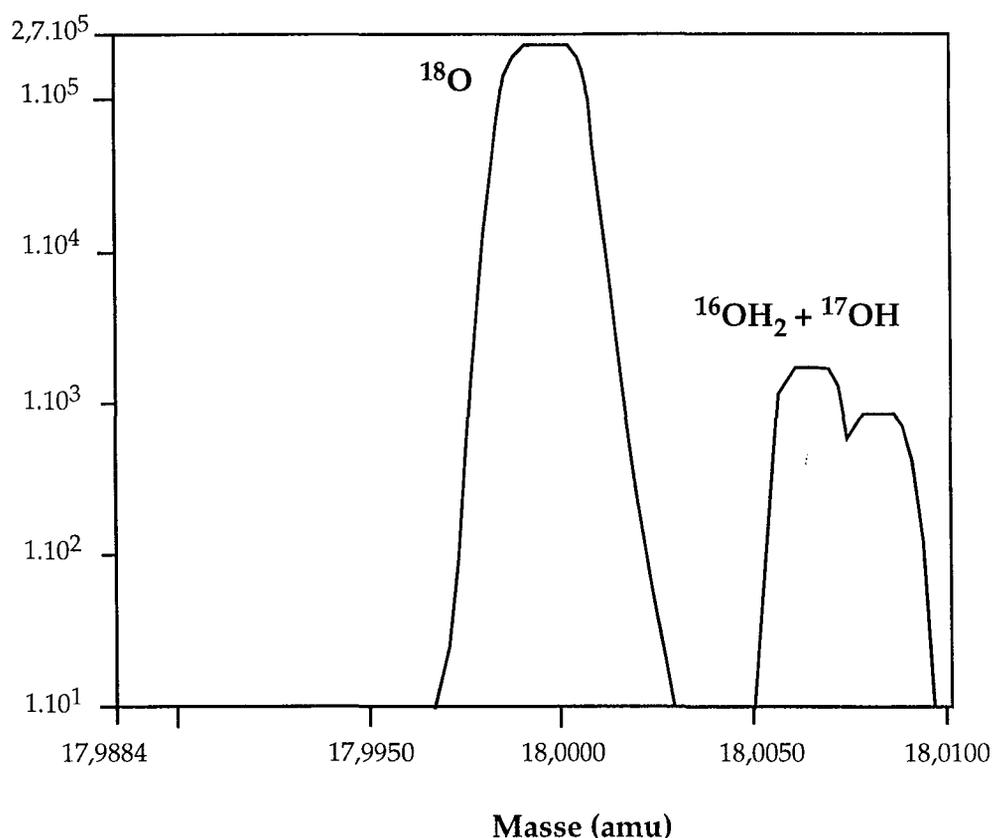


Fig. II-25 : Spectre de haute résolution ($M/\Delta M = 4800$) en monocollection à la masse 18. Noter qu'à cette résolution de masse, l'interférence de $^{16}\text{OH}_2$ est totalement résolue.

II.3. Fractionnement instrumental

A la sonde ionique, le rapport vrai de l'échantillon n'est jamais obtenu directement. C'est pourquoi il est nécessaire de mesurer des standards afin de définir un fractionnement instrumental noté α_{inst} . Celui-ci est défini comme étant le rapport entre le rapport mesuré à la sonde et le rapport vrai. Il est toujours inférieur à 1 sauf pour les isotopes du lithium. On peut également exprimer le fractionnement instrumental en %. C'est alors la différence entre la composition isotopique exprimée en δ mesurée à la sonde et le δ vrai. Il est

noté Δ_{inst} et est toujours négatif (sauf pour les isotopes du lithium). En effet, lors du bombardement, les ions légers sont préférentiellement émis par rapport aux ions lourds d'un élément donné car les ions légers ont des liaisons de plus faible énergie (Slodzian et al., 1980 ; Shimizu & Hart, 1982b).

Le fractionnement instrumental dépend des isotopes analysés, des conditions analytiques et de la matrice.

II.3.1. Influence du système isotopique étudié

Δ_{inst} (‰/amu)

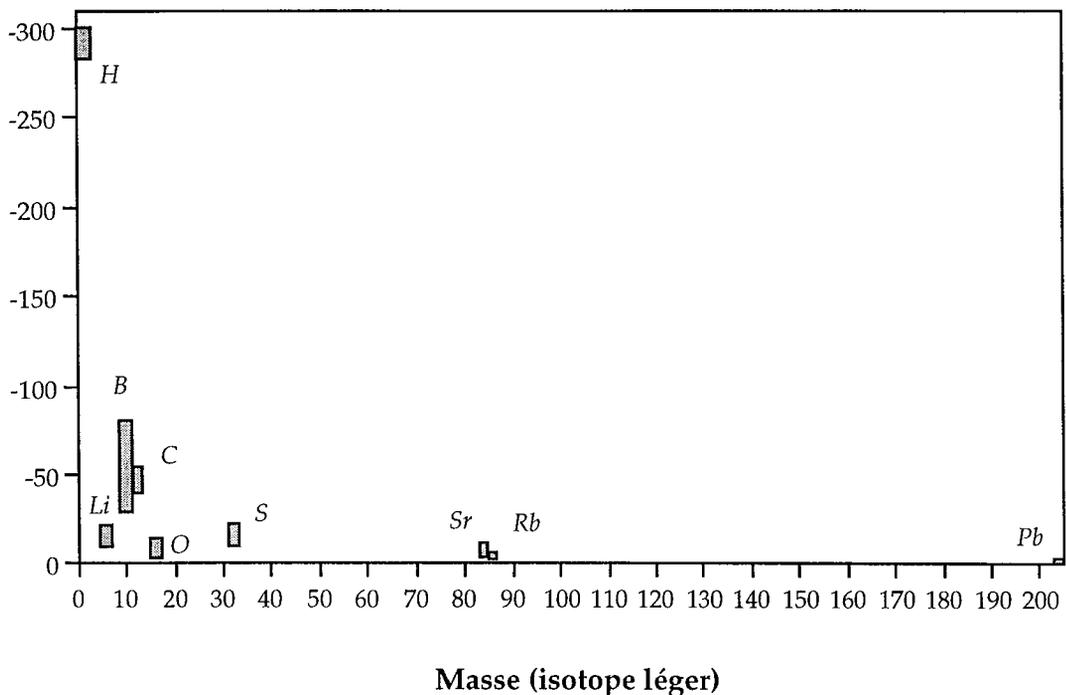


Fig. II-26 : Gamme de fractionnement instrumental (Δ_{inst} en ‰/amu) en fonction de l'élément étudié (masse de l'isotope léger).

Le coefficient de fractionnement dépend de l'élément que l'on veut analyser. En effet, plus l'élément à analyser est léger et plus son fractionnement instrumental est important (figure II-26).

II.3.2. Influence des conditions analytiques

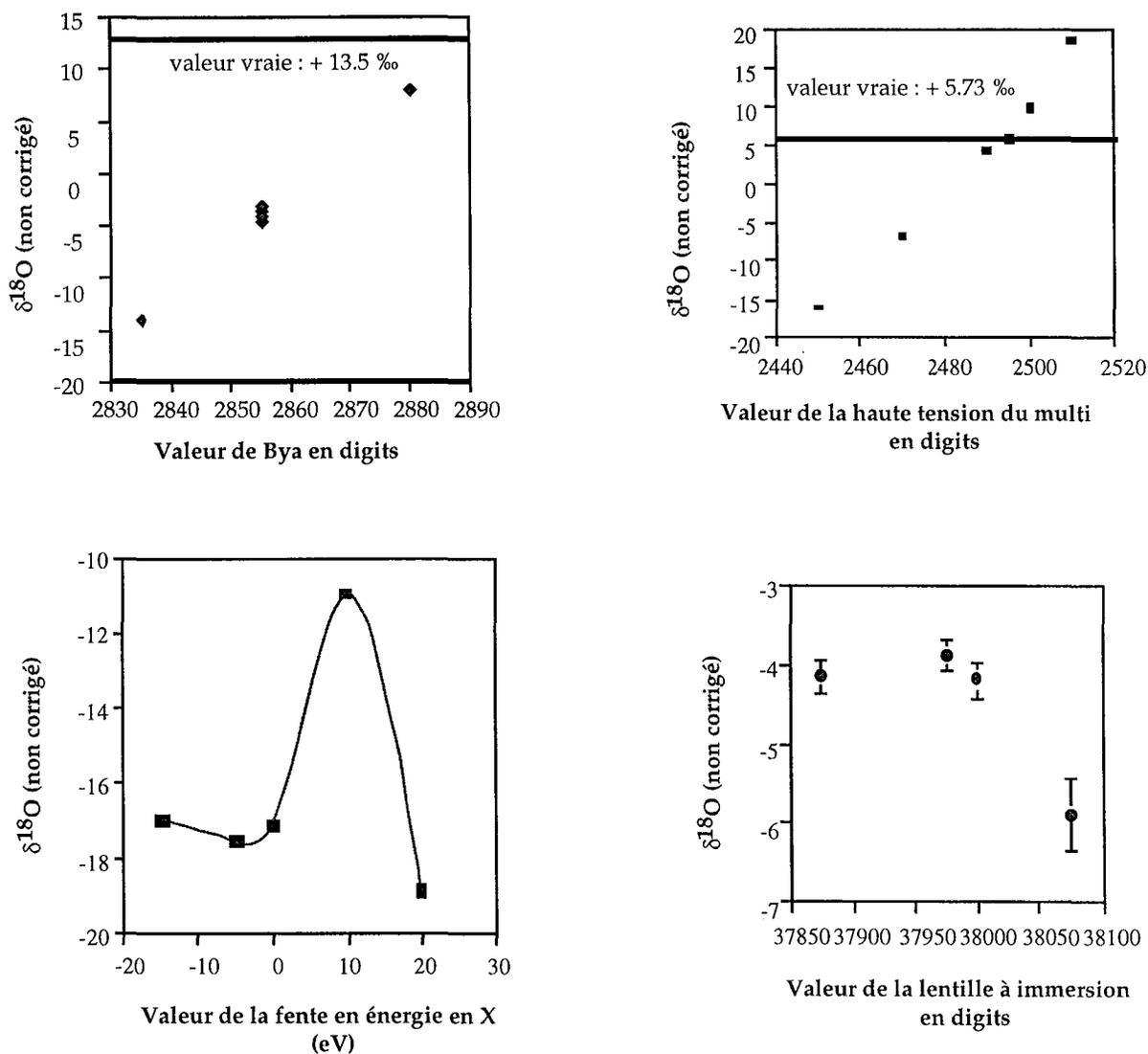


Fig. II-27 : Exemple d'influence de différents paramètres sur le fractionnement instrumental. Les barres d'erreur représentent $\pm 1\sigma$ en reproductibilité interne.

Il est important, pour un même système isotopique, de toujours avoir les mêmes conditions d'analyse. En effet, certains paramètres des réglages de

la sonde ont des effets très importants sur le fractionnement instrumental (figure II-27).

Pour regarder l'influence de différents paramètres sur le fractionnement instrumental, nous avons d'abord réglé la sonde de manière à avoir des mesures reproductibles sur un échantillon isolant (ici, un standard de quartz) et nous avons ensuite fait varier la valeur des paramètres que nous voulions étudier. By_a , une des bobines du canon à électrons, déplace le faisceau des électrons en y (figure II-9). Donc, si l'on baisse ou si on augmente beaucoup la valeur de By_a , le faisceau des électrons n'est plus aligné avec le faisceau d'ions primaires et ainsi compense mal les charges, d'où son influence sur le fractionnement instrumental.

Quand la valeur de la haute tension du multiplicateur d'électrons est augmentée, l'impact d'un ion fournit de plus en plus d'électrons. Les tests ont été réalisés en monocollection et donc seul le ^{18}O était mesuré sur le multiplicateur d'électrons. Ceci explique donc l'influence sur le fractionnement instrumental.

Pour regarder l'influence de la fente en énergie, elle avait été réglée relativement fermée (environ 2 eV) et centrée et nous avons bougé la fente en X par rapport à cette valeur centrée. Les ions ^{16}O et ^{18}O n'ont pas la même distribution en énergie et donc quand la fente est déplacée par rapport à la position centrée, le rapport des intensités n'est pas le même et de ce fait, le fractionnement instrumental est différent.

La valeur de la lentille à immersion joue sur la focalisation du faisceau. Le réglage de la sonde se faisant pour un réglage du transfert donné, dès que le faisceau est défocalisé, la mesure ne se fait plus dans les mêmes conditions analytiques, d'où un fractionnement instrumental différent.

Le réglage des différentes lentilles s'effectue toujours selon le même principe : le faisceau doit focaliser "sur place" lorsque l'on fait varier la tension de la lentille. Ceci indique que le faisceau passe au milieu de la

lentille. Si tel n'est pas le cas, les différents déflecteurs qui sont placés avant la ou les lentilles concernées sont alors utilisés.

Pour les réglages de la cage de Faraday et du multiplicateur d'électrons, la procédure n'est pas la même. Pour la cage de Faraday, il est nécessaire de régler les déflecteurs avec des valeurs telles que l'on se place au milieu du plateau d'intensité (figure II-28).

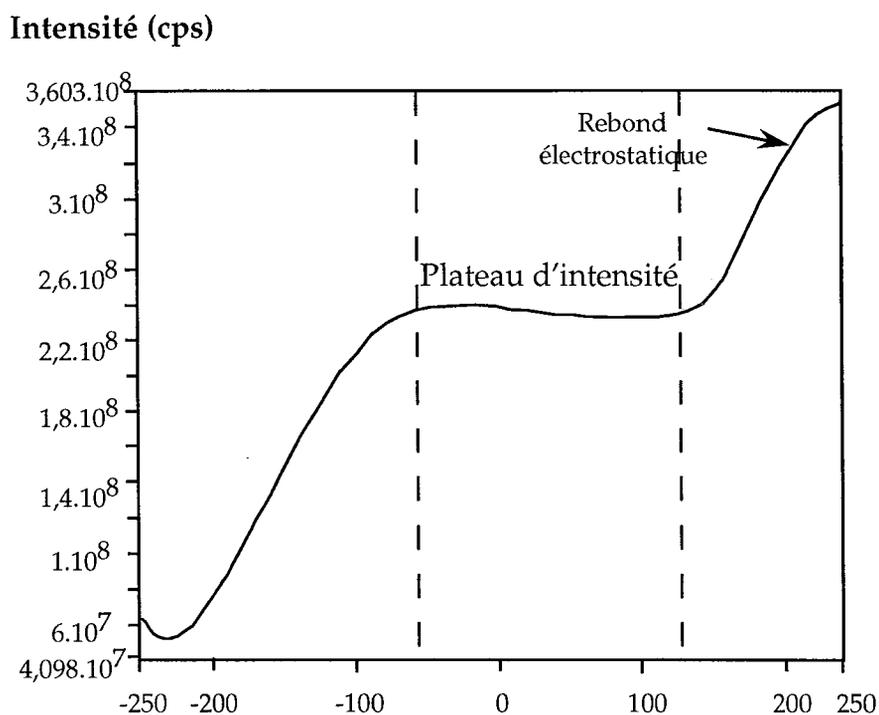


Fig. II-28 : Exemple de l'effet de la variation de la tension d'un des déflecteurs (DDy) sur l'intensité du signal au niveau d'une cage de Faraday.

Pour le multiplicateur d'électrons, les valeurs des déflecteurs sont toujours proches de zéro car le multiplicateur se situe en face de la sortie du secteur électrostatique. Par contre, il faut ajuster avant chaque série de mesures la valeur de la haute tension du multiplicateur, ainsi que la valeur du seuil (figure II-29).

Intensité (cps/s/mV)

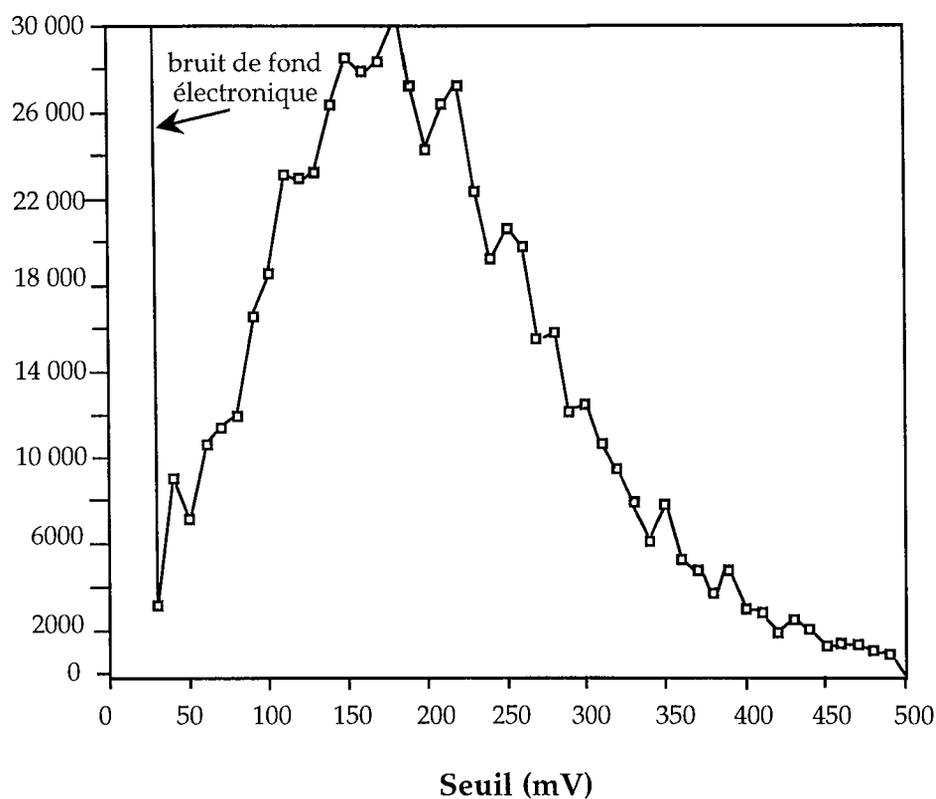


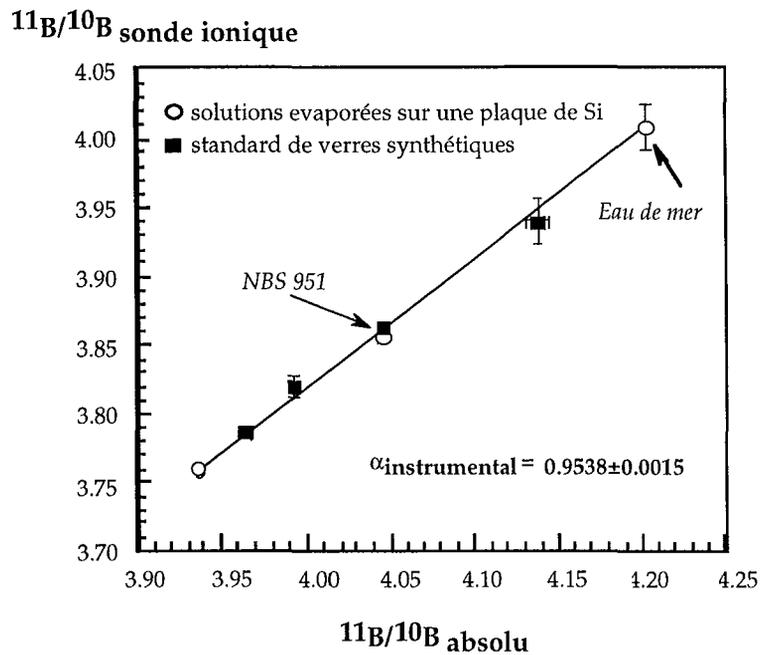
Fig. II-29 : Exemple de PHD (Pulse Height Distribution) sur la masse de ^{18}O pour une tension du multiplicateur de 2232 V. Dans ce cas, le seuil a été réglé à 40 mV.

Le PHD (Pulse Height Distribution) correspond à la dérivée de la courbe de l'intensité (cps/s) mesurée par le multiplicateur d'électrons en fonction du seuil. Celui-ci est défini comme étant la tension à partir de laquelle le multiplicateur d'électrons considère pouvoir compter un coup.

II.3.3. La matrice

La matrice de l'échantillon joue un rôle important dans le fractionnement instrumental.

a)



b)

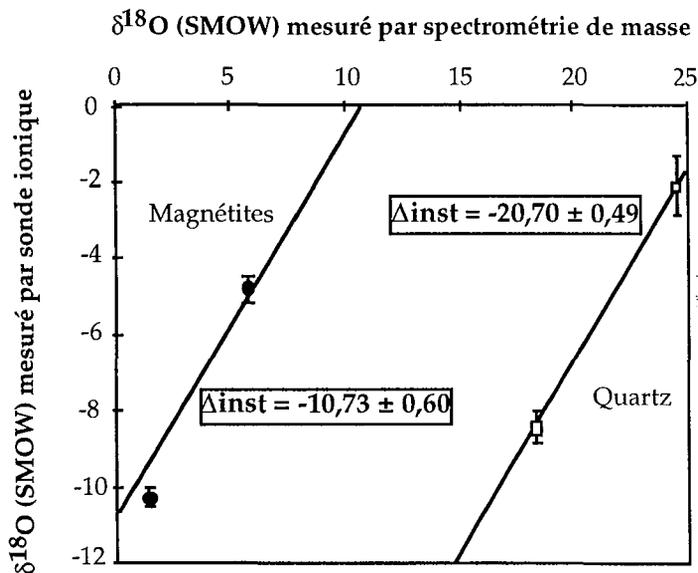


Fig. II-30 : a) Fractionnement instrumental (α_{inst}) pour les isotopes du bore pour un verre standard synthétique (GB4) et deux solutions évaporées sur plaque de silicium (eau de mer et NBS 951) ; d'après Chaussidon et al. (1997).

b) Fractionnement instrumental pour les isotopes de l'oxygène dans une matrice de quartz et dans une matrice de magnétite, au cours d'une même session d'analyses.

Parfois, comme pour les isotopes du bore (figure II-30a), le fractionnement instrumental est toujours le même quelque soit la matrice (Chaussidon & Albarède, 1992 ; Chaussidon & Jambon, 1994). Mais, le plus souvent, il est nécessaire d'analyser des standards ayant la même matrice que l'échantillon. Par exemple, pour les isotopes de l'oxygène, le fractionnement instrumental est différent pour le quartz et la magnétite (figure II-30b).

III - Mesures isotopiques d'oxygène, de carbone et de bore sur carbonates

Au cours de ma thèse, les isotopes du bore, du carbone et de l'oxygène ont été mesurés. Pour l'analyse des isotopes du bore, nous avons mesuré deux standards de verre et un standard de carbonate (WP22, une aragonite). Pour analyser la composition isotopique d'oxygène et de carbone des coraux, nous avons utiliser des standards de différents carbonates : une aragonite (Arg) et deux calcites (Carb et Mex). Ces trois standards ont été mesurées en carbone et oxygène par spectrométrie de masse en phase gazeuse après attaque acide avant d'être utilisés pour les mesures à la sonde ionique (tableau II-1).

Tableau II-1 : Mesures isotopiques de carbone et d'oxygène de trois carbonates. Les erreurs données représentent les écarts types sur trois mesures.

	Carb.	Arg.	Mex.
$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	- 5,39 ± 0,01 ‰	8,17 ± 0,04 ‰	- 6,37 ± 0,04 ‰
$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	11,31 ± 0,04 ‰	23,50 ± 0,11 ‰	23,64 ± 0,02 ‰

Le tableau II-2 résume les conditions analytiques utilisées à la sonde ionique pour les mesures en monocollection et en multicollection.

Tableau II-2 : a) Conditions analytiques pour les mesures isotopiques de bore, de carbone et d'oxygène sur carbonates en monocollection.

	Bore	Carbone	Oxygène
Isotopes analysés	$^{10}\text{B} - ^{11}\text{B}$	$^{12}\text{C} - ^{13}\text{C}$	$^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$
Faisceau primaire	O^+	Cs^+	Cs^+
Intensité primaire	$\approx 35 \text{ nA}$	$\approx 30 \text{ nA}$	$\approx 0,5 \text{ nA}$
Interférences	^{11}B ----- ^{10}BH +962	$^{24}\text{Mg}_2$ -1604 ^{12}C ----- ^{11}BH +701 $^{26}\text{Mg}_2$ -1078 ^{13}C ----- ^{12}CH +2916	^{18}O ----- $^{16}\text{OH}_2$ +1574
MRP	≈ 2000	≈ 5000	≈ 5000
Fente d'entrée	300 μm	80 μm	80 μm
Fentes de sortie	700 μm	200 μm	200 μm
FA	8000 μm	3000 μm	8000 μm

b) Conditions analytiques pour les mesures de carbone et d'oxygène sur carbonates en multicollection.

	Carbone	Oxygène
Isotopes analysés	$^{12}\text{C} - ^{13}\text{C}$	$^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$
Faisceau primaire	Cs^+	Cs^+
Intensité primaire	$\approx 30 \text{ nA}$	$\approx 3 \text{ nA}$
MRP	≈ 5000	≈ 3000
Fente d'entrée	80 μm	150 μm
Fente de sortie	210 μm	1000 μm
FA	2500 μm	5000 μm

MRP : Mass Resolution Power (Résolution de masse) et FA : diaphragme de champ

III-1 Mesures isotopiques d'oxygène

La reproductibilité interne des mesures est de l'ordre de 0,4 ‰ en monocollection et 0,2 ‰ en multicollection.

$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)

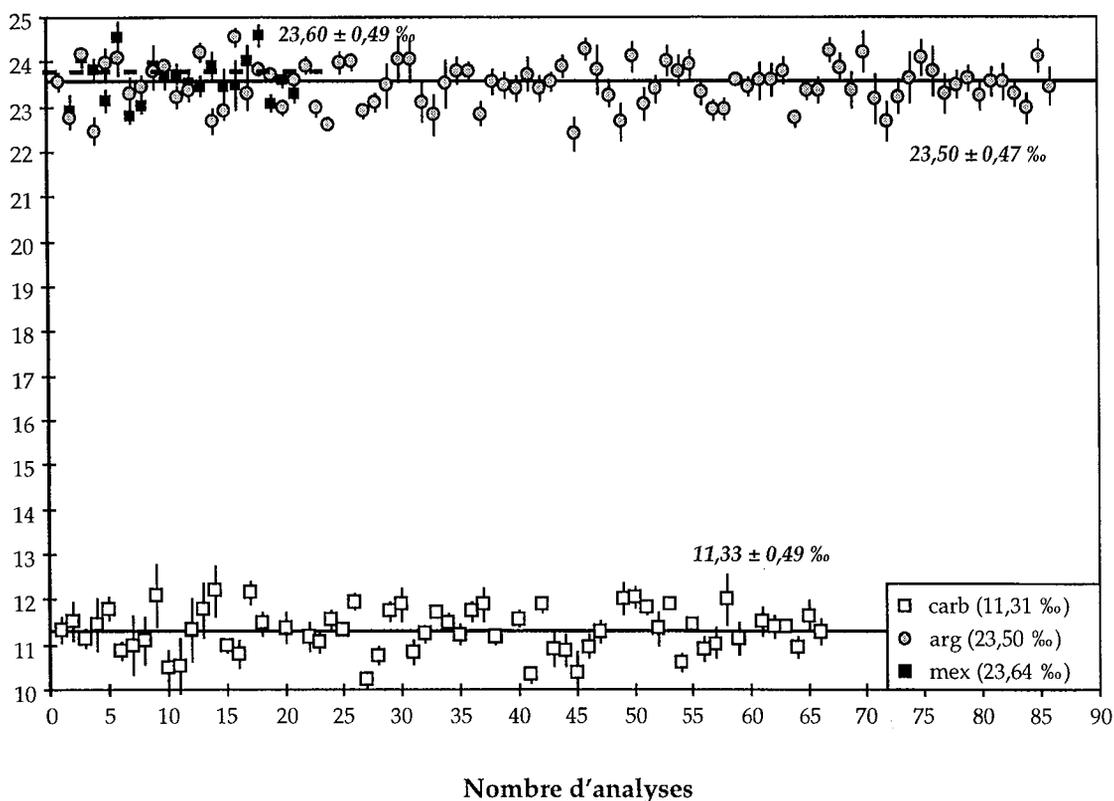


Fig. II-31 : Reproductibilité en $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) de trois standards de carbonates pour toutes les sessions d'analyses. Les barres d'erreur représentent $\pm 1 \sigma$ de reproductibilité interne. Carb.: calcite, arg. : aragonite, mex : calcite.

La reproductibilité externe est de 0,5 ‰ en moyenne pour les mesures d'oxygène (figure II-31) (Annexe Ia).

Nous avons également réalisé des profils dans les standards de carbonate afin de vérifier leur homogénéité (figure II-32). Pour cela, nous avons effectué une mesure tous les 200 - 300 μm environ. La reproductibilité ainsi obtenue est de $\pm 0,44$ ‰ sur carb.

$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)

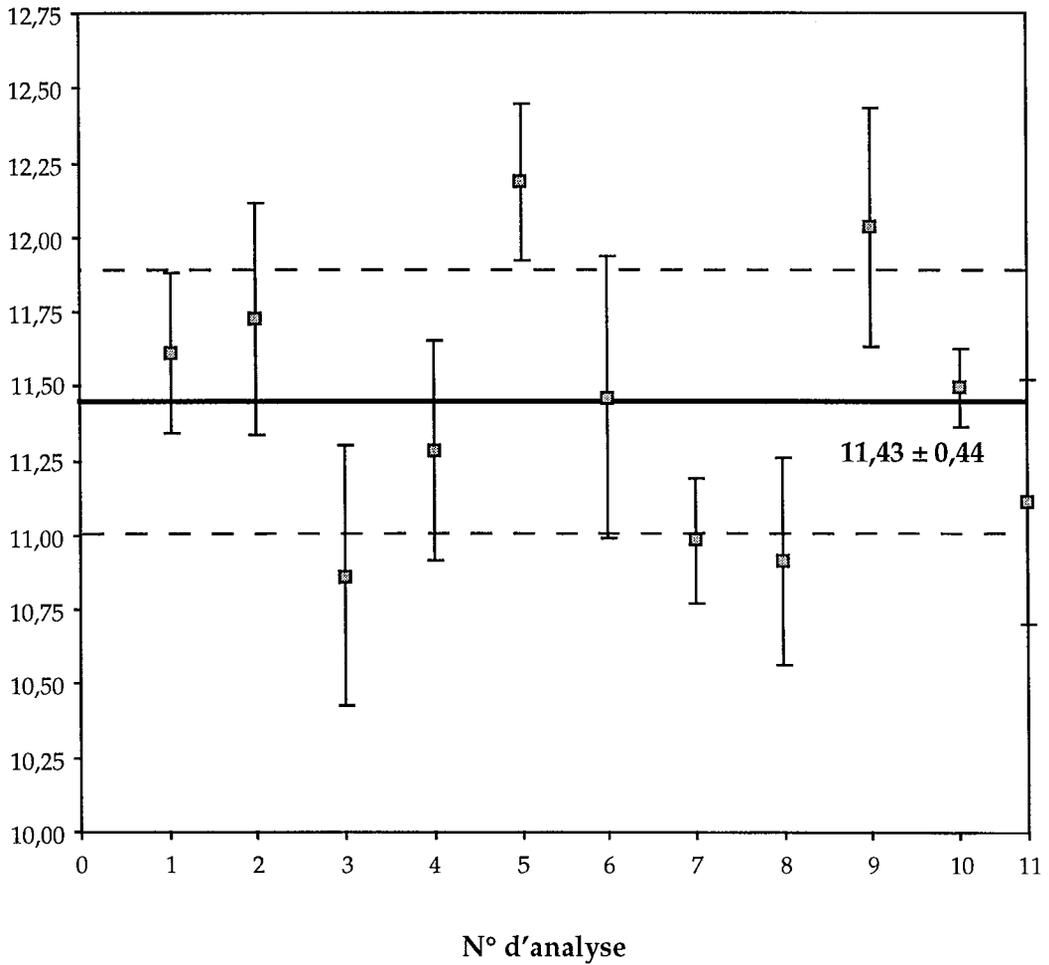


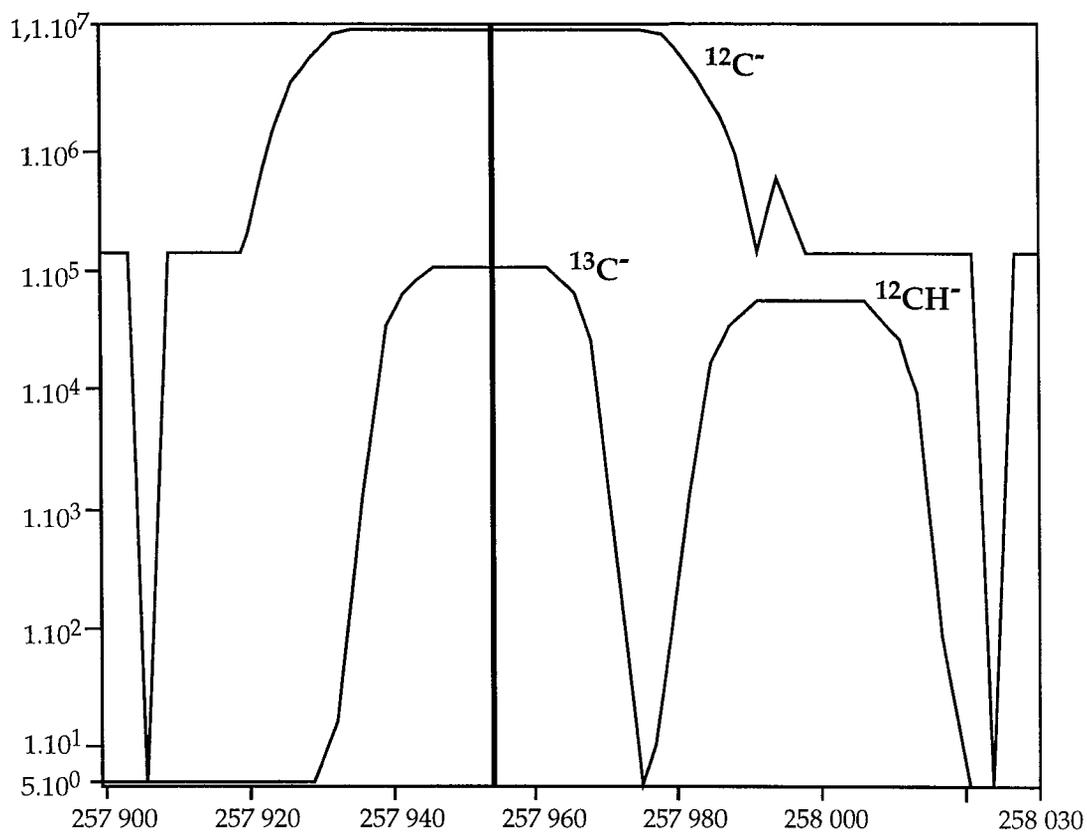
Fig. II-32 : Profil d'analyses de composition isotopique d'oxygène sur le standard Carb. La reproductibilité des mesures est de $\pm 0,44$ ‰.

III-2 Mesures isotopiques de carbone

La reproductibilité interne des mesures est de l'ordre de 0,2 ‰. Les mesures ont presque toutes été réalisées en multicollecion.

Pour les mesures de composition isotopique de carbone, il est nécessaire de séparer les pics de ^{13}C et de ^{12}CH (figure II-33).

Intensité (coups/s)



Valeur du champ

Fig. II- 33 : Exemple de pics des isotopes du carbone en multicollecion.
 MRP = 5 000 dans ce cas. A cette résolution de masse, les pics de $^{13}\text{C}^-$ et $^{12}\text{CH}^-$
 sont totalement séparés.

La reproductibilité externe est en moyenne de 0,65 % pour les mesures de carbone (figure II-34) (Annexe Ib).

$\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB)

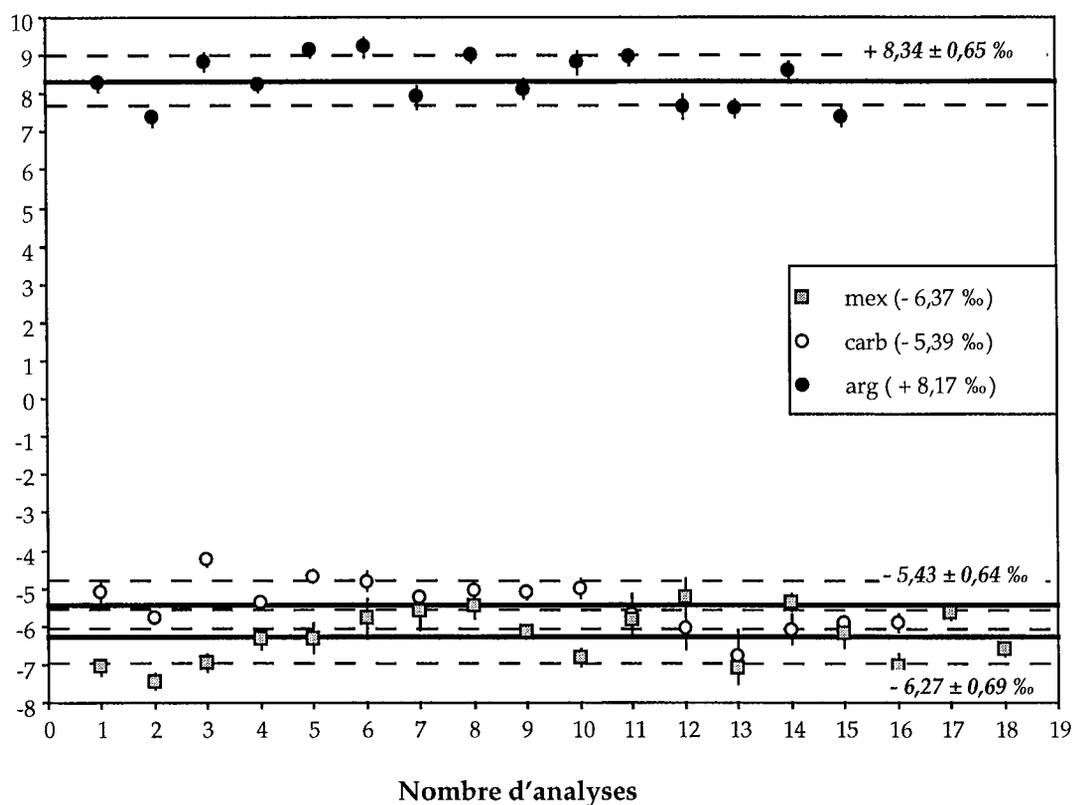


Fig. II-34 : Reproductibilité en $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) de trois standards de carbonates pour toutes les sessions d'analyses. Les barres d'erreur représentent $\pm 1 \sigma$ de reproductibilité interne. Carb.: calcite, arg. : aragonite, mex : calcite.

Nous avons également réalisé des profils dans les standards (figure II-35). La reproductibilité ainsi obtenue est de l'ordre de $\pm 0,5 \text{ ‰}$ ce qui est du même ordre de grandeur que la reproductibilité sur toutes les sessions d'analyse et donc cela montre que les standards sont homogènes.

$\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB)

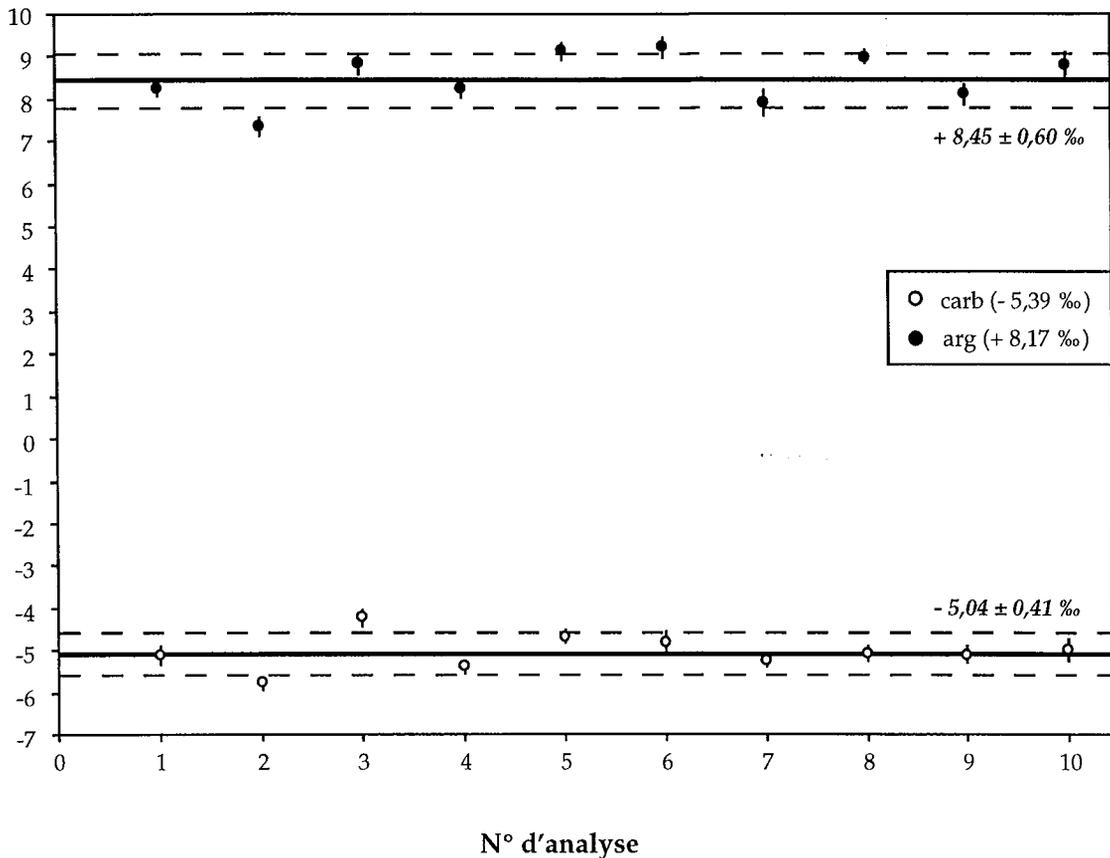


Fig. II-35 : Profils réalisés sur les standards carb et arg. La reproductibilité obtenue est de l'ordre de $\pm 0,5$ ‰.

III.3. Mesures isotopiques de bore

Pour les isotopes du bore, la reproductibilité interne des mesures est de l'ordre de 0,3 ‰ sur les verres (environ $4 \cdot 10^5$ cps/s pour une intensité primaire de 1,5 nA) et de 0,7 ‰ pour les carbonates (environ $4 \cdot 10^4$ cps/s pour une intensité primaire de 35 à 40 nA).

La reproductibilité externe, quant à elle, est d'environ 0,6 ‰ sur les verres et de 0,9 ‰ sur le carbonate (figure II-36) (Annexe Ic).

$\delta^{11}\text{B}$ (‰)

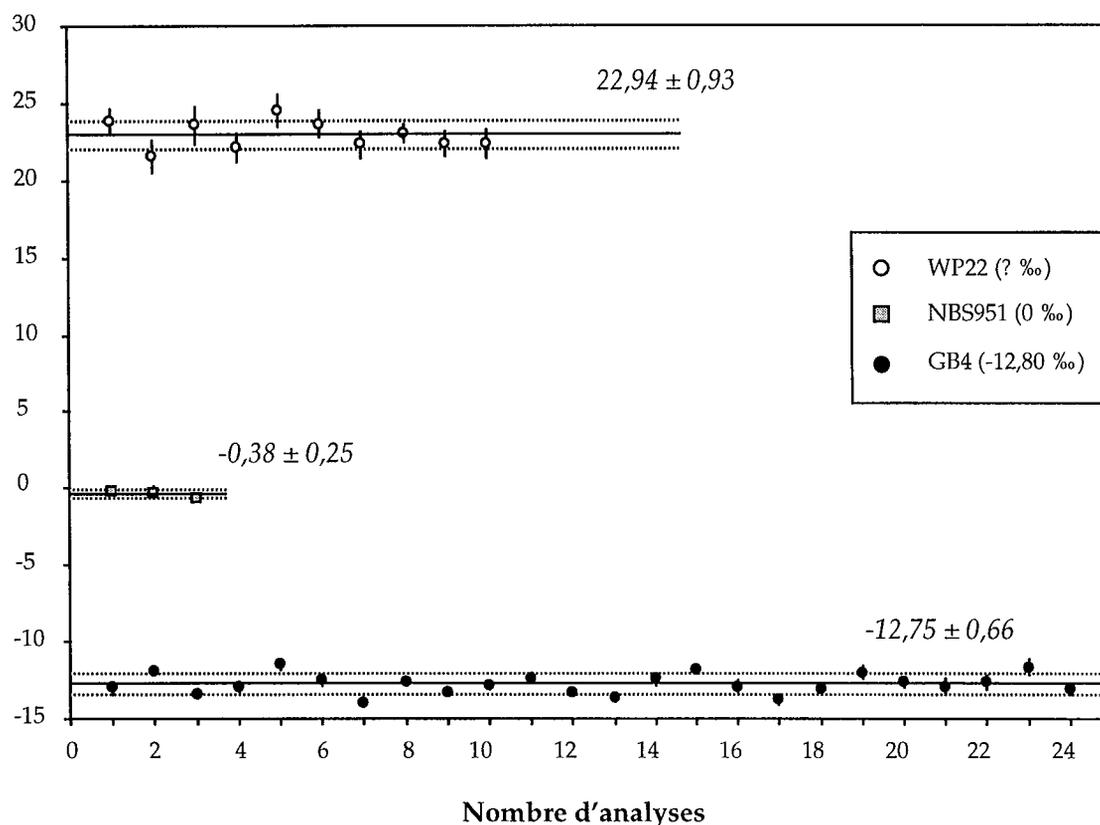


Fig. II-36 : Reproductibilité de $\delta^{11}\text{B}$ sur trois standards pour les différentes sessions d'analyses. Les barres d'erreur représentent $\pm 1 \sigma$ de reproductibilité interne. NBS951 et GB4 sont des verres ; WP22 est une aragonite.

La valeur en $\delta^{11}\text{B}$ de WP22 n'a pas été mesurée directement et nous lui avons attribué une valeur de +23 ‰, ce qui correspond à une valeur moyenne pour des carbonates marins actuels, WP22 étant une coquille de bénitier provenant de terrasses quaternaires d'Indonésie.

III.4. Fractionnement instrumental des carbonates

Comme nous l'avons vu précédemment le fractionnement instrumental dépend de la matrice à analyser. Pour notre étude, nous avons réalisé des mesures sur des calcites et une aragonite. Des différences de

fractionnement instrumental ont été observées entre ces deux matrices, à la fois pour les isotopes de l'oxygène et pour les isotopes du carbone (figures II-37 et II-38).

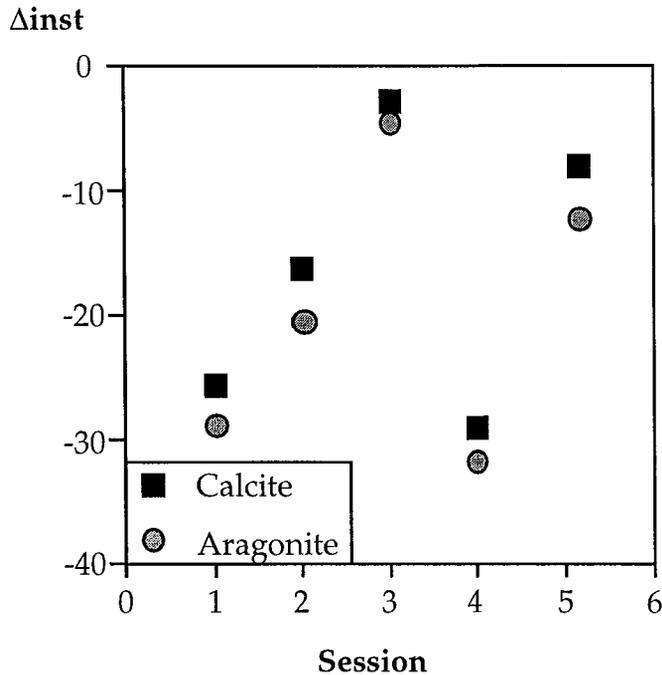


Fig. II-37 : Différence de fractionnement instrumental pour les isotopes de l'oxygène entre la calcite et l'aragonite pour plusieurs sessions d'analyses.

En moyenne, la différence de fractionnement instrumental a été de 2,78 ‰ pour les isotopes de l'oxygène et de 4,50 ‰ pour les isotopes du carbone, l'aragonite étant toujours plus fractionnée que la calcite. Cette différence de fractionnement instrumental est sans doute due au système cristallin différent entre calcite et aragonite. Cette différence de comportement se retrouve également dans la différence de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ qui existe entre l'aragonite et la calcite qui précipiteraient à partir d'une même solution. Cette différence est de 0,6 ‰ (Tarutani et al., 1969) pour l'oxygène et de $1,8 \pm 0,2$ ‰ (Rubinson & Clayton, 1969) ou de $1,7 \pm 0,4$ ‰ (Romanek et al., 1992) pour le carbone, l'aragonite étant enrichie en isotopes lourds par rapport à la calcite.

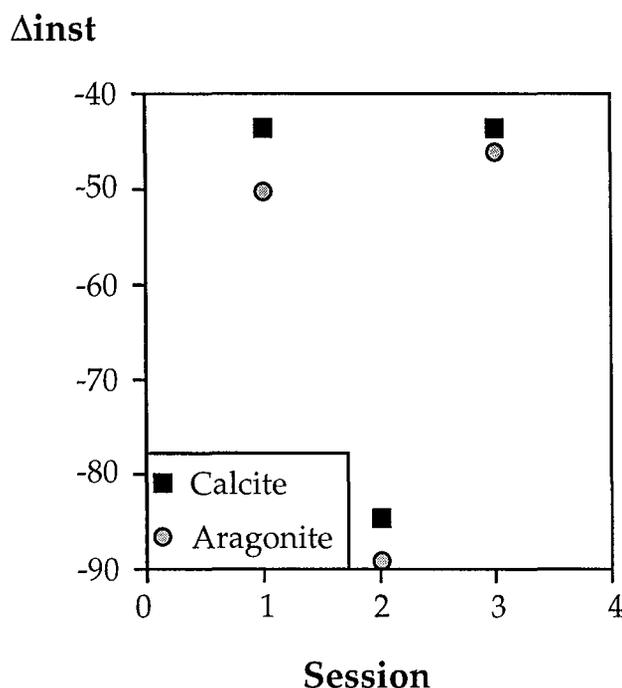


Fig. II-38 : Différence de fractionnement instrumental pour les isotopes du carbone entre la calcite et l'aragonite pour plusieurs sessions d'analyses.

Comme nous n'avions qu'un seul standard d'aragonite, nous avons, pour chaque session d'analyses, mesuré les deux standards de calcite pour établir une courbe de calibration (figure II-39) et ensuite le standard d'aragonite était mesuré en vérifiant la différence de fractionnement instrumental entre les calcites et l'aragonite. Si, au cours d'une session, la différence de fractionnement était trop différente de la moyenne des différences entre aragonite et calcite (3 ‰ pour l'oxygène et 4,5 ‰ pour le carbone), cette moyenne était prise comme différence de fractionnement pour cette session.

$\delta^{18}\text{O}$ sonde ionique

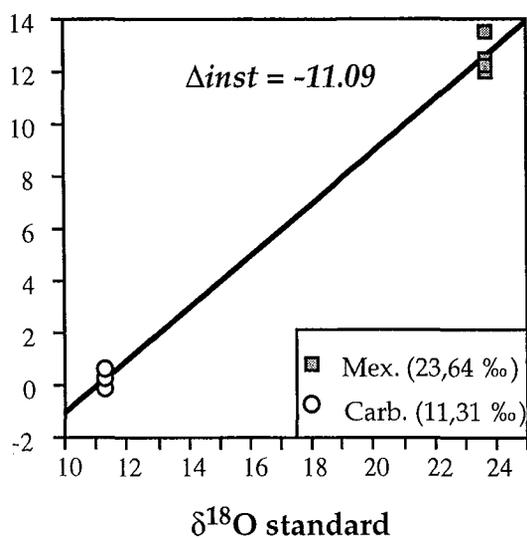


Fig. II-39 : Exemple de courbe de calibration pour les standards de calcite lors de mesures des isotopes de l'oxygène.

De même, alors que les études précédentes ne montraient pas de fractionnement instrumental de bore différent selon les matrices, il est apparu que, alors que sur les verres le fractionnement instrumental était d'environ 30 ‰, celui-ci était de l'ordre de 80 ‰ pour les carbonates.

CHAPITRE III

ENREGISTREMENT PALEOCLIMATIQUE

PAR LES CORAUX

III - ENREGISTREMENT PALEOCLIMATIQUE PAR LES CORAUX

Les coraux sont des organismes du règne animal de l'embranchement des Cnidaires (classe des Anthozoaires). Les coraux sont constitués d'une partie vivante appelée polype et d'un squelette carbonaté appelé calice (figures III-1 et III-2). Les coraux sont regroupés en colonies de polypes ayant des tentacules en nombre variable, mais toujours multiple de six (sous-classe des Hexacoralliaires).

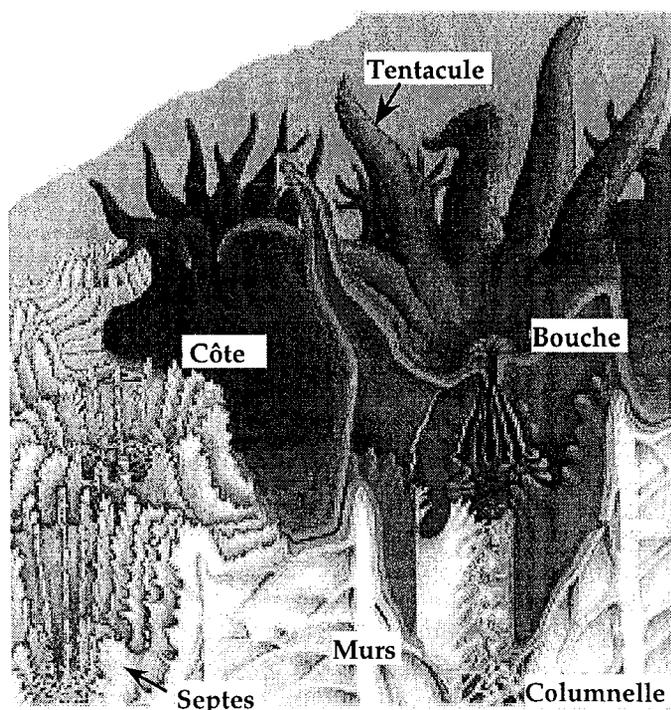


Fig. III-1 : Schéma d'un polype d'une forme coloniale (d'après Buddemeier & Gattuso, 2000)

Le calice (ou corallite) est constitué de diverses structures horizontales et verticales (figure III-2). Les principales sont :

- les septes qui sont des excroissances verticales radiaires dirigées vers le centre du polype. Ils peuvent former des dépendances endothécales en forme de colonnes : les *pali* (non représentés), à l'extrémité de chaque septe et la columelle au centre. Le nombre de *pali* et leur organisation, ainsi que la columelle, fournissent des critères taxonomiques pour l'identification des espèces de *Porites* (Veron & Pichon,

1982), qui est l'espèce corallienne la plus couramment utilisée lors des études paléoclimatologiques. Les septes peuvent être reliés par des excroissances latérales, les synaptiques (non représentés) (Bignot, 1976) ;

- les murs (ou thèques) qui sont les parois verticales séparant les calices ;
- la columnelle au centre du calice qui est formée par les extrémités des septes, ces derniers ne se rejoignant pas complètement ;
- les planchers qui sont la partie basale de la cavité contenant le polype.

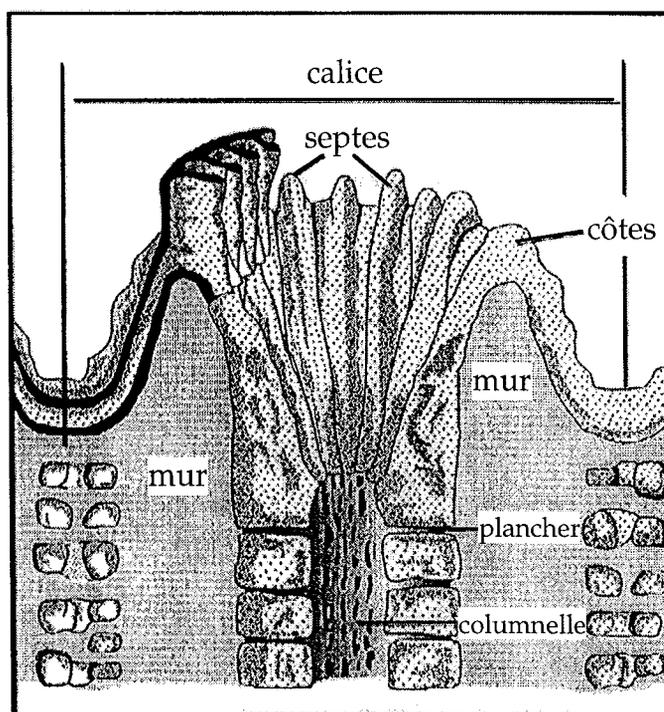


Fig. III-2 : Schéma d'un calice de squelette de corail (d'après Goreau et al., 1979).

Les coraux peuvent se diviser en deux groupes : les coraux hermatypiques, constructeurs de récifs et les coraux ahermatypiques qui ont des taux de croissance trop faibles pour pouvoir participer à l'élaboration des récifs. Les coraux hermatypiques possèdent une algue symbiotique (zooxanthelle). C'est une algue brune unicellulaire d'environ 10 μm de diamètre qui se situe dans les tissus de l'endoderme du corail et qui est intracellulaire (figure III-3).

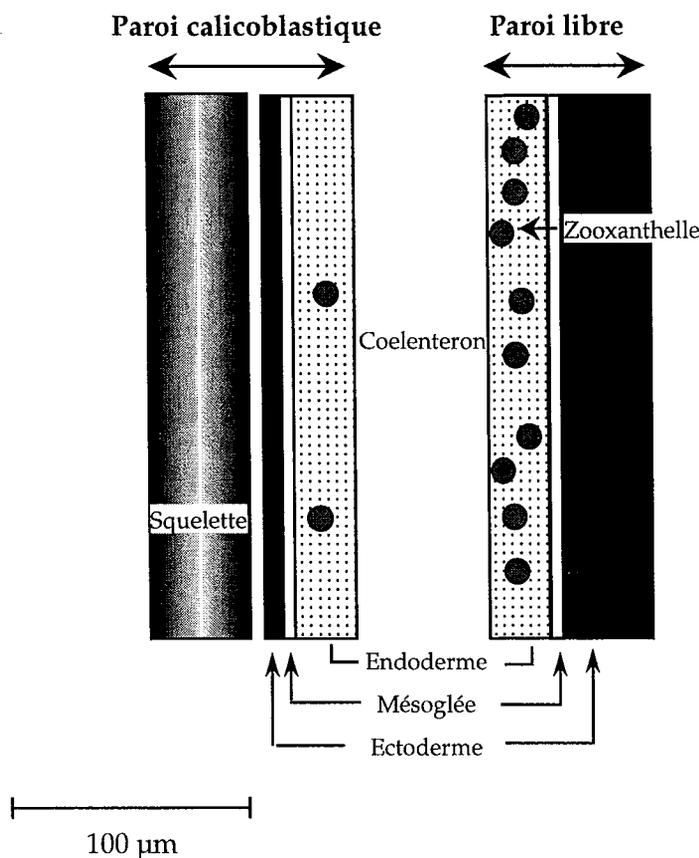


Fig. III-3 : Coupe schématique d'un corail hermatypique (modifiée d'après Barnes & Chalker, 1990).

La découverte par Knutson et al. en 1972 des bandes annuelles de densité du squelette des coraux (figure III-4) a permis le développement de deux applications : l'historique de la croissance des coraux pour la reconnaissance des pollutions anthropogéniques comme par exemple le plomb (Shen & Boyle, 1988) et des enregistrements paléoclimatiques. Ces deux applications sont possibles grâce à certaines caractéristiques des coraux :

- les squelettes des coraux sont formés de manière continue et ainsi certaines colonies peuvent représenter plusieurs centaines d'années ;
- les variations annuelles de densité permettent une datation des positions le long de l'axe de croissance ;
- la croissance des coraux est relativement rapide (généralement de 5 à 20 mm/an) ce qui permet un échantillonnage de l'ordre du mois ;
- une large variété d'éléments de l'environnement du corail sont incorporés dans son squelette (B, Mg, Sr, Cd, U...) ce qui permet l'enregistrement de nombreux paramètres environnementaux ;

- les coraux fossiles permettent d'obtenir des enregistrements des climats anciens ;

- les coraux se trouvent surtout au niveau des océans tropicaux, à faible profondeur, dans des environnements peu représentés par les autres traceurs climatiques.

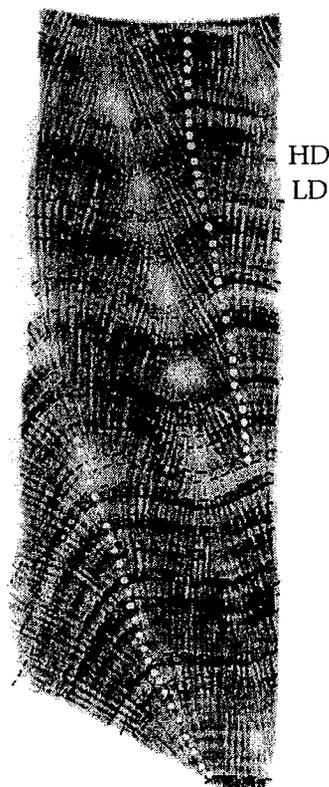


Fig. III-4 : Exemple de radiographie aux rayons X d'un squelette de corail : visualisation des bandes de densité. HD : bande de forte densité et LD : bande de faible densité (d'après Castellaro, 1999).

Les coraux sont donc des traceurs très intéressants des conditions paléoclimatiques.

I. Calcification

Les polypes coralliens absorbent les ions calcium et les ions carbonates de l'eau de mer et les transfèrent par diffusion et par un mécanisme de pompage vers les sites de calcification (figure III-5). Ces ions se combinent pour former du CaCO_3 qui précipite sous forme d'aragonite selon les réactions :

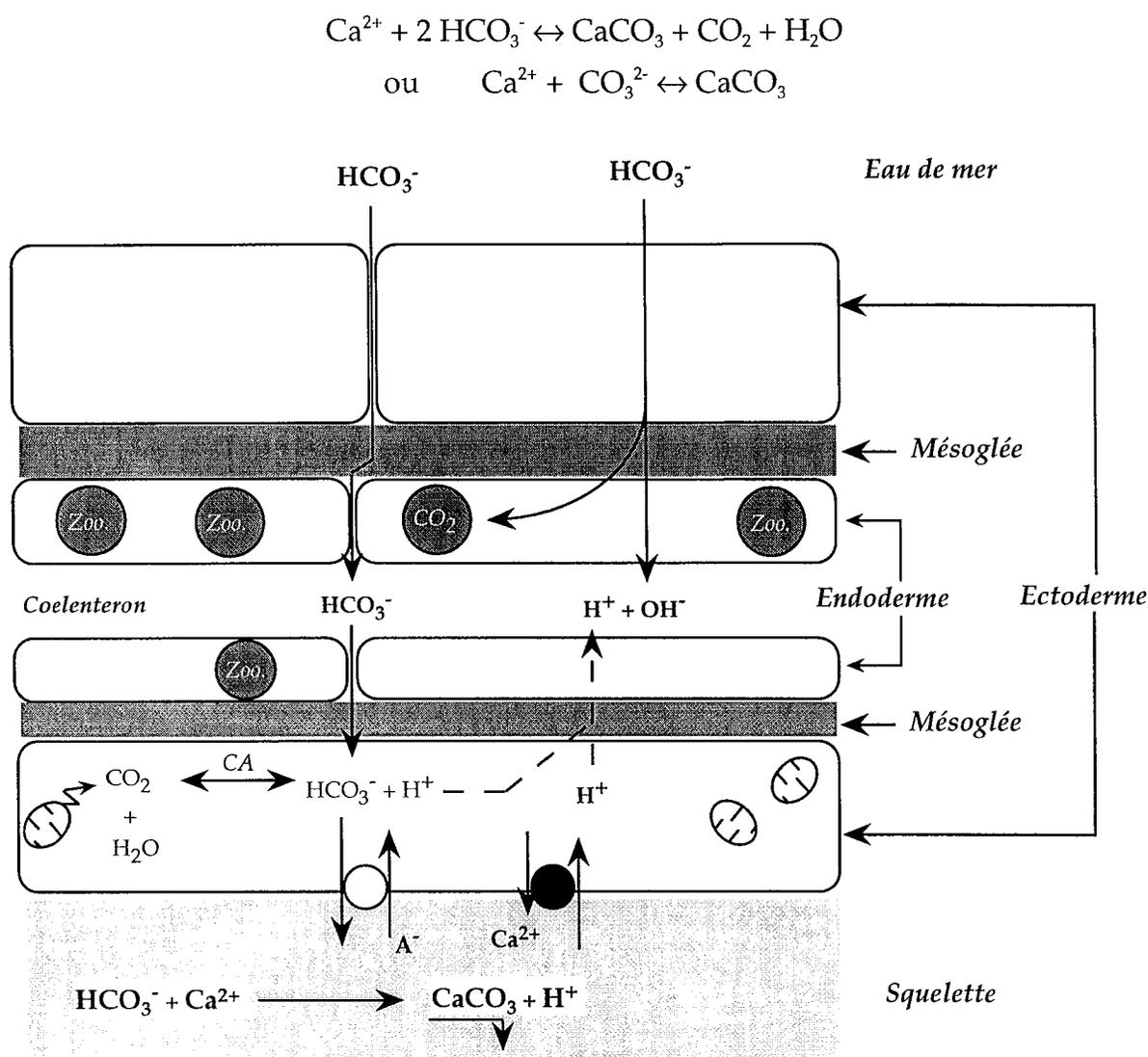


Fig. III-5 : Schéma de la calcification (d'après Furla et al., 2000). Les différentes parties ne sont pas à l'échelle. CA : Anhydrase Carbonique ; Zoo. : Zooxanthelle ; A⁻ : anion.

Le transport de fluide n'est pas l'unique processus mis en jeu lors de la calcification des coraux. En effet, leur calcification peut avoir lieu dans des eaux sous-saturées en Ca^{2+} et/ou CO_3^{2-} et est beaucoup plus rapide que la calcification non biologique. Les croissances les plus rapides s'observant chez les coraux branchus (Goreau et al., 1979). Le transport de Ca^{2+} est probablement catalysé par l'enzyme calcium ATPase grâce à des échanges entre Ca^{2+} et 2H^+ . Ainsi, les protons produits par la réaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+$ sont échangés par l'intermédiaire de l'enzyme calcium ATPase. L'imperméabilité de la membrane aux anions empêchent HCO_3^- et CO_3^{2-} de diffuser et ainsi peuvent être mobilisés pour la calcification.

I.1. Variabilité temporelle de la calcification

La calcification n'est pas un phénomène constant au cours du temps. Tout d'abord, la calcification montre des variations annuelles. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les coraux hermatypiques possèdent des alternances de bandes de faibles et de fortes densités. Ces bandes sont visibles par radiographie aux rayons X. L'association d'une bande de faible densité et d'une de forte densité correspondrait à une année. Or, la calcification ou taux de calcification correspond au produit du taux d'extension linéaire (cm/an) et de la densité (g/cm^3). Donc si la densité montre des variations annuelles, la calcification en montrera probablement aussi. Généralement, les bandes de faible densité semblent associées à la saison où les paramètres environnementaux sont les plus favorables à la croissance. Les facteurs environnementaux qui semblent influencer la densité du squelette sont l'intensité de lumière, la température, la salinité, le taux d'agitation de l'eau et la quantité de sédiments en suspension (Lough & Barnes, 1990 ; Scoffin et al., 1991). Lough & Barnes (1990) ont aussi noté des tendances à plus long terme de la densité (période d'environ 8 ans). Cette tendance semble plutôt liée à des variations de la macro-architecture du corail et n'a vraisemblablement aucune signification environnementale.

La calcification a aussi des variations journalières. Elle montre des pics tôt le matin et tard le soir (Swart, 1983). Cette nature cyclique pourrait être reliée à la photoinhibition qui se produit lors de fortes intensités de lumière. En effet, les algues symbiotiques (zooxanthelles) jouent un rôle important dans la calcification. Leur fixation du CO_2 augmente probablement la concentration en ions carbonate dans les cellules des polypes grâce à une série de réactions en chaîne élevant le pH du fluide cellulaire qui devient ainsi plus alcalin. Par précipitation des ions carbonate en excès sous forme de CaCO_3 insoluble, le polype ramène son pH à un niveau normal et, en même temps, édifie son squelette. De plus, les zooxanthelles augmentent l'efficacité métabolique du corail en absorbant les déchets respiratoires du polype et en transformant certains de ces déchets en nouvelles matières organiques (Goreau, et al., 1979).

Enfin, le taux de calcification n'est pas le même suivant les différentes parties du squelette. En effet, les septes semblent croître en sursauts la nuit, alors que les planchers sont déposés progressivement le jour (Land, et al., 1975).

Le mécanisme de croissance des *Porites* peut être divisé en trois parties (Barnes & Lough, 1996 ; Lough, et al., 1996) :

- le squelette de la colonie s'étend par croissance de sa surface la plus externe ;
- le squelette ainsi créé est ensuite épaissi sur toute la longueur de la couche de tissu du corail ;

- des dissépiements (fins planchers horizontaux) sont formés périodiquement (environ tous les mois) quand le tissu corallien remonte de façon abrupte.

Ces variations du taux de calcification peuvent ainsi amener des distorsions des enregistrements géochimiques. En effet, par exemple, les concentrations moyennes annuelles des éléments traces (Sr, Mg, Cd...) peuvent être biaisées par les valeurs des bandes de haute densité ou par les zones de plus fortes extensions.

I.2. Contrôle environnemental de la calcification

Les facteurs environnementaux ont également un effet sur le taux de calcification : la chimie de l'eau de mer, la température ou encore la lumière (Buddemeier & McKinzie III, 1976).

I.2.1. La chimie de l'eau de mer

Les coraux sont sensibles à la salinité de l'eau de mer et ne peuvent vivre que dans des eaux où la salinité est comprise entre 25 ‰ (Edmondson, 1928) et 40 ‰ (Jokiel et al., 1974).

Le taux de calcification varie également avec le taux de saturation en CaCO_3 de l'eau de mer. Gattuso et al. (1998) ont montré que le taux de calcification augmente d'un facteur 3 quand la saturation en aragonite de l'eau passe de 98 % à 390 % qui est le taux de saturation des eaux tropicales, et atteint ensuite un plateau pour des taux de saturation plus importants.

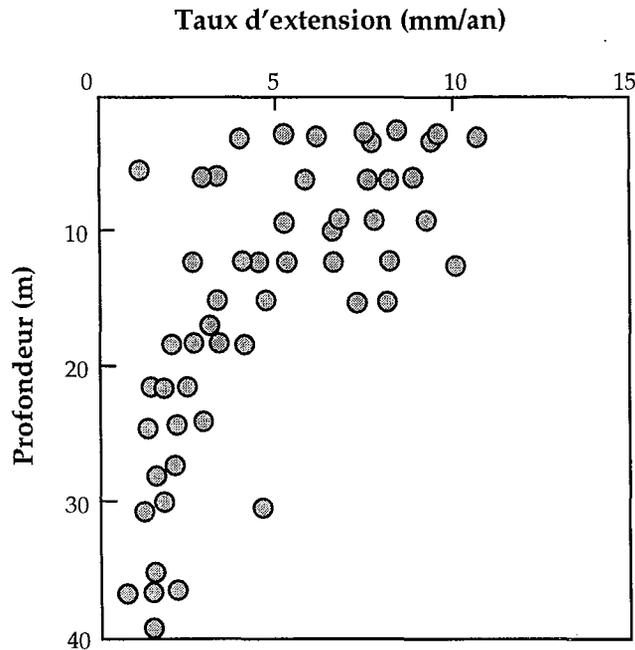


Fig. III-7 : Relation entre la profondeur (lumière) et le taux d'extension pour une colonie de *Montastrea annularis* (Morelock, 1999).

II. Signification des traceurs géochimiques

Les traceurs géochimiques sont utilisés de deux manières : soit ce sont des rapports de concentrations élémentaires d'un élément trace sur le calcium, soit ce sont des rapports isotopiques. Ici, je ne présenterai que les rapports élémentaires utilisés en paléothermométrie et les principaux rapports isotopiques qui sont reportés pour les coraux (bore, carbone et oxygène).

II.1. Les éléments traces

II.1.1. Le bore

Le rapport B/Ca semble lié à la température avec un changement de 4,23 %/°C (Sinclair et al., 1998). Cependant, la spéciation du bore dans l'eau de mer peut être affectée par beaucoup d'autres facteurs comme le pH, le rapport borate sur carbonate de l'eau de mer ou des facteurs biologiques (Fallon et al., 1999).

II.1.2. Le strontium

C'est le métal le plus abondant après le calcium (0,6 à 1,1 % - Chevalier, 1987). Mais la dépendance à la température est relativement faible : de 0,571 %/°C (Alibert & McCulloch, 1997) à 0,887 %/°C (De Villiers et al., 1994). Ce thermomètre a été pressenti par Smith et al. (1979) qui, malgré une précision assez faible (± 2 °C), ont montré que le rapport Sr/Ca du squelette des coraux était relié à la température. Mais, ce thermomètre doit être pris avec prudence car certains auteurs ont suggéré que la variabilité du taux de croissance peut influencer l'incorporation du Sr dans le squelette des coraux (Weber, 1973 ; De Villiers et al., 1994). En effet, la diffusion du calcium peut être facilitée par rapport au strontium lors d'un taux de calcification plus important car le calcium a un taux de diffusion plus grand que celui du strontium. Ainsi, les abondances de strontium seront plus faibles (à toutes choses égales par ailleurs) pour des taux plus élevés de calcification.

Il faut également prendre en considération les variations du rapport Sr/Ca de l'eau de mer qui auraient varié d'au plus 2 % au cours des cycles glaciaires (Stoll & Schrag, 1998). En terme de température, cela correspond à environ 2 - 3 °C. De plus, la présence de strontianite au niveau du squelette du corail (Gregor et al., 1997) pourrait aussi amener des rapports Sr/Ca anormaux (Boiseau et al., 1997).

Des mesures récentes (Cohen et al., 2001) des rapports Sr/Ca à échelle micrométrique par microsonde ionique semblent montrer des différences entre les structures du squelette déposées le jour (les fasciculi) et celles déposées la nuit (les centres de calcification) (figure III-8). De plus, alors que la pente de la corrélation entre Sr/Ca du squelette précipité la nuit et la SST est proche de celle déterminée pour l'aragonite inorganique, la pente de la corrélation pour les fasciculi serait 4 fois plus importante. Ceci serait dû à la photosynthèse des zooxanthelles qui augmente le taux de calcification durant la journée.

Sr/Ca (mmol/mol)

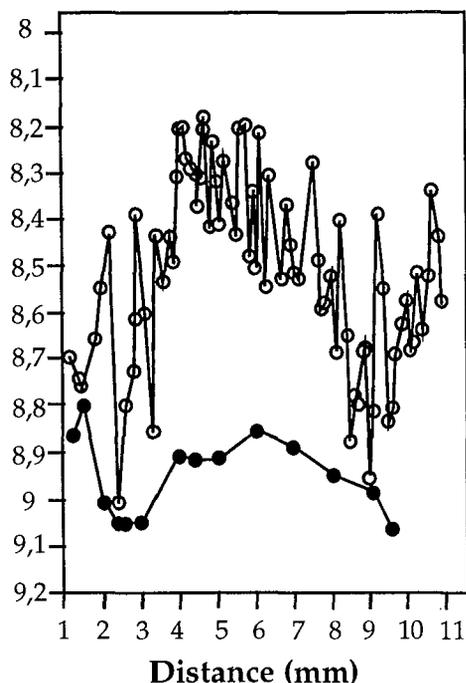


Fig. III-8 : Rapports Sr/Ca en mmol/mol dans les fasciculi (cercles blancs) et les centres de calcification (cercles noirs) chez un corail *Porites lutea*. D'après Cohen et al. (2001).

II.1.3. Le magnésium

Les coraux en contiennent 0,06 à 0,4 % et la concentration est inférieure ou sensiblement égale à celle de l'eau de mer (Chevalier, 1987). Le rapport Mg/Ca semble contrôlé par la température et est 4 fois plus sensible que Sr/Ca : d'environ -3 %/°C (Mitsugushi et al., 1996) à -4 %/°C (Sinclair et al., 1998).

II.1.4. L'uranium

Dans les coraux, la concentration d'uranium est de 2 - 3,5 ppm (concentration très proche de celle de l'eau de mer). La relation U/Ca - température a été observée pour la première fois par Min et al. en 1995. Cependant un autre paramètre que la température semble contribuer aux variations de U/Ca. Ce paramètre pourrait être le taux d'extension, la salinité ou le pH de l'eau de mer. L'espèce d'ion d'uranium se substituant dans le squelette du corail n'est pas encore clairement définie. Pour Min et al. (1995), il semble que ce soit UO^{2+} qui se substitue au Ca^{2+} de l'aragonite selon l'équation suivante :



alors que pour Shen et Dunbar (1995), c'est $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{2-}$ qui apparaît être le participant le plus probable au squelette du corail, selon :



II.2. Les isotopes stables

II.2.1. Les isotopes du bore

En solution les espèces dominantes du bore sont la forme trigonale $\text{B}(\text{OH})_3$ et la forme tétraédrique $\text{B}(\text{OH})_4^-$ (Hershey et al., 1986).

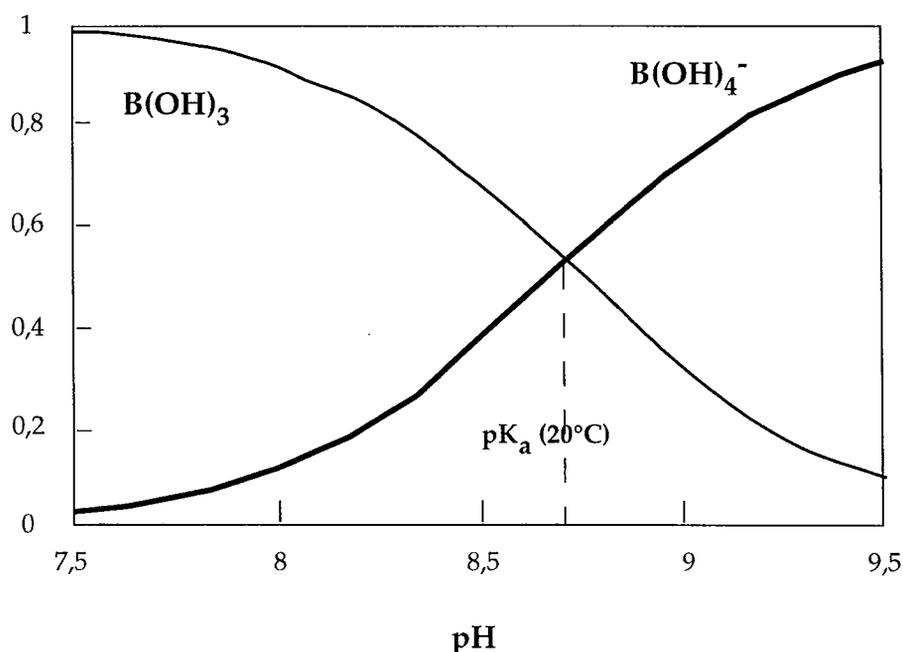
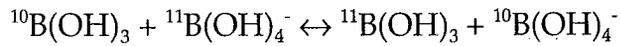


Fig. III-9 Spéciation du bore à 20 °C en fonction du pH. La constante d'acidité ou pKa de l'acide borique est égale à environ 8,7 dans l'eau de mer (Michard, 1989).

Plusieurs facteurs peuvent influencer la spéciation du bore, mais à faible concentration, comme dans l'eau de mer, la proportion relative des deux espèces est essentiellement fonction du pH (figure III-9).

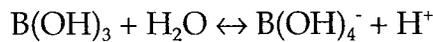
Les isotopes du bore sont enrichis de manière différente selon l'espèce présente en solution suivant :



Lors de cette réaction il y a un fractionnement isotopique notée α qui correspond au fractionnement isotopique à l'équilibre du bore en solution entre l'espèce trigonale $\text{B}(\text{OH})_3$ et l'espèce tétraédrique $\text{B}(\text{OH})_4^-$.

$$\alpha = \frac{\frac{^{11}\text{B}(\text{OH})_3}{^{10}\text{B}(\text{OH})_3}}{\frac{^{11}\text{B}(\text{OH})_4^-}{^{10}\text{B}(\text{OH})_4^-}} = \frac{\text{R3}}{\text{R4}}$$

L'équilibre chimique des deux espèces en solution se traduit par :



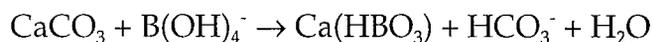
$\text{pK}_a = 8,611$ à 25°C pour une salinité de 35 ‰ (d'après Michard, 1989)

$$\text{K}_a = \frac{[\text{B}(\text{OH})_4^-][\text{H}^+]}{[\text{B}(\text{OH})_3]}$$

$$\frac{[\text{B}(\text{OH})_3]}{[\text{B}(\text{OH})_4^-]} = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pK}_a}}$$

En combinant la loi de conservation de masse pour le bore et les deux équations précédentes, il est possible de relier le $\delta^{11}\text{B}$ du précipité à partir du $\delta^{11}\text{B}$ de la solution et du pH.

Les isotopes du bore sont enrichis dans des proportions différentes selon l'espèce en solution (Kakihana et al., 1977), l'espèce trigonale étant plus enrichie en ^{11}B . Pour les carbonates, il existe une adsorption préférentielle de l'espèce $\text{B}(\text{OH})_4^-$ selon (Hemming & Hanson, 1992) :



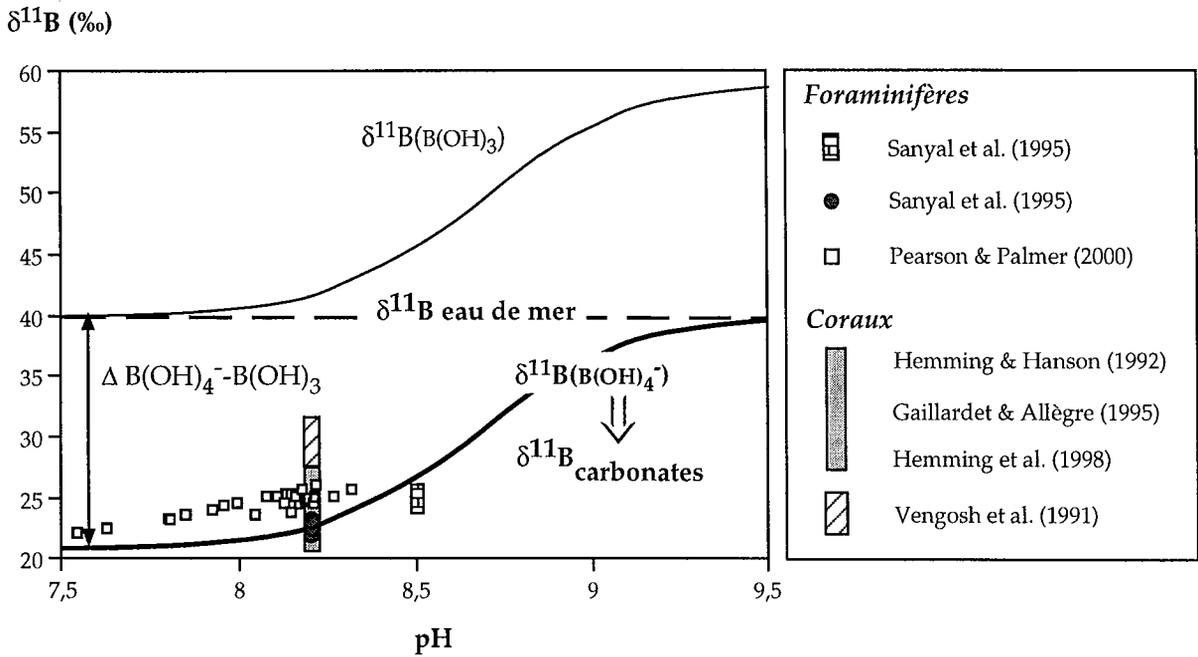


Fig. III-10 : $\delta^{11}\text{B}$ des espèces $\text{B}(\text{OH})_3$ et $\text{B}(\text{OH})_4^-$ en équilibre avec une eau de mer actuelle ($\delta^{11}\text{B} = 40 \text{ ‰}$) en fonction du pH. Les données correspondent à des $\delta^{11}\text{B}$ de foraminifères holocènes et de coraux modernes, sauf les données de Sanyal et al. (1995) à pH 8,5 qui correspondent à des foraminifères glaciaires et les données de Pearson & Palmer (2000) qui sont des foraminifères d'âge compris entre 0,085 et 60 millions d'années. Dans le cas de cette étude, le $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer est compris entre 37,70 et 39,40 ‰ selon l'époque étudiée. On peut noter également que les données de Vengosh et al. (1991) sur les coraux sont nettement plus élevées que les autres études.

Le $\delta^{11}\text{B}$ des carbonates (et donc des coraux et des foraminifères) est équivalente à la composition isotopique de bore de $\text{B}(\text{OH})_4^-$ et varie avec le pH de l'eau de mer (figure III-10) selon :

$$\text{pH} = 8,90 - \log \left[\frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{c}}}{\alpha^{-1}\delta^{11}\text{B}_{\text{c}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} + 1000 (\alpha^{-1} - 1)} \right]$$

α : coefficient de fractionnement entre l'ion borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$ et l'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ ($\alpha = 0,981$ pour Kakihana et al., 1977 et $\alpha = 0,968$ pour Palmer et al., 1987).

$\delta^{11}\text{B}_{\text{c}}$: composition isotopique du carbonate.

$\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$: composition isotopique de l'eau de mer (39,8 ‰).

Il existe une variation de la composition isotopique de bore (environ 2 ‰) chez les coraux modernes qui est faible et en accord avec un contrôle dominant du pH de l'eau de mer. Cette variation étant liée à celle de la composition isotopique de carbone, elle s'explique par la fixation de CO₂ par les zooxanthelles dans les conditions lumineuses. Avec la lumière, la pCO₂ baisse dans le fluide de calcification et fait ainsi augmenter le pH et par conséquent augmente le δ¹¹B. Dans l'obscurité, O₂ est consommé et du CO₂ est produit par la respiration augmentant ainsi la pCO₂ dans le fluide de calcification et donc baissant son pH. Ceci implique donc que le pH du fluide de calcification, et donc le δ¹¹B du corail, est dépendant de l'intensité lumineuse (Hemming et al., 1998). La figure III-11 montre que le δ¹¹B peut varier jusqu'à 10 ‰ selon l'intensité lumineuse. Mais dans la nature, le corail ne pourrait pas survivre à de telles conditions extrêmes d'intensité lumineuse, réduisant ainsi la gamme de variation possible.

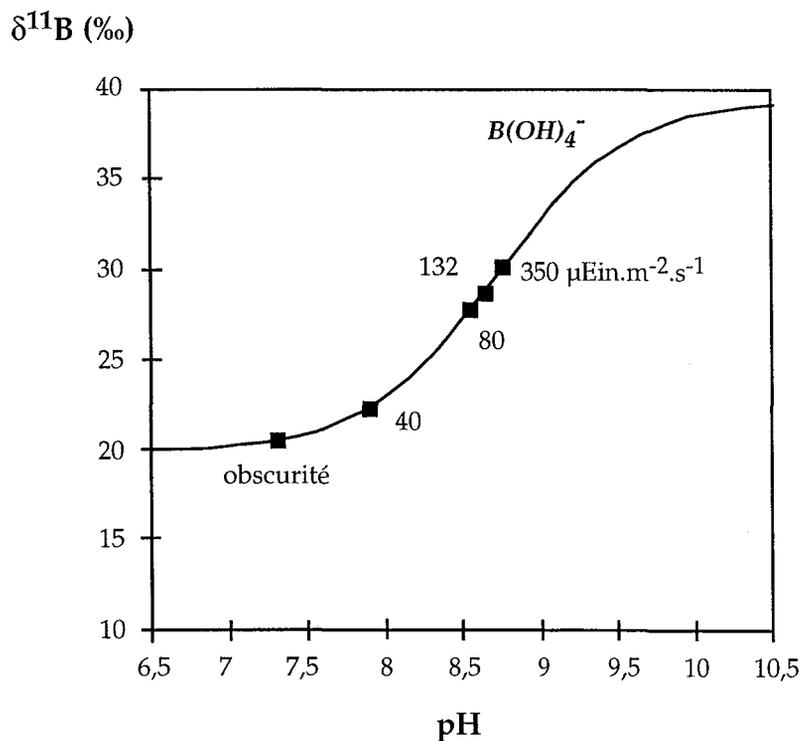


Fig. III-11 : Effet possible de l'intensité lumineuse sur le δ¹¹B du squelette des coraux. Les valeurs de pH sont issues de Kühl et al. (1995). D'après Hemming et al. (1998).

II.2.2. Les isotopes du carbone et de l'oxygène

Les coraux sont en déséquilibre isotopique avec l'eau de mer pour le carbone et l'oxygène par rapport à une aragonite inorganique. L'appauvrissement en ¹³C et

^{18}O peut aller jusqu'à 10-15 ‰ en $\delta^{13}\text{C}$ (Weber & Woodhead, 1970) et 4 ‰ en $\delta^{18}\text{O}$. Il est nettement enregistré chez les coraux ahermatypiques (Smith et al., 1997) qui ne subissent pas d'effet "métabolique". Chez les coraux hermatypiques, il semble que la photosynthèse et la respiration soient les causes principales de l'effet "métabolique". En sélectionnant le CO_2 léger, la photosynthèse augmente le $\delta^{13}\text{C}$ du réservoir CID (Carbone Inorganique Dissous) du corail, alors que la respiration le baisse. L'effet photosynthétique est de quelques ‰ pour la plupart des coraux et l'effet de la respiration semble faible (figure III-12).

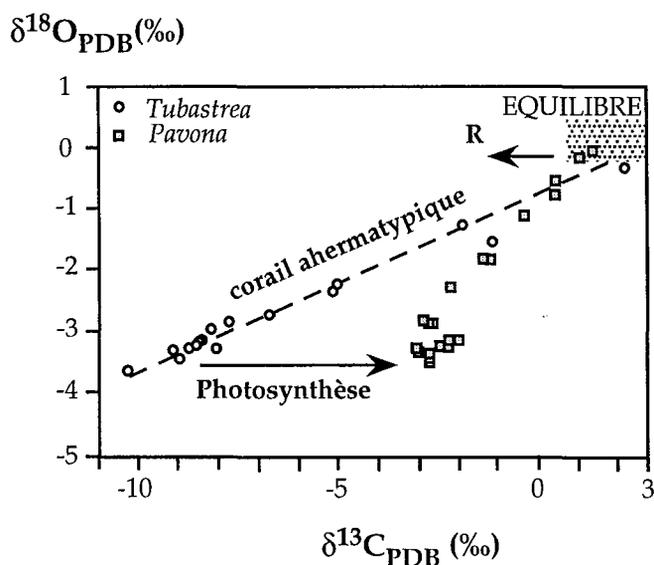


Fig. III-12 : Effet "métabolique". Les données sont pour un corail ahermatypique (*Tubastrea*) et un corail hermatypique (*Pavona clavus*). Le $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^{13}\text{C}$ sont reportés par rapport au PDB. R = respiration. Modifié d'après McConnaughey (1989a)

II.2.2.a. Carbone

Le carbone pour la calcification et la photosynthèse provient en partie du CO_2 de la respiration et en partie de l'alcalinité de l'eau de mer (respectivement, 60 % et 40 % ; Goreau, 1977).

Les coraux apparaissent en déséquilibre isotopique par rapport à l'eau de mer pour le carbone car ils ont un taux de croissance trop important pour atteindre cet équilibre. Donc, dans les squelettes des coraux, les fractionnements cinétiques causent la plupart des appauvrissements en ^{13}C par rapport à l'aragonite précipitée en équilibre isotopique avec l'eau de mer (McConnaughey et al., 1997).

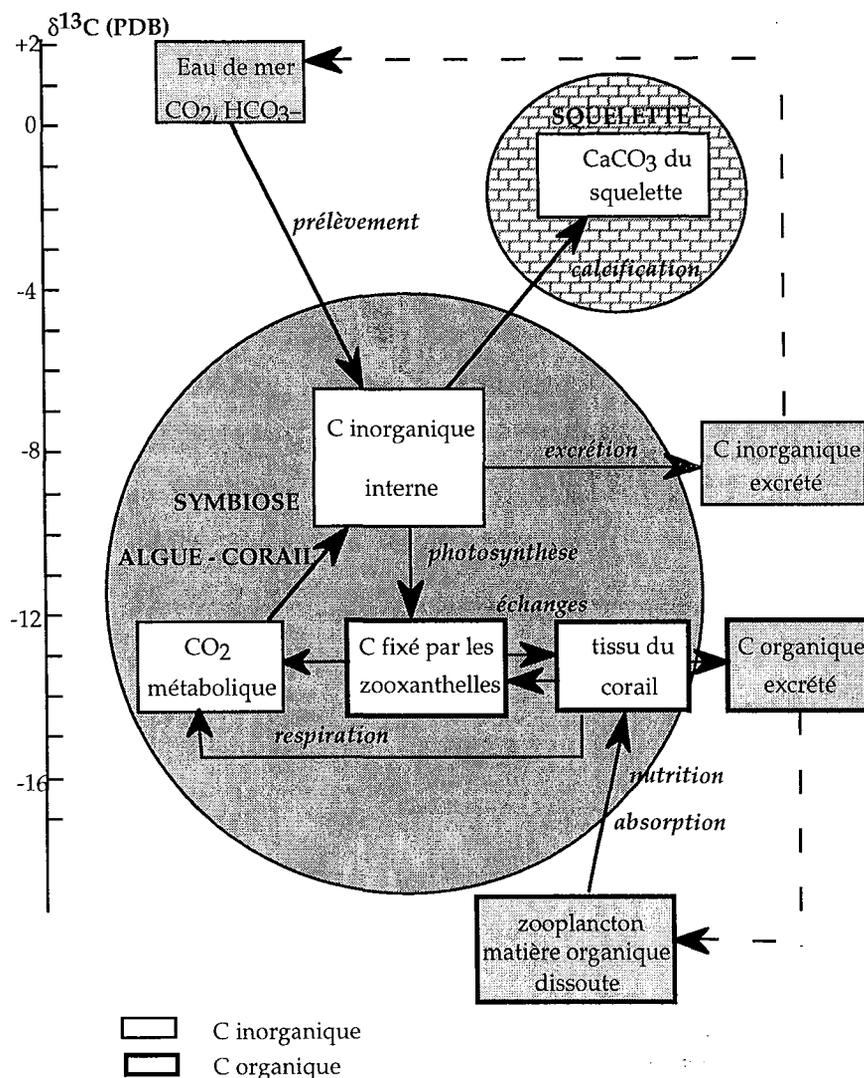


Fig. III-13 : Modèle du cycle du carbone chez un corail hermatypique et variations en $\delta^{13}\text{C}$ associées aux différents stades du cycle (d'après Goreau, 1977).

Le cycle du carbone chez les coraux hermatypiques (figure III-13) est relativement complexe du fait de l'interaction entre les zooxanthelles et le corail. Le $\delta^{13}\text{C}$ des coraux semble dépendant de la valeur du $\delta^{13}\text{C}$ des réservoirs de carbone inorganique et du carbone organique. Ce $\delta^{13}\text{C}$ est lui-même sous l'influence du rapport photosynthèse/respiration du corail (Swart, 1983). Ainsi, la composition en carbone des coraux dépend de plusieurs processus : échange de bicarbonate entre les tissus et l'eau de mer environnante, production métabolique de CO_2 par les tissus du corail et par les zooxanthelles, prise de CO_2 par les zooxanthelles pendant la photosynthèse, fractionnement métabolique par le tissu corallien et les zooxanthelles et exportation de carbone fixé par les coraux (Cummings & McCarty, 1982).

Cependant, les facteurs influençant le $\delta^{13}\text{C}$ du squelette des coraux sont encore mal compris. En effet, le $\delta^{13}\text{C}$ des coraux peut refléter : (1) le taux de croissance du corail ; (2) le $\delta^{13}\text{C}$ du CID dans l'eau de mer ; (3) la photosynthèse régulée par l'intensité lumineuse (Fairbanks & Dodge, 1979) ; (4) la densité de zooxanthelles dans les tissus coralliens (Cummings & McCarty, 1982) ; (5) la reproduction et (6) des effets anthropogéniques. Pour certains auteurs, il semble que ce sont la reproduction (plus précisément la ponte) et l'insolation qui influencent le $\delta^{13}\text{C}$ des coraux (Gagan et al., 1994 ; Gagan et al., 1996). Pour d'autres, il semble que le $\delta^{13}\text{C}$ des coraux hermatypiques soit influencé principalement par le $\delta^{13}\text{C}$ du CID de l'eau de mer environnante. Le taux de croissance et la reproduction ne seraient donc pas des facteurs influant le $\delta^{13}\text{C}$ des coraux (Swart et al., 1996 ; Klein et al., 1997). Boisseau et al. (1999) pensent que les variations du $\delta^{13}\text{C}$ des coraux sont surtout dues à des changements de l'insolation et des effets anthropogéniques.

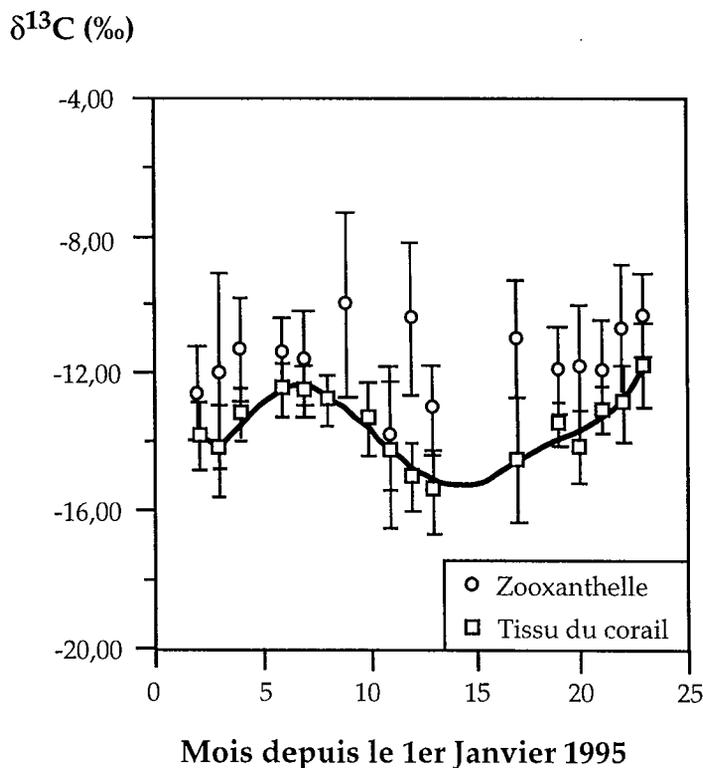


Fig. III-14 : Variation de la composition isotopique de carbone dans le tissu de corail (*Montastrea faveolata*) provenant de Floride et des zooxanthelles associées. D'après Swart, 2000.

Une étude récente (Swart, 2000) suggère que les changements du $\delta^{13}\text{C}$ du squelette des coraux serait liée à des variations du $\delta^{13}\text{C}$ du tissu du corail (figure III-14). Ces variations seraient elles-mêmes dues à des changements dans la quantité d'autotrophie et d'hétérotrophie, des changements de la composition isotopique du CID, des changements isotopiques de la nourriture du corail et/ou des changements dans la quantité de lipides dans l'organisme.

II.2.2.b. Oxygène

Deux types de variables peuvent affecter la composition isotopique du corail : des facteurs physiques et chimiques comme la température ou la composition isotopique de l'eau de mer et des facteurs biologiques rassemblés sous le terme d'"effet vital" (Urey et al., 1951). Beaucoup d'études paléoclimatiques sur les coraux utilisent les mesures de $\delta^{18}\text{O}$. Dans le cas d'études où le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer est constant, le $\delta^{18}\text{O}$ des coraux enregistre les variations de la SST. Quand le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer varie en réponse à des changements dans les taux de précipitation et d'évaporation, le $\delta^{18}\text{O}$ des coraux varie en conséquence (Swart & Coleman, 1980 ; Dunbar & Wellington, 1981 ; Cole et al., 1993 ; Gagan et al., 1994 ; Linsley et al., 1994). Ainsi, quand le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer est corrélé aux précipitations, le $\delta^{18}\text{O}$ des coraux peut servir de marqueur des paléoprécipitations (Cole et al., 1993 ; Linsley et al., 1994).

Au niveau des compositions isotopiques d'oxygène, se pose le problème de l'échantillonnage. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les coraux n'ont pas un taux de croissance uniforme au cours du temps et donc certaines parties d'enregistrement de températures peuvent être sous-représentées (Dunbar et al., 1994). Ce phénomène a été clairement mis en évidence par Leder et al. (1996). Sur un même corail, une réduction du taux échantillonnage (de 52 à 12 échantillons par an) a produit une différence de la variation de température de 1,9 °C. Mais pour certains auteurs, le $\delta^{18}\text{O}$ des coraux n'est pas affecté par des variations du taux d'extension ou du taux de calcification (Klein et al., 1997 ; Boiseau et al., 1999).

Pour une espèce, voire une colonie, de corail donnée, il n'existe pas une seule et unique calibration pour la relation $\delta^{18}\text{O}$ - température (Tableau III-1). Dans ce tableau, on voit que, pour une même espèce (par exemple *Porites lutea* qui est l'espèce du corail étudié), les calibrations vont de 0,115 ‰/°C à 0,189 ‰/°C. Une telle

différence dans la pente de la relation peut amener de grandes différences d'interprétation de variations du $\delta^{18}\text{O}$ en terme de température : une variation de 1 ‰ peut ainsi se traduire par une variation de 8,7 °C à une variation de 5,3 °C selon la calibration utilisée.

On peut penser que ces variations de la calibration peuvent être dues à des différences de localisation des coraux. Mais, l'écart pour des coraux prélevés dans la même zone peut également être important. En effet, les coraux étudiés par Castellaro (1999) sont issus d'endroits très proches en Nouvelle Calédonie et pourtant on observe quand même une différence de 0,052 ‰/°C entre les deux coraux.

C'est sans doute pourquoi, la plupart des études paléoclimatologiques font d'abord une calibration sur un corail moderne de la même espèce et à la même localisation que les coraux fossiles qui seront étudiés (e. g. Dunbar et al., 1994 ; Quinn et al., 1996 ; Castellaro, 1999 ; McCulloch et al., 1999).

Tableau III-1 : a) Fractionnement de l'oxygène en fonction de la température pour des calcites et des aragonites à l'équilibre isotopique et b) pour des squelettes de coraux (genre *Porites*). $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDBc}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOWe}}$ représentent les compositions isotopiques d'oxygène du corail par rapport au PDB et de l'eau par rapport au SMOW, respectivement. La température est en degré Celsius et la pente en ‰/°C.

a)

Référence	Equation	Pente (‰/°C)
Calcite :		
Epstein et al. (1953)	$T = 16,5 - 4,3 (\delta^{18}\text{O}_{\text{PDBc}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOWe}}) + 0,14 (\delta^{18}\text{O}_{\text{PDBc}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOWe}})^2$	0,208
O'Neil et al. (1969)	$T = 16,8 - 4,78 \delta^{18}\text{O}_{\text{PDBc}}$	0,212
Friedmann & O'Neil (1977)	$T = 16,0 - 4,14 (\delta^{18}\text{O}_{\text{PDBc}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOWe}}) + 0,14 (\delta^{18}\text{O}_{\text{PDBc}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOWe}})^2$	0,207
Patterson et al. (1993)	$T = 15,85 - 5,20 (\delta^{18}\text{O}_{\text{PDBc}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOWe}})$	0,192
Kim & O'Neil (1997)	$T = 11,86 - 5,36 (\delta^{18}\text{O}_{\text{PDBc}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOWe}})$	0,187
Aragonite :		
Tarutani et al. (1969)	$T = 16,5 - 4,3 (\delta^{18}\text{O}_{\text{PDBc}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOWe}})$	0,233
Grossman & Ku (1986)	$T = 20,6 - 4,34 (\delta^{18}\text{O}_{\text{PDBc}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOWe}})$	0,230,
Patterson et al. (1993)	$T = 19,53 - 5,34 (\delta^{18}\text{O}_{\text{PDBc}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOWe}})$	0,187

b)

Référence	Equation	Pente (‰/°C)	Corail
McConnaughey (1989a)	$T = 4,76 - 4,79 \delta^{18}O_{PDBC}$	0,209	Porites
Chakraborty & Ramesh (1993)	$T = 3 - 4,68 (\delta^{18}O_{PDBC} - \delta^{18}O_{SMOWe})$	0,213	Porites
Cornu (1995)	$T = -0,57 - 4,87 (\delta^{18}O_{PDBC} - \delta^{18}O_{SMOWe})$	0,205	Porites
	$T = -11,51 - 6,67 (\delta^{18}O_{PDBC} - \delta^{18}O_{SMOWe})$	0,150	
Mitsugushi et al. (1996)	$T = 9,03 - 7,64 \delta^{18}O_{PDBC}$	0,131	P. lutea
Quinn et al. (1996)	$T = 0,02 - 5,28 (\delta^{18}O_{PDBC} - \delta^{18}O_{SMOWe})$	0,189	P. lutea
Abe et al. (1998)	$T = -2,20 - 6,17 (\delta^{18}O_{PDBC} - \delta^{18}O_{SMOWe})$	0,162	P. lutea
Gagan et al. (1998)	$T = 0,82 - 5,59 (\delta^{18}O_{PDBC} - \delta^{18}O_{SMOWe})$	0,179	P. lutea
Castellaro (1999)	$T = -1,65 - 5,98 (\delta^{18}O_{PDBC} - \delta^{18}O_{SMOWe})$	0,167	P. lutea
	$T = -13,60 - 8,68 \delta^{18}O_{PDBC}$	0,115	
Heiss et al. (1999)	$T = 7,943 - 5,129 \delta^{18}O_{PDBC}$	0,187	P. lutea
	$T = 6,01 - 6,06 \delta^{18}O_{PDBC}$	0,166	
Carriquiry et al. (1994)	$T = 6,13 - 4,50 (\delta^{18}O_{PDBC} - \delta^{18}O_{SMOWe})$	0,222	P. lobata
Wellington et al. (1996)	$T = 3,97 - 4,48 (\delta^{18}O_{PDBC} - \delta^{18}O_{SMOWe})$	0,223	P. lobata
Linsley et al. (1999)	$T = 28,22 - 4,95 \delta^{18}O_{PDBC}$	0,200	P. lobata
	$T = 27,94 - 2,90 \delta^{18}O_{PDBC}$	0,350	
Suzuki et al. (1999)	$T = -2,73 - 5,86 \delta^{18}O_{PDBC}$	0,165	P. australiensis

P. = Porites

Pour Cornu (1995), les thermomètres doivent être calibrés pour chaque colonie étudiée et on ne peut appliquer un thermomètre calculé d'après une colonie sur une autre. Ceci a été confirmé par le travail de Linsley et al. (1999) qui ont montré que l'effet vital dans des coraux de la même espèce (*Porites lobata*) qui vivent dans des milieux environnants identiques (les colonies sont à moins de 2 km l'une de l'autre) peut avoir une différence de 0,4 ‰.

Reynaud-Vaganay et al. (1999) ont mis au point une technique de culture de coraux sous conditions contrôlées. Cette technique a été utilisée pour déterminer les relations $\delta^{18}O$ - température pour deux espèces de coraux (*Acropora* et *Stylophora pistillata*).

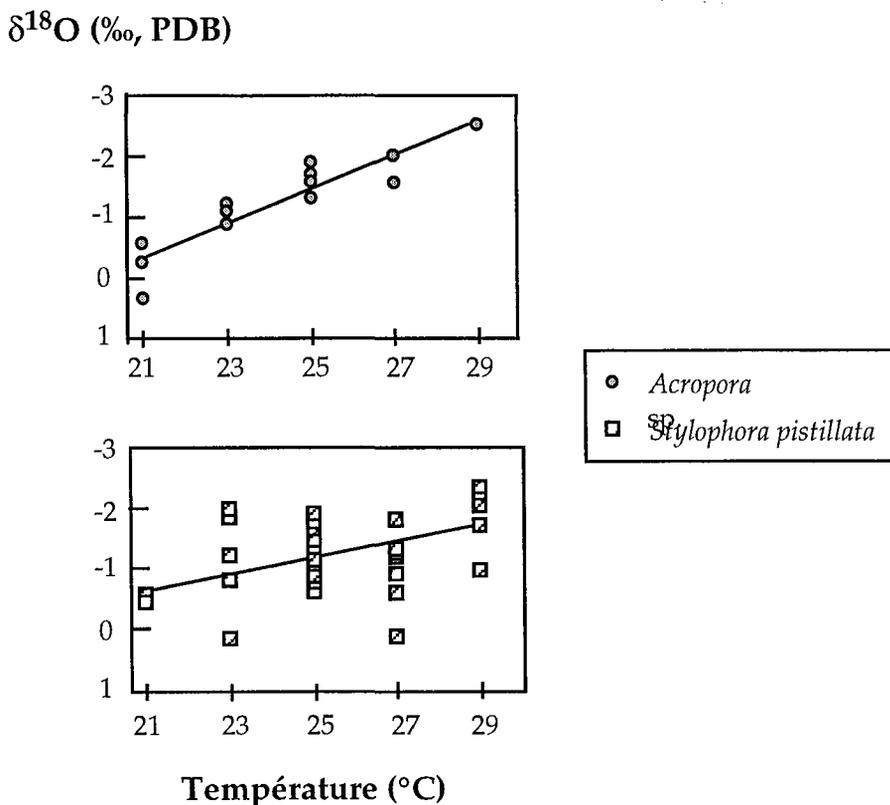


Fig. III-15 : Relation $\delta^{18}\text{O}$ - température pour *Acropora* sp. et *Stylophora pistillata* (d'après Reynaud-Vaganay et al., 1999)

La variabilité en $\delta^{18}\text{O}$ est importante pour *S. pistillata* (jusqu'à 2 ‰ pour une même température). Cette variabilité n'est pas observée pour *Acropora* sp. (figure III-15), mais les $\delta^{18}\text{O}$ de cette espèce sont issus d'une seule colonie mère alors que pour l'autre espèces, les $\delta^{18}\text{O}$ sont de plusieurs colonies. Cependant, il apparaît difficile de comprendre comment des colonies de la même espèce pourraient avoir des réponses différentes alors qu'elles ont poussé sous des conditions expérimentales identiques.

III. Fractionnement isotopique entre carbonate et eau

III.1. A l'équilibre

III.1.1. L'oxygène

La composition isotopique en oxygène des carbonates a tout d'abord été étudiée par McCrea (1950). Il montra, à partir d'une étude expérimentale, qu'il était possible de déterminer des paléotempératures en mesurant le $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates. Par la suite, Epstein et al. (1951 et 1953) établirent une relation entre la température et le $\delta^{18}\text{O}$ du carbonate précipité. Cette relation est une relation empirique qui est basée sur des échantillons cultivés en laboratoire (modifiée d'après Craig, 1965):

$$T (^{\circ}\text{C}) = 16,9 - 4,3 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + 0,14 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2$$

où $\delta^{18}\text{O}_c$ est le $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite et $\delta^{18}\text{O}_w$ est le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau à partir de laquelle la calcite a précipité.

L'équation entre l'aragonite et la température est différente du fait du fractionnement en oxygène qui existe entre la calcite et l'aragonite (0,6 ‰ à 25 °C, Tarutani et al., 1969). Grossman & Ku (1986) ont déterminé le fractionnement aragonite - eau entre des organismes vivants et l'eau de mer pour une gamme de température de 4 à 20 °C. Leur équation est la suivante :

$$T (^{\circ}\text{C}) = 20,6 - 4,34 (\delta^{18}\text{O}_a - \delta^{18}\text{O}_w)$$

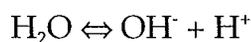
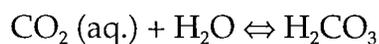
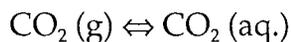
où $\delta^{18}\text{O}_a$ est le $\delta^{18}\text{O}$ de l'aragonite et $\delta^{18}\text{O}_w$ est le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau à partir de laquelle l'aragonite a précipité.

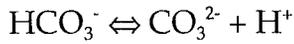
De plus, McCrea (1950) remarqua que la composition isotopique d'oxygène du carbonate précipité co-varie avec la proportion d'ions carbonate et bicarbonate dans la solution. Usdowski et al. (1991) ont confirmé et détaillé expérimentalement cette relation et ont proposé la relation générale suivante (Usdowski & Hoefs, 1993) :

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

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

En effet, dans le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, les réactions suivantes ont lieu :





Comme on peut le voir d'après les réactions, les proportions relatives des différents espèces carbonatées, le dioxyde de carbone CO_2 (aq.), l'acide carbonique H_2CO_3 , et les ions carbonate et bicarbonate (CO_3^{2-} et HCO_3^-), sont fonction du pH de la solution (figure III-16).

Concentration (mmol/kg)

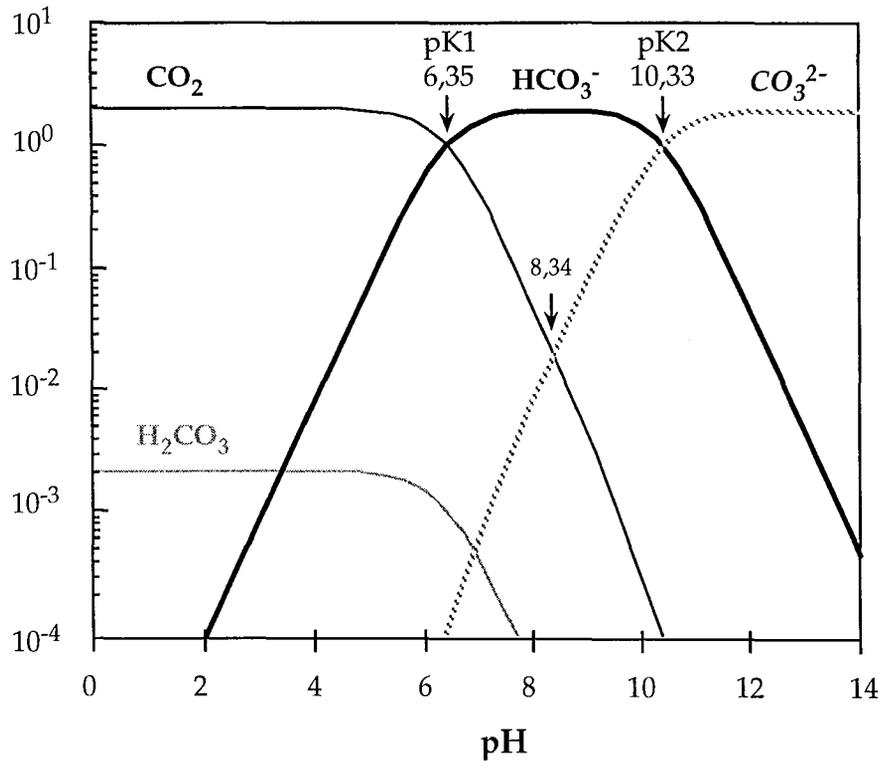


Fig. III-16 : Diagramme montrant les proportions relatives des différentes espèces carbonatées dans le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ en fonction du pH. Les pK sont les valeurs à 25 °C.

D'après Morse & McKenzie (1990) et Zeebe (1999).

A pH faible, CO_2 (aq.) est l'espèce dominante. A pH intermédiaire HCO_3^- est l'espèce la plus abondante, alors qu'à fort pH, c'est CO_3^{2-} qui est la plus importante.

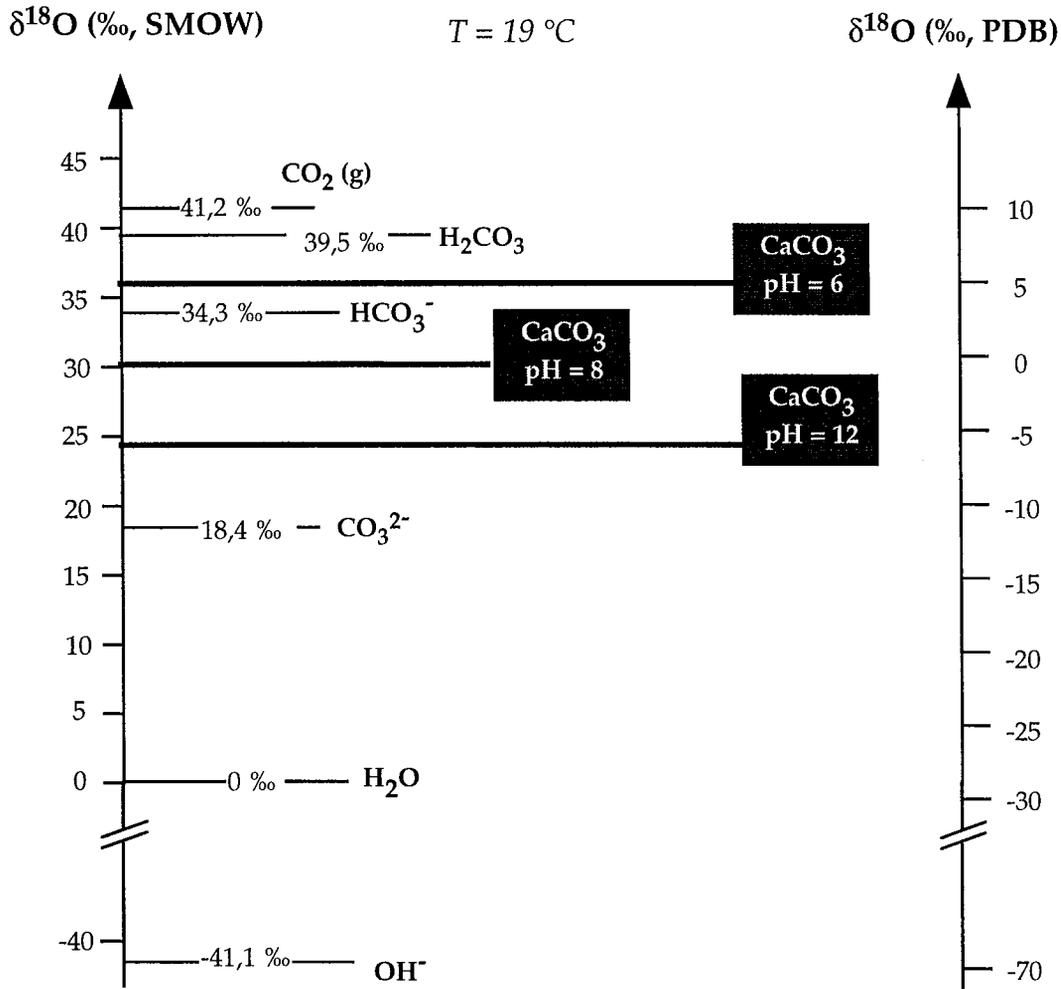


Fig. III-17 : $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW et PDB) des différentes espèces mises en jeu dans le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ pour une eau à 0 ‰, une température de 19 °C et pour des pH de 6, 8 et 12. Les coefficients de fractionnement sont issus de McCrea (1950), O'Neil & Adami (1969), Usdowski et al. (1991).

Les coefficients de fractionnement isotopique de l'oxygène entre l'eau et les espèces carbonatées étant différents (figure III-17), cela implique, au vu de la formule d'Usdowski & Hoefs (1993), que le carbonate qui précipite avec l'eau de mer a un $\delta^{18}\text{O}$ qui varie avec le pH (figure III-18). Ainsi, à pH très faible, le $\delta^{18}\text{O}$ de CaCO_3 est égal au $\delta^{18}\text{O}$ de H_2CO_3 (soit 39,5 ‰ - Usdowski et al., 1991) car tout le carbonate dissous est presque exclusivement de l'acide carbonique. Au contraire, à un pH extrême de 14, l'espèce dominante étant l'ion carbonate CO_3^{2-} , le $\delta^{18}\text{O}$ de CaCO_3 se rapproche du $\delta^{18}\text{O}$ de CO_3^{2-} c'est-à-dire 18,4 ‰.

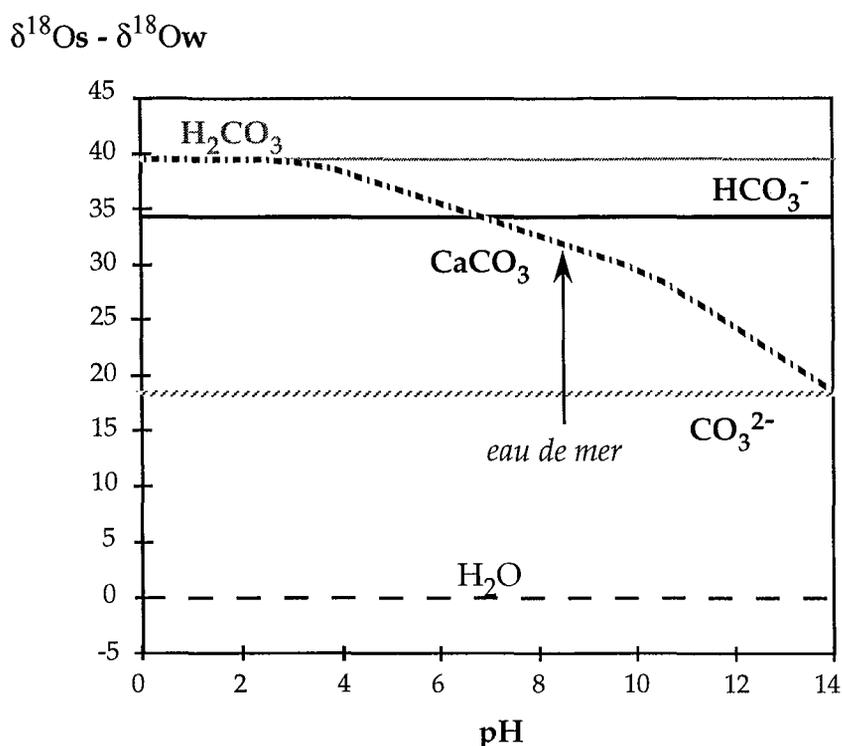


Fig. III-18 : Variation du $\delta^{18}\text{O}$ de CaCO_3 en fonction du pH à 19 °C. Les différents fractionnements isotopiques de l'oxygène sont également représentés pour les espèces carbonatées. Les coefficients sont issus de McCrea (1950), O'Neil & Adami (1969), Usdowski et al. (1991).

III.1.2. Le carbone

Il existe une faible relation avec la température pour les isotopes du carbone lors de la précipitation de carbonate (environ 0,035 ‰ /°C). Cette faible relation se retrouve également pour les carbonates biogéniques (figure III-19) avec toutefois une pente un peu plus importante de 0,05 ‰ /°C. Cette relation plus importante avec la température est due à la présence de symbiotes et donc à l'activité photosynthétique (Bemis et al., 2000).

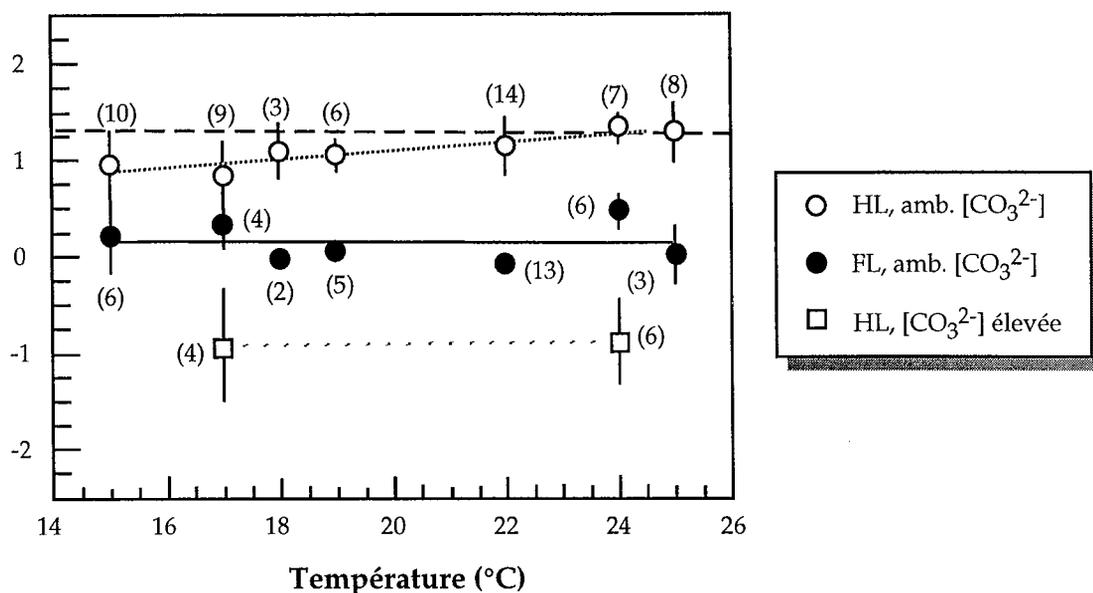
$\Delta\delta^{13}\text{C}_f$ (‰, PDB)


Fig. III-19 : $\Delta\delta^{13}\text{C}_f$ (‰) = $\delta^{13}\text{C}_{\text{foram}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CCO}_2}$ en fonction de la température pour le foraminifère *Orbulina universa*. Les nombres entre parenthèses indiquent le nombre de coquilles analysées pour chaque point. HL (haute luminosité) est $> 386 \mu\text{mol.photons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (équivalent au maximum photosynthétique) et FL (faible luminosité) = $20 - 30 \mu\text{mol.photons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. $[\text{CO}_3^{2-}]$ ambiant est de $171 \mu\text{mol/kg}$ et $[\text{CO}_3^{2-}]$ élevée est $458 \mu\text{mol/kg}$.
D'après Bemis et al. (2000).

La relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ du carbonate et le pH est faible également (figure III-20). En effet, le $\delta^{13}\text{C}$ des différentes espèces carbonatées varie peu sur une gamme de pH de 7 à 9 et le $\delta^{13}\text{C}$ de la calcite semble toujours supérieur au $\delta^{13}\text{C}$ de HCO_3^- selon une constante. Mais celle-ci diffère selon les auteurs : elle serait de $0,9 \pm 0,2$ ‰ selon Rubinson & Clayton (1969) et d'environ 0,5 ‰ sur une gamme de température de 15 à 25 °C pour Grossman (1984) et Mook (1986).

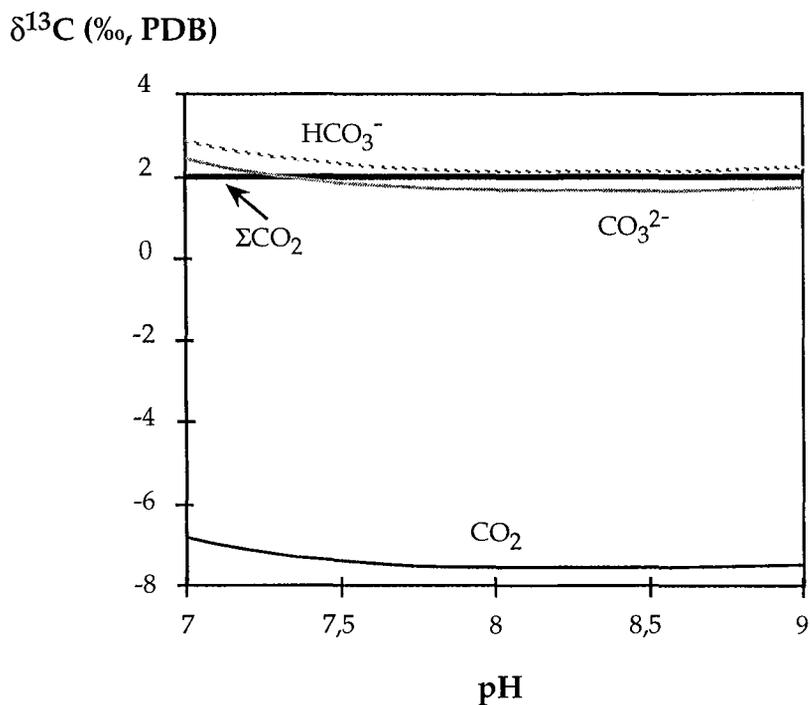


Fig. III-20 : Compositions isotopiques de carbone pour les différentes espèces carbonatées du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à une température de 20 °C. D'après Mook et al. (1974) et Zhang et al., 1995.

III.2. Effet vital

Certains organismes carbonatés ne se forment pas en équilibre isotopique avec l'eau environnante (figure III-21). C'est le cas pour certains foraminifères (Shackleton et al., 1973 ; Spero et al., 1997) et comme on l'a vu, pour les coraux.

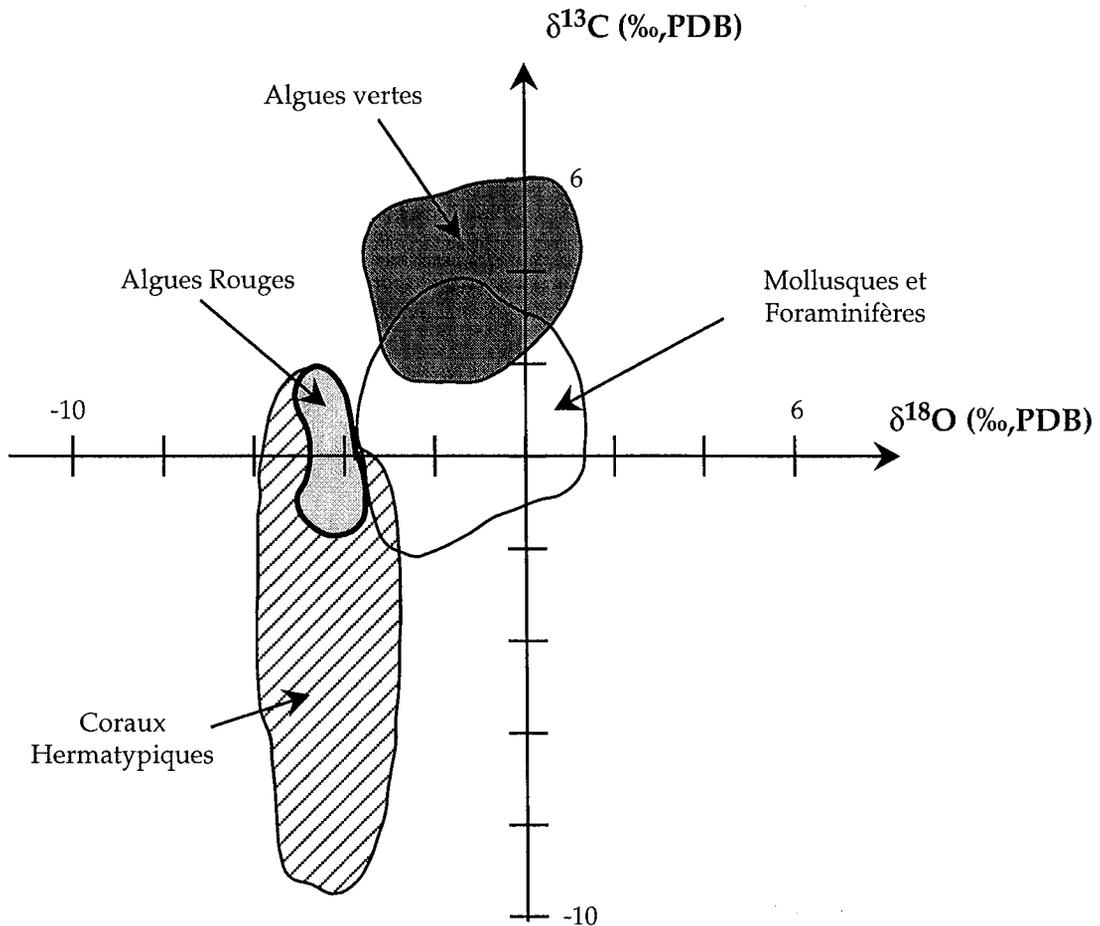


Fig. III-21 : $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) pour des organismes carbonatés. Les coraux apparaissent clairement en déséquilibre isotopique. D'après Milliman (1974).

Pour le $\delta^{18}\text{O}$ du squelette des coraux, il existe deux théories pour expliquer l'existence de l'effet vital. L'une repose sur des effets cinétiques qui existeraient lors de la précipitation du carbonate et l'autre sur des gradients de pH dans le fluide de cristallisation. Il existe également deux théories pour expliquer l'effet vital pour le $\delta^{13}\text{C}$ des coraux : l'une met également en jeu des effets cinétiques lors de la précipitation de l'aragonite et l'autre est liée à l'incorporation plus ou moins importante de carbone provenant du CO_2 métabolique (dû à la respiration du corail).

III.2.1. Effet cinétique

Turner (1982) a étudié le fractionnement isotopique cinétique du carbone lors de la précipitation de CaCO_3 . Il a montré que le facteur d'enrichissement de CaCO_3 par rapport à HCO_3^- de la solution, noté $\Delta[\text{HCO}_3^- - \text{CaCO}_3] = \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ (‰)

varie entre $-0,35 \pm 0,23 \text{ ‰}$ et $-3,37 \pm 0,36 \text{ ‰}$ selon le taux de précipitation (figure III-22).

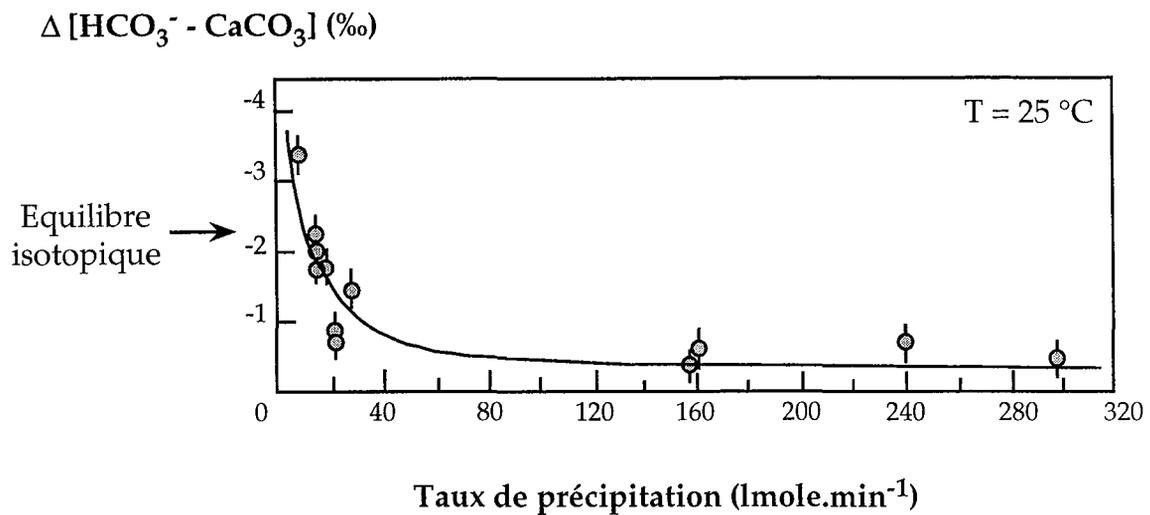


Fig. III- 22 : $\Delta[\text{HCO}_3^- - \text{CaCO}_3] = \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} (\text{‰})$ en fonction du taux de précipitation k ($\text{lmol} \cdot \text{min}^{-1}$). Les données montrent un fractionnement cinétique. D'après Turner (1982).

Cet effet cinétique aurait lieu lors de la diffusion des ions à travers la surface du cristal selon le modèle proposé par Burton et al. (1951). Du fait de son taux de diffusion plus important, ce processus favorise les ions légers. Si ce modèle est correct, les effets cinétiques sur le fractionnement isotopique de l'oxygène devraient être le double de ceux sur le fractionnement isotopique de carbone. Mais une relation inverse a été observée entre le taux de précipitation et le $\delta^{13}\text{C}$ de carbonate biogénique. Pour d'autres auteurs (Romanek et al., 1992), il n'existe aucune relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ de la calcite ou de l'aragonite et le taux de précipitation. De plus, les taux de précipitation de Turner (1982) convertis en $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (au lieu de $\text{lmol} \cdot \text{min}^{-1}$) ne montrent plus aucune relation avec le $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates. Cette expression du taux de précipitation semble plus adaptée car ainsi, les taux de précipitation de Romanek et al. (1992) et Turner (1982) corrèlent avec l'état de saturation de la solution, alors que les données initiales de Turner (1982) ne montraient pas cette relation (Romanek et al., 1992).

Chez les coraux, les parties du squelette (ou les individus d'une colonie) poussant le plus rapidement sont celles qui sont les plus appauvries en ^{18}O et ^{13}C . McConnaughey (1989b) a donc proposé que l'effet vital était une manifestation des

effets cinétiques isotopiques associés à l'hydratation et l'hydroxylation du CO_2 durant la squelettogénèse du corail.

En effet, chez les coraux, le CO_2 de l'eau de mer ou celui formé par réaction entre HCO_3^- (espèce carbonatée majoritaire dans l'eau de mer) et H^+ diffuse à travers les membranes du corail (endoderme, mésoglée et ectoderme) et s'ionise dans l'ECF (*Extracytoplasmic Calcifying Fluid*) pour former du HCO_3^- et du CO_3^{2-} . Cette couche de fluide aurait une épaisseur de 1 μm chez les coraux (Johnston, 1980). Les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} peuvent aussi atteindre l'ECF par des vésicules ou des canaux péricellulaires qui traversent les membranes. Les protons relâchés par la réaction entre CO_2 et H_2O sont échangés pour du Ca^{2+} par l'enzyme CaATPase. L'imperméabilité de la membrane aux anions empêche HCO_3^- et CO_3^{2-} de diffuser vers le milieu extérieur (figure III-23).

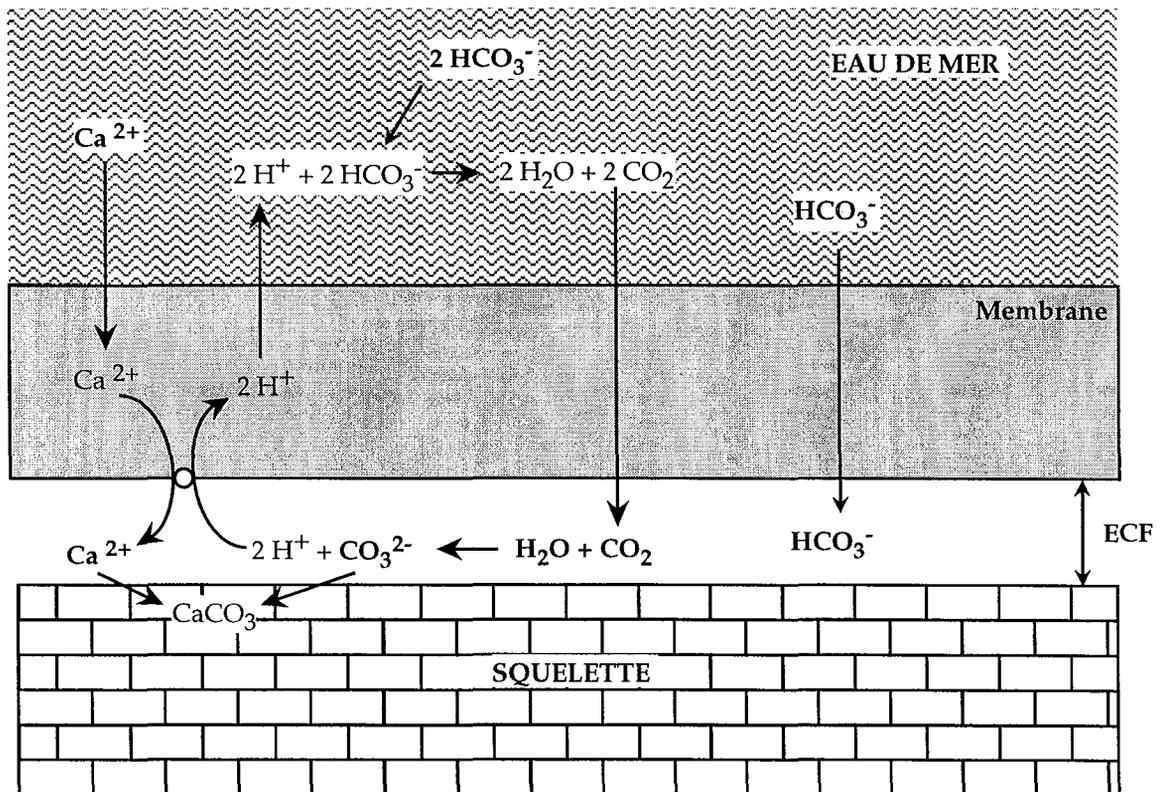
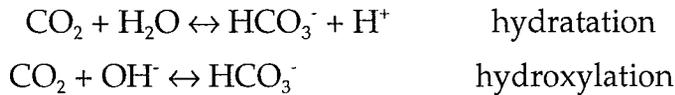


Fig. III-23 : Schéma simplifié de la calcification chez les coraux (modifié d'après McConnaughey, 1989b). Le terme de membrane couvre les différents tissus du corail (endoderme, mésoglée et ectoderme) ainsi que le coelenteron. Les différentes parties ne sont pas à l'échelle.

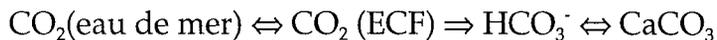
D'après McConnaughey (1989b), l'équilibre isotopique entre HCO_3^- et CO_3^{2-} est instantané car la protonation de CO_3^{2-} et déprotonation de HCO_3^- sont extrêmement

rapides. Cette remarque est aussi valable pour H₂O et OH⁻. Par contre, l'échange d'atomes d'oxygène entre CO₃²⁻ et H₂O est beaucoup plus lent. Cet échange a lieu *via* l'hydratation de CO₂, l'hydroxylation de CO₂ et leur réactions inverses (McConnaughey, 1989b):



Le CO₂ entrant dans l'ECF est probablement proche de l'équilibre isotopique en oxygène avec l'eau de mer. En effet, les organismes calcaires contiennent beaucoup d'anhydrase carbonique (Simkiss, 1976), une enzyme qui accélère l'échange en ¹⁸O entre CO₂ et H₂O (Silverman, 1973). La perméabilité de la membrane au CO₂ semble suffisante pour empêcher un fractionnement isotopique dû à la diffusion du CO₂ vers les sites de calcification à travers la membrane.

Par conséquent, lors des réactions CO₂ → HCO₃⁻, les ions HCO₃⁻ formés sont enrichis en ¹⁶O provenant de H₂O ou OH⁻. S'ils précipitent avant équilibration isotopique avec l'eau, l'aragonite ainsi formée est appauvrie en ¹⁸O par effet cinétique. L'effet est identique pour le carbone, le CO₂ de départ étant appauvri en ¹³C par rapport à HCO₃⁻ (McConnaughey, 1989b). Ce processus de fractionnement peut donc se schématiser par :



les double-flèches symbolisant l'équilibre isotopique.

Ces effets cinétiques résultent en un appauvrissement isotopique simultané en carbone et en oxygène par rapport à l'équilibre isotopique, le carbone étant approximativement appauvri 3 fois plus que l'oxygène. Mais le facteur influençant le plus l'amplitude de l'effet cinétique n'est pas encore établi entre le taux de croissance, la densité ou le taux de calcification.

Néanmoins, la relation entre l'oxygène et le carbone due aux effets cinétiques peut être masquée par les effets métaboliques associés à la photosynthèse et la respiration. En effet, la photosynthèse prend préférentiellement le ¹²C et donc a tendance à augmenter le δ¹³C du squelette, alors que la respiration a l'effet inverse (figure III-24).

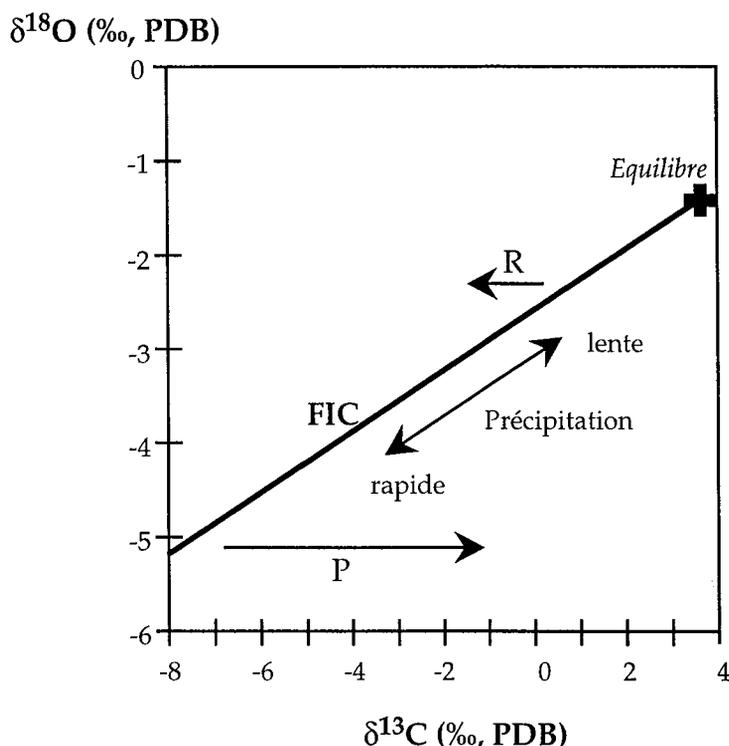


Fig. III-24 : Relation entre $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ lors de fractionnement isotopique cinétique (FIC). R marque les effets dus à la respiration et P ceux associés à la photosynthèse. D'après Heikoop et al. (2000).

D'autres auteurs pensent que l'effet vital enregistré dans certains organismes à squelette carbonaté serait dû à des variations de pH dans le fluide de calcification.

III.2.2. Variation de $[\text{CO}_3^{2-}]$ et du pH

Les premières observations d'une relation entre l'effet vital et le pH ont été faites par Spero et al. (1997). Par des études de foraminifères en laboratoire, ils ont montré que leurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ étaient fonction de la concentration en $[\text{CO}_3^{2-}]$. Mais ils ont attribué cette relation à un mécanisme cinétique où le $\delta^{18}\text{O}$ du carbonate précipité rapidement baisse avec une augmentation du pourcentage de CO_3^{2-} dans la solution. Zeebe (1999) montra que cette relation $\delta^{18}\text{O}/[\text{CO}_3^{2-}]$ était due à la relation entre le $\delta^{18}\text{O}$ et le pH comme démontré par Usdowski & Hoefs (1993) (figure III-25).

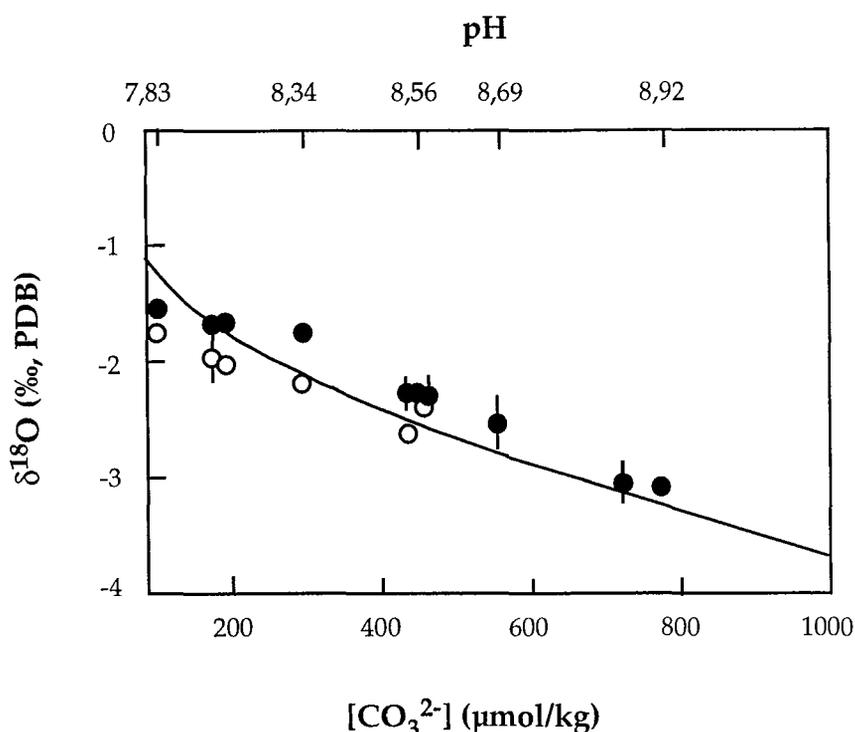


Fig. III- 25 : $\delta^{18}\text{O}$ (‰, PDB) en fonction de $[CO_3^{2-}]$ ($\Sigma\text{CO}_2 = \text{cste} \approx 2032 \mu\text{mol/kg}$) pour des foraminifères *Orbulina universa*. Les cercles noirs représentent les foraminifères poussés dans l'obscurité et les cercles blancs, ceux poussés à la lumière (données de Spero et al., 1997). La courbe représente la courbe théorique d'Usdowski & Hoefs (1993). D'après Zeebe, 1999.

Ce mécanisme n'est pas valable pour la relation existant entre $\delta^{13}\text{C}$ et $[CO_3^{2-}]$ (ou le pH) au niveau des foraminifères. Wolf-Gladrow et al. (1999) et Zeebe et al. (1999) ont expliqué cette baisse de $\delta^{13}\text{C}$ avec l'augmentation de $[CO_3^{2-}]$ par une interaction de la chimie de l'eau de mer avec le micro-environnement du foraminifère. Mais il reste quelques contradictions entre le modèle et les observations.

Cette relation entre l'effet vital et des variations de pH a aussi été mise en évidence dans les coraux. Adkins (2000) a mesuré les compositions isotopiques de carbone et d'oxygène dans un corail de mer profonde (*Desmophyllum cristagalli*) par micro-échantillonnage (résolution de l'ordre d'une dizaine de μm). Les données montrent une relation linéaire avec une rupture de pente pour les valeurs les plus négatives (figure III-26). Cette rupture de pente va à l'encontre du modèle de fractionnement cinétique proposé par McConnaughey (1989b). Les variations en $\delta^{18}\text{O}$ seraient dues à un gradient de pH maintenu par le corail entre l'eau de mer et le fluide de calcification. Les variations en $\delta^{13}\text{C}$ et notamment l'offset entre la valeur à

l'équilibre et les plus hautes valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ seraient dues à une incorporation plus ou moins importante de carbone métabolique (carbone de la membrane par opposition au carbone provenant directement du CO_2 de l'eau de mer).

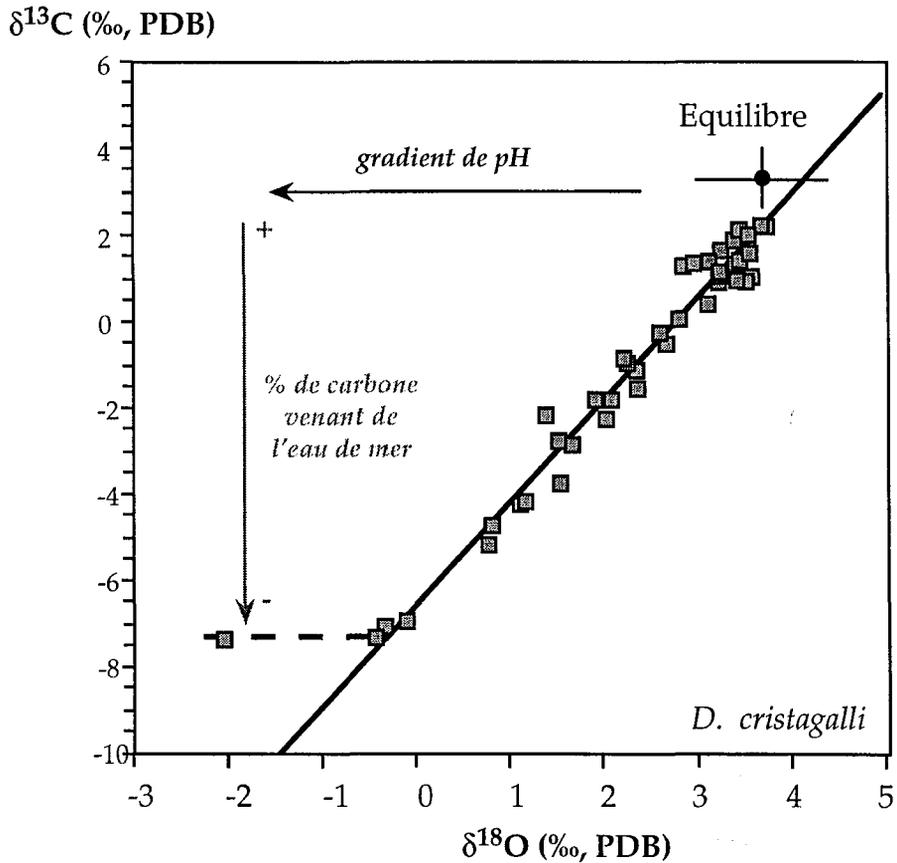


Fig. III- 26 : $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) en fonction de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, PDB) pour un corail de mer profonde *Desmophyllum cristagalli*. D'après Adkins (2000).

Il apparaît donc que l'enregistrement des paramètres géochimiques dans le squelette des coraux et la cause de l'effet vital ne sont pas encore bien maîtrisés. De plus, beaucoup de problèmes s'ajoutent à cela : problème de la variation du taux de croissance, problème d'hétérogénéité du squelette, problème de calibration des différents paléothermomètres... C'est pourquoi, il a été décidé de mener une analyse des isotopes stables à l'échelle micrométrique pour essayer de mieux comprendre l'influence de ces différents paramètres mis en jeu et de quelle manière le squelette du corail enregistre les informations environnementales du milieu qui l'entoure.

CHAPITRE IV

ANALYSE D'UN ECHANTILLON DE

PORITES ACTUEL

DE NOUVELLE-CALEDONIE

IV - ANALYSE D'UN ECHANTILLON DE *PORITES* ACTUEL DE NOUVELLE-CALEDONIE

Afin de bien comprendre l'enregistrement des paramètres climatiques dans le squelette du corail, il était important de travailler sur un corail actuel. En effet, dans ce cas, il est possible d'avoir accès facilement aux données climatiques et, de plus, cela permet de s'affranchir du problème de diagenèse du squelette corallien.

Le corail étudié est donc un corail moderne. La localisation et les données climatiques sont issues de Castellaro (1999) car le morceau de corail (2,2 cm de long) qui a été étudié au cours de cette thèse est issu d'une carotte de corail utilisée au cours de sa thèse.

I. Localisation de l'échantillon

Le corail étudié est un corail massif de l'espèce *Porites lutea*. Cette espèce a été choisie car elle est souvent étudiée en paléoclimatologie du fait de sa vaste distribution géographique. C'est un corail moderne prélevé en 1994 provenant de Nouvelle-Calédonie (figure IV-1). Les colonies de coraux, du genre *Porites*, ont été choisies vivantes, de forme sphérique et d'un diamètre de 50 cm au moins, à une profondeur d'au moins 2,50 m. Cette profondeur permet d'éviter des stress du corail dus à des émergences qu'il pourrait subir lors de marées basses. Les colonies ont ensuite été mises à sécher au soleil sans aucun traitement chimique préalable. La plupart de la matière organique a été enlevée au moyen d'un jet d'eau à faible pression. Environ une semaine plus tard, une tranche de 7 cm d'épaisseur a été découpée le long de l'axe central de chaque colonie en évitant les zones bio-érodées (lithophages, bivalves, éponges...) (Castellaro, 1999).

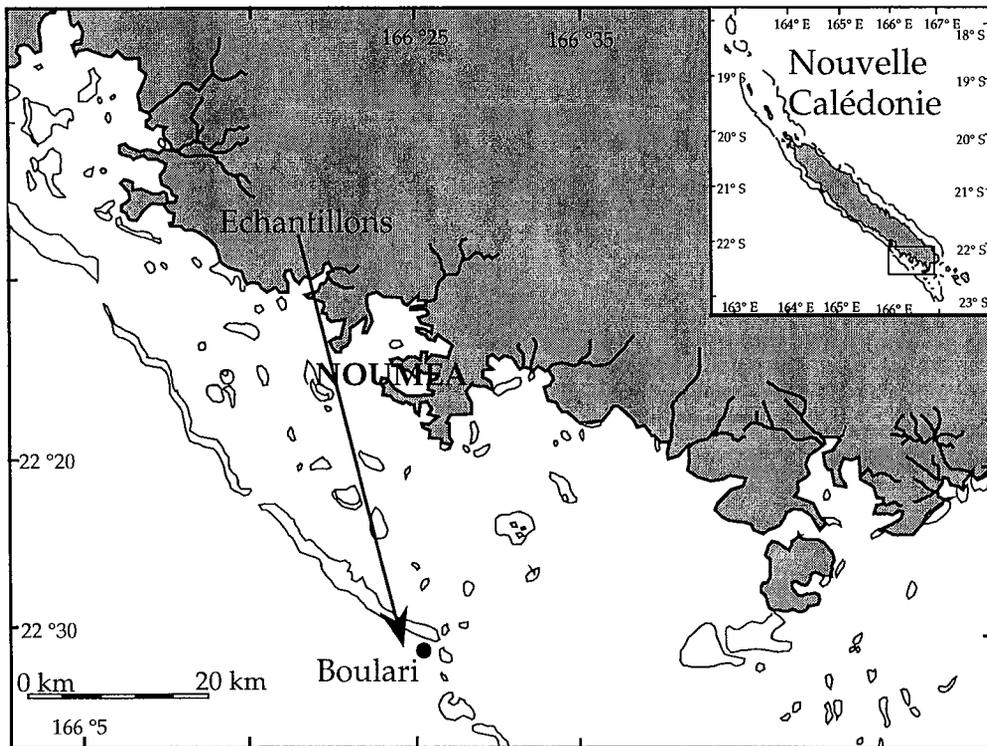


Fig. IV-1 : Localisation du lieu de prélèvement des échantillons (d'après Castellaro, 1999).

Les reconstitutions paléoclimatiques sont basées sur l'enregistrement de certains paramètres géochimiques dans les squelettes de coraux, ces paramètres étant liés à certaines données climatiques telles que la température et la salinité de l'eau de mer dans laquelle le squelette se forme. Il est donc d'abord important de connaître les variations de ces différents facteurs climatiques avant l'étude géochimique.

II. Données climatiques

Une station d'enregistrement de la température et de la salinité de l'eau de mer (station IRD) se situe sur l'îlot Amédée, près de la colonie prélevée à Boulari.

II.1. La température des eaux de surface (Sea Surface Temperature ou SST)

La figure IV-2 présente les températures moyennes mensuelles depuis 1985.

SST (°C)

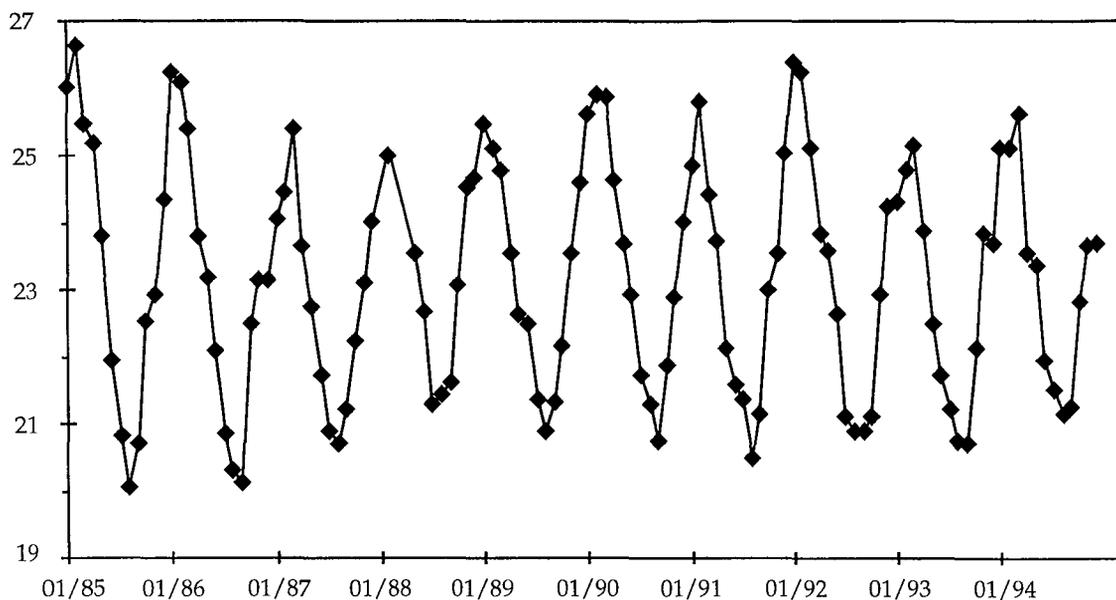


Fig. IV-2 : SST (Sea Surface Temperature) mensuelle à la station Amédée.

Tout d'abord, nous remarquons que le cycle annuel est nettement identifiable sur cet enregistrement. Les mois les plus chauds sont Février - Mars et les plus froids sont Août - Septembre. Si la moyenne mensuelle pour ces différentes années est calculée, la SST maximum est de 25,5 °C en Février et la SST minimum de 20,8 °C en Août. L'amplitude de température ainsi obtenue est de 4,7 °C.

La SST est directement liée à la température de l'air. En effet, quand les SST mensuelles sont reportées en fonction de la température de l'air mensuelle mesurée par une station météorologique (figure IV-3), on obtient une droite avec un coefficient de corrélation de 0,97.

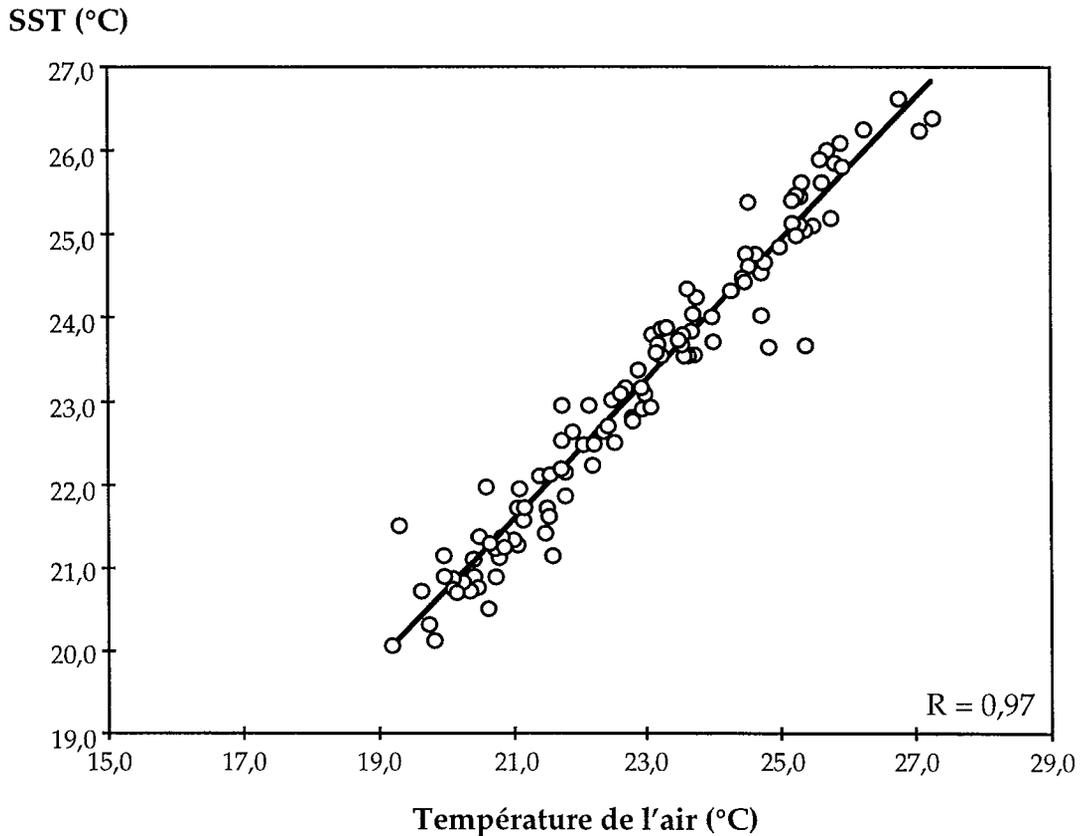


Fig. IV-3 : Corrélation entre la SST (°C) et la température de l'air (°C).

II.2. La salinité des eaux (Sea Surface Salinity ou SSS)

Sur la figure IV-4, sont représentées les salinités moyennes mensuelles depuis 1985 mesurées à la station Amédée. Les données des salinités des eaux de surface sont données par le centre IRD de Nouméa.

Pour les SSS, le cycle annuel est nettement moins bien défini. Nous pouvons tout de même observer que les mois où la salinité est la plus faible sont Janvier, Février et Mars et ceux où elle est la plus forte sont Octobre et Novembre. Si on fait la moyenne des différentes années, on obtient la valeur la plus faible en Mars (35,5 ‰) et la plus forte en Octobre (36,0 ‰). Cela donne une amplitude relativement faible d'environ 0,5 ‰. Il faut tout de même noter que cette amplitude moyenne ne reflète pas totalement l'amplitude que l'on peut observer au cours d'une année qui peut atteindre jusqu'à 1 ‰.

SSS (‰)

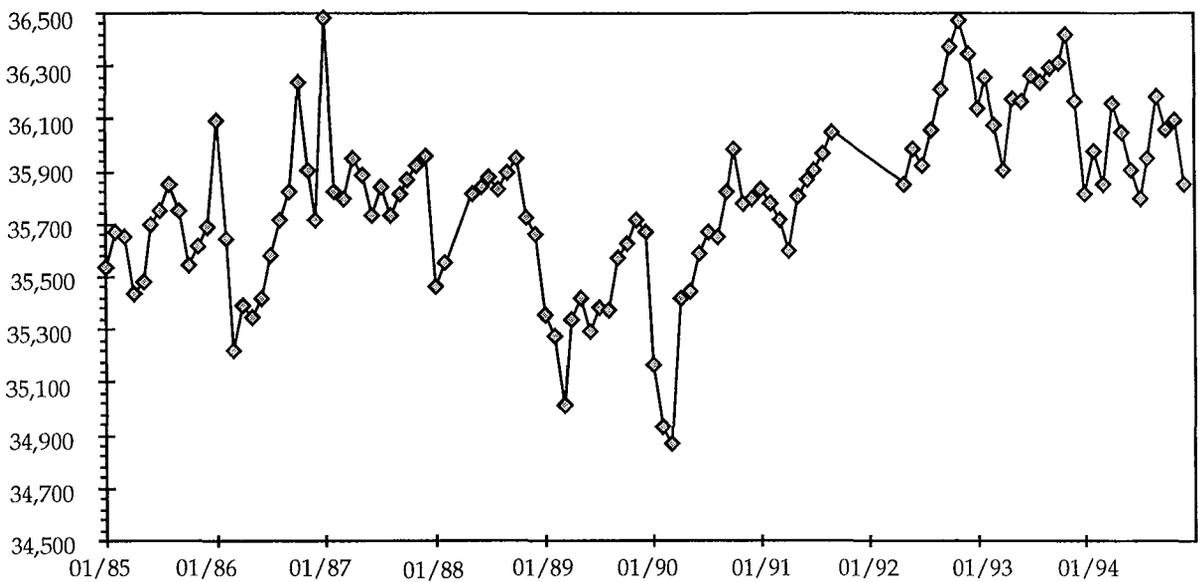


Fig. IV-4 : SSS (Sea Surface Salinity) mensuelle à la station Amédée.

Précipitations
(mm)

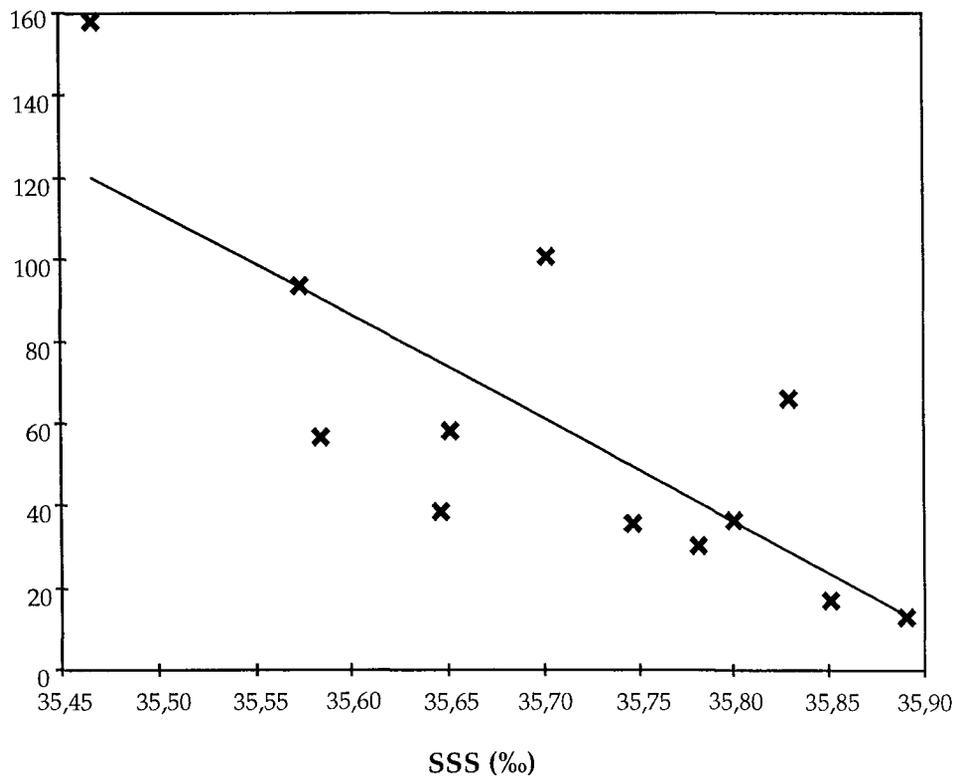


Fig. IV-5 : Corrélation entre SSS (‰) et précipitations (mm) mensuelles.

Les SSS semblent liées aux quantités de précipitations (figure IV-5). En effet, plus les précipitations sont importantes et plus la salinité est faible. La corrélation

entre ces deux paramètres n'est pas parfaite ($R=0,80$). En effet, la salinité d'une eau n'est pas seulement influencée par les précipitations, mais subit aussi l'influence de courants marins. Dans la zone étudiée, il y a, par exemple, la formation d'une eau de sub-surface (150 m de profondeur) à la frontière entre la Mer de Corail et la Mer de Tasmanie, qui a une forte salinité (35,6 à 35,8 ‰).

Pour l'étude des paramètres géochimiques, les moyennes des différents mois sur les années 1985 à 1994 des différents paramètres climatiques seront utilisées (figure IV-6), car nous ne connaissons pas l'année ou les années correspondantes au morceau de corail étudié.

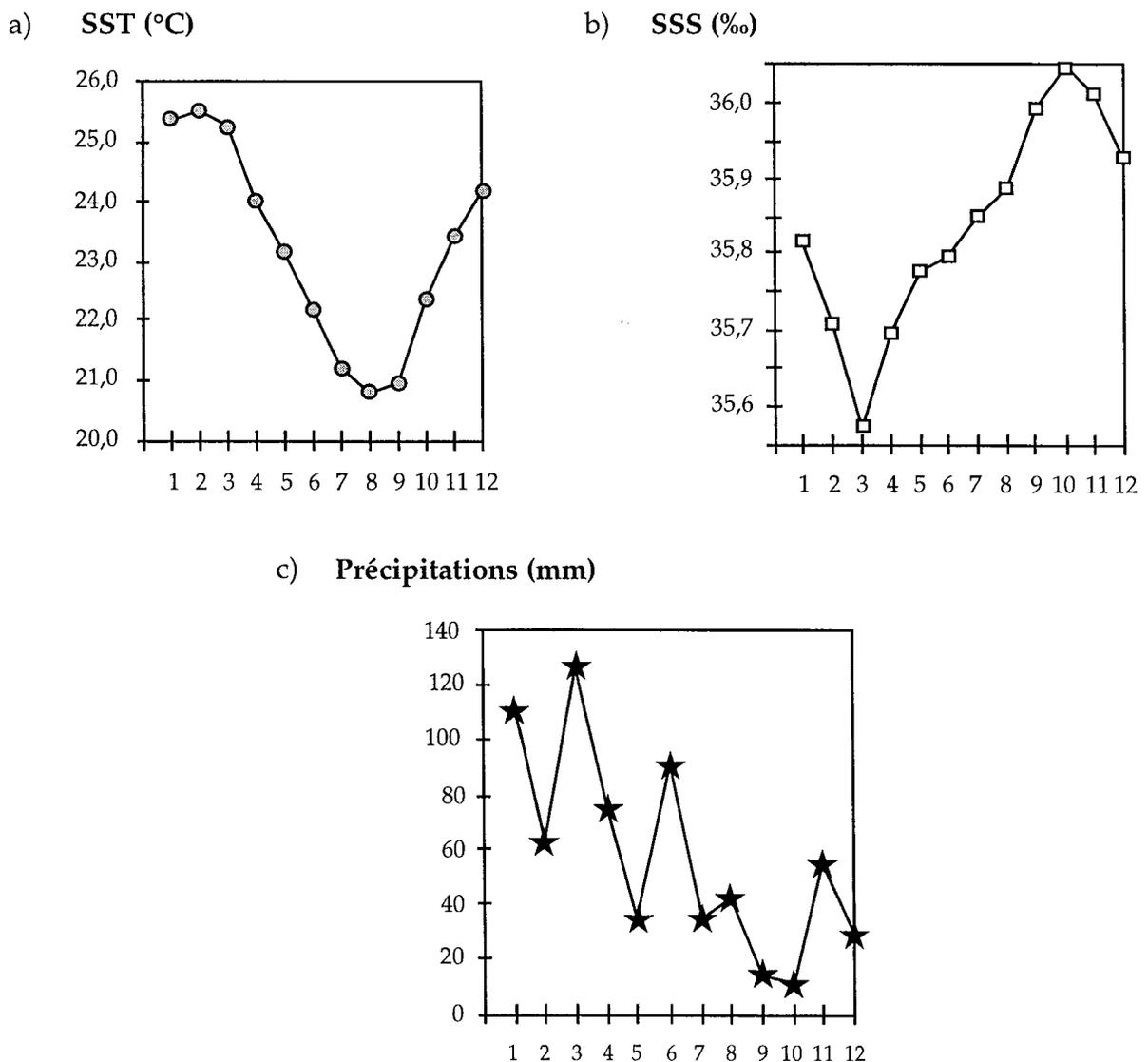


Fig. IV-6 : Moyennes de chaque mois pour les années 1985 à 1994. a) SST en °C ; b) SSS en ‰ et c) précipitations en mm. Les mois sont notés de 1 pour Janvier à 12 pour Décembre.

III. Préparation de l'échantillon

L'échantillon que nous avons étudié est un sucre de 2,2 cm de long par rapport à l'axe de croissance. Une tranche d'environ 3 mm d'épaisseur a été découpée parallèlement à l'axe de croissance à l'aide d'une micro-scie (figure IV-7). Cette tranche a été destinée à l'analyse par voie classique (attaque acide et spectromètre de masse). Elle a donc été ensuite découpée perpendiculairement à l'axe de croissance tous les millimètres environ à l'aide d'un couteau. Quand les morceaux étaient de taille trop importante, ils étaient coupés en 2 voire en 4. Chaque échantillon ainsi préparé représente environ 10 mg.

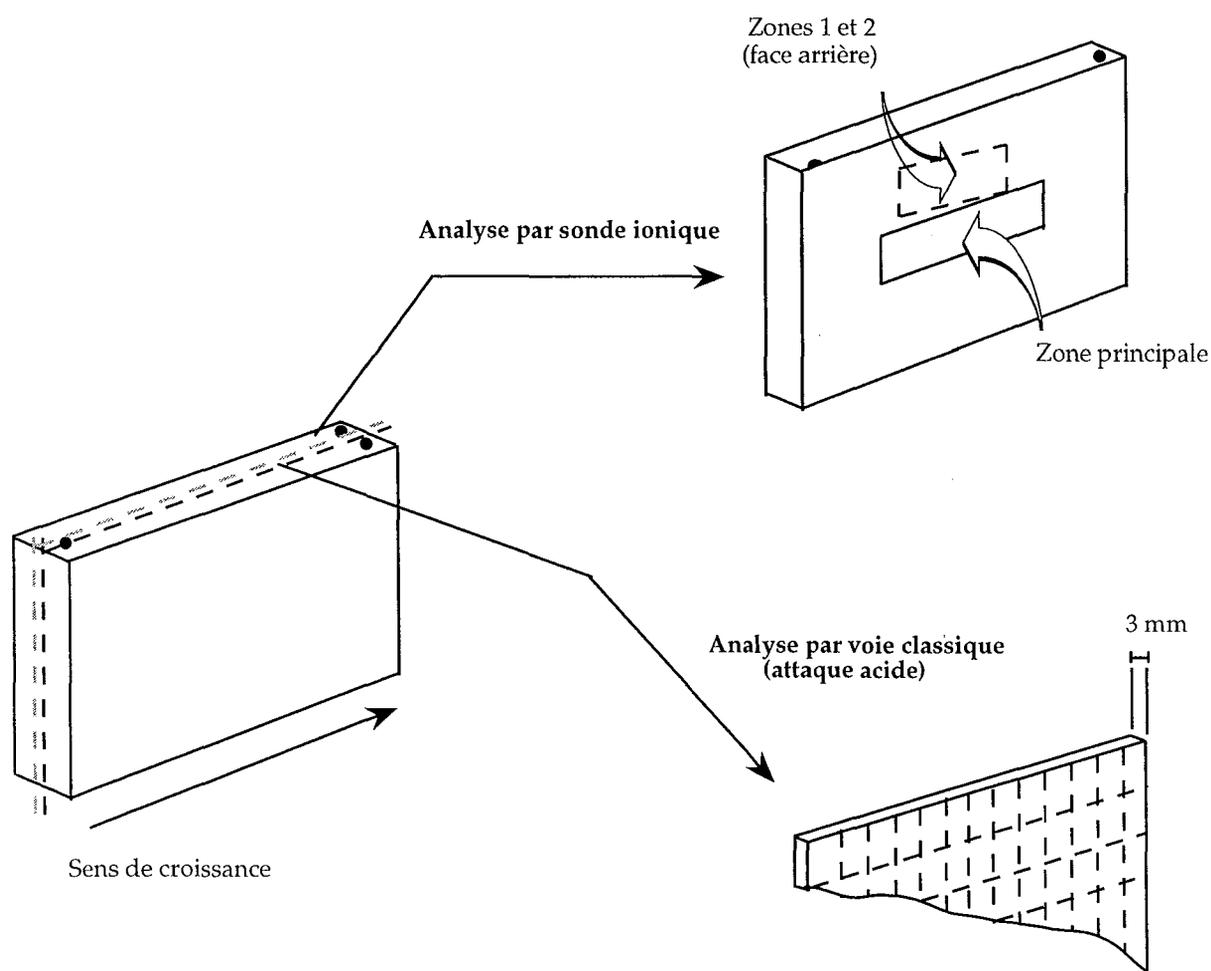


Fig. IV-7 : Découpes et préparation de l'échantillon de corail pour les analyses par voie classique et à la sonde ionique.

L'autre partie de l'échantillon a servi pour les analyses par microsonde ionique (figure IV-7). Les deux faces de ce fragment ont ainsi été polies jusqu'à 1 μm avec de

la pâte diamantée. Le morceau a ensuite été ultrasoné dans de l'alcool afin de retirer la pâte diamantée des pores du corail. Enfin, il a été doré sur les deux faces.

L'analyse du corail $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ par voie classique a permis de déterminer la variation saisonnière de notre corail et donc de pouvoir ensuite comparer avec les résultats de la sonde ionique.

IV. Analyses par voie classique (attaque acide et spectromètre de masse)

Les compositions isotopiques de carbone et d'oxygène sont mesurées par spectrométrie de masse en phase gazeuse après attaque à l'acide phosphorique.

Chaque échantillon (non broyé), repéré par rapport à l'axe de croissance, a ensuite été placé dans des tubes de verre. Une attaque acide sous vide par acide phosphorique à 25 °C (McCrea, 1950) provoque une dissolution du carbonate et libère du CO_2 selon :



Tableau IV-1 : Mesures de différents standards internationaux de calcite. Les $\delta^{13}\text{C}$ sont exprimés par rapport au PDB et les $\delta^{18}\text{O}$ par rapport au SMOW. Les valeurs vraies sont les valeurs recommandées pour ces différents standards.

Standards	$\delta^{13}\text{C}$ (recommandé)	$\delta^{13}\text{C}$ (mesuré)	$\delta^{18}\text{O}$ (recommandé)	$\delta^{18}\text{O}$ (mesuré)
NBS 18	-5,00	-5,08	7,20	7,04
		-5,08		7,06
NBS 19	1,95	1,96	28,65	28,72
IAEA-CO-1	2,48	2,40	28,39	28,37
		2,40		28,34
		2,44		28,42
IAEA-CO-8	-5,75	-5,72	7,32	7,25
		-5,76		7,30

Le spectromètre de masse analyse successivement le CO_2 de l'échantillon et un CO_2 de référence. Nous obtenons ainsi la composition isotopique du corail par

rapport à ce gaz de référence. Ce gaz de référence est lui-même calibré par rapport aux références PDB et V-SMOW par l'intermédiaire de standards internationaux. Lors de ces analyses, nous avons également mesurés des standards internationaux de calcite (NBS 18, NBS 19, IAEA-CO-1 et IAEA-CO-8). Ceci nous permet d'apporter une correction à nos mesures (tableau IV-1). Dans la suite, les $\delta^{13}\text{C}$ seront toujours exprimés par rapport au PDB et les $\delta^{18}\text{O}$ par rapport au SMOW.

IV.1. Compositions isotopiques d'oxygène

Sharma & Clayton (1965) et Kim & O'Neil (1997) ont montré que le fractionnement des isotopes de l'oxygène au cours de l'attaque acide (α (CO_2 - CaCO_3)) n'était pas le même entre calcite et aragonite. A 25 °C, pour la calcite, on aurait $1000\ln\alpha = 10,44 \pm 0,10$ et pour l'aragonite, $1000\ln\alpha = 11,01 \pm 0,01$. Pour nos mesures de $\delta^{18}\text{O}$, nous avons utilisé le coefficient de fractionnement de Kim & O'Neil (1997).

Le $\delta^{18}\text{O}$ mesuré varie de 26,16 à $27,18 \pm 0,1$ ‰ (figure IV-8). On observe bien la variation saisonnière du $\delta^{18}\text{O}$. La variation est d'environ 1 ‰ avec une moyenne des $\delta^{18}\text{O}$ à 26,64 ‰.

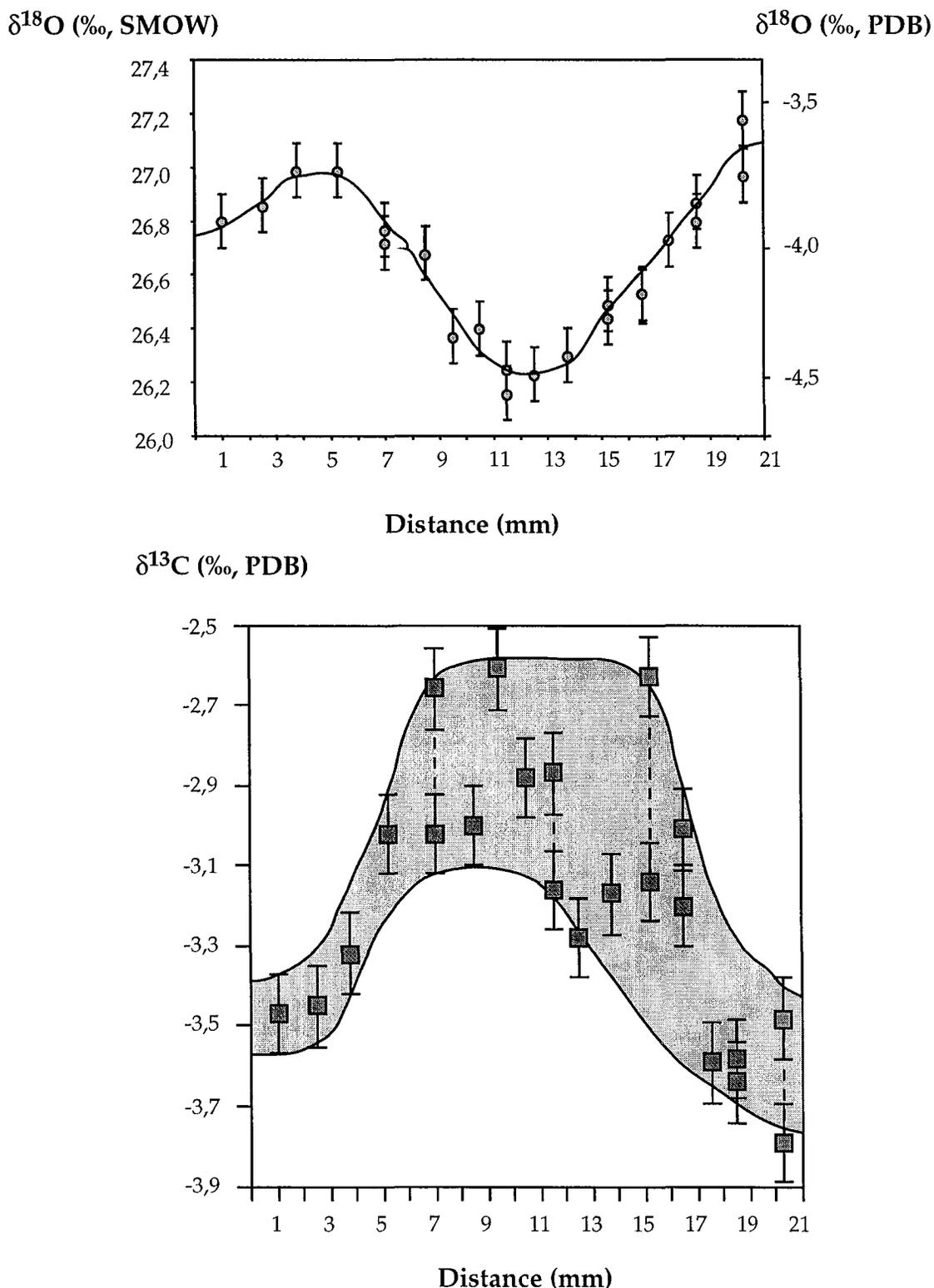


Fig. IV-8 : Compositions isotopiques d'oxygène et de carbone du morceau de Porites étudié.

Les barres d'erreur représentent $\pm 0,1$ ‰ (reproductibilité externe).

Grâce aux étalonnages $\delta^{18}\text{O}$ -température, il est possible de traduire ces variations de $\delta^{18}\text{O}$ en terme de température. L'étalonnage qui a été utilisé est celui de Castellaro (1999) car il correspond à celui fait sur le même échantillon de corail

(figure IV-9), à partir de l'enregistrement de $\delta^{18}\text{O}$ et de SST sur plusieurs années (1988 à 1994). La relation est la suivante :

$$\delta^{18}\text{O (PDB)} = -0,17 \text{ SST} - 0,28$$

Cet étalonnage a été obtenu en n'utilisant que les maxima et minima de $\delta^{18}\text{O}$ et des SST. Cette méthode de calibration semble être la plus fiable car l'utilisation des points intermédiaires peut amener une approximation supplémentaire (Cardinal, 1996).

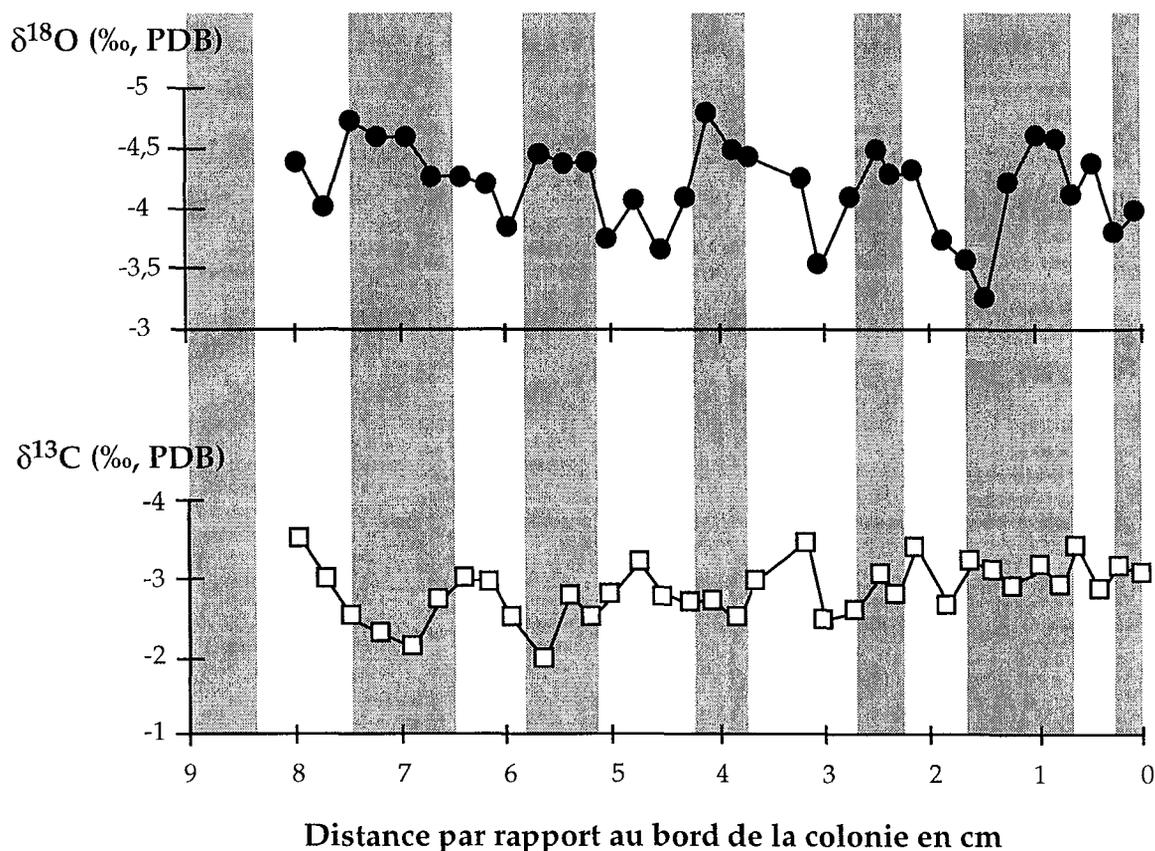


Fig. IV-9 : Enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, PDB) et $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) obtenus pour la colonie prélevée à Boulari pour les années 1988 à 1994. Les bandes grises correspondent aux bandes de haute densité. Noter que les échelles verticales sont inversées. D'après Castellaro (1999).

Nous avons utilisé la calibration de Castellaro (1999) en transposant les $\delta^{18}\text{O}$ que nous avons mesurés de l'échelle SMOW à l'échelle PDB selon :

$$\delta^{18}\text{O (PDB)} = 0,97002 \delta^{18}\text{O (SMOW)} - 29,98$$

Les températures ainsi obtenues sont reportées dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Données de $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) et $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) mesurées par spectrométrie de masse, conversion en échelle PDB et température correspondante (en °C).

Distance (mm)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	$\delta^{18}\text{O}$ (PDB)	Température	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)
1	26,80	-3,98	21,5	-3,47
2,5	26,86	-3,93	21,2	-3,45
3,75	26,99	-3,80	20,5	-3,32
5,25	26,99	-3,80	20,5	-3,02
7	26,77	-4,01	21,7	-3,02
7	26,72	-4,06	22,0	-2,66
8,5	26,68	-4,10	22,2	-3,00
9,5	26,37	-4,40	24,0	-2,61
10,5	26,40	-4,37	23,8	-2,88
11,5	26,16	-4,60	25,2	-3,16
11,5	26,25	-4,52	24,7	-2,87
12,5	26,23	-4,54	24,8	-3,28
13,75	26,30	-4,47	24,4	-3,17
15,25	26,44	-4,33	23,6	-2,63
15,25	26,49	-4,28	23,3	-3,14
16,5	26,53	-4,25	23,1	-3,01
16,5	26,52	-4,26	23,1	-3,20
17,5	26,73	-4,05	21,9	-3,59
18,5	26,87	-3,92	21,1	-3,58
18,5	26,80	-3,98	21,5	-3,64
20,25	26,97	-3,82	20,6	-3,48
20,25	27,18	-3,61	19,4	-3,79

En terme de température, l'amplitude de $\delta^{18}\text{O}$ enregistrées par le corail est de 5,8 °C (de 19,0 à 25,2 °C). Cette amplitude est plus importante que celle mesurée à la surface de la mer (4,7 °C, de 20,8 à 25,5 °C). Mais il faut tout de même remarquer que la précision de la mesure est de $\pm 0,1$ ‰, ce qui se traduit par une incertitude de $\pm 0,59$ °C en terme de température.

Nous pouvons aussi noter qu'il existe un décalage au niveau des températures : de 1,8 °C pour les températures basses à 0,3 °C pour les températures hautes. Ceci peut être dû à un décalage de la relation $\delta^{18}\text{O}$ - température, sachant la précision de la méthode utilisée par Castellaro (1999) est estimée à ± 3 °C. Ceci est dû au fait que les calibrations $\delta^{18}\text{O}$ - SST réalisées au cours de sa thèse sur deux colonies actuelles de même genre et même localité sont significativement différentes : écart de 31 % sur la pente et de 82 % sur l'ordonnée à l'origine.

En assimilant la variation sinusoïdale de $\delta^{18}\text{O}$ observée à une variation saisonnière, le taux d'extension annuel est d'environ 15 ± 1 mm. Ceci est en bon accord avec les taux d'extension déterminés par Castellaro (1999) qui varient entre 11,4 et 18 mm/an pour les années 1987 à 1993.

IV.2. Compositions isotopiques de carbone

Les $\delta^{13}\text{C}$ mesurées par spectrométrie de masse varient de -3,79 à -2,63 ‰ (tableau IV-2). L'amplitude est donc de 1,16 ‰ avec une moyenne à -3,18 ‰. Il est à noter l'existence de 4 mesures réalisées pour une même distance qui ne sont pas reproductibles. Ceci peut être dû à une hétérogénéité du corail en $\delta^{13}\text{C}$ au niveau de la largeur de l'échantillon.

L'enregistrement de $\delta^{13}\text{C}$ montre une certaine cyclicité (figure IV-8) qui serait liée à l'insolation (Castellaro, 1999), étant donné que les maxima de $\delta^{13}\text{C}$ sont positivement corrélés aux maxima de l'insolation (octobre à décembre), l'insolation jouant sur l'activité photosynthétique des zooxanthelles.

IV.3. Relation $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$

Bien que les compositions isotopiques de carbone et d'oxygène montrent toutes les deux une certaine cyclicité, ces deux paramètres sont mal corrélés (figure IV-10).

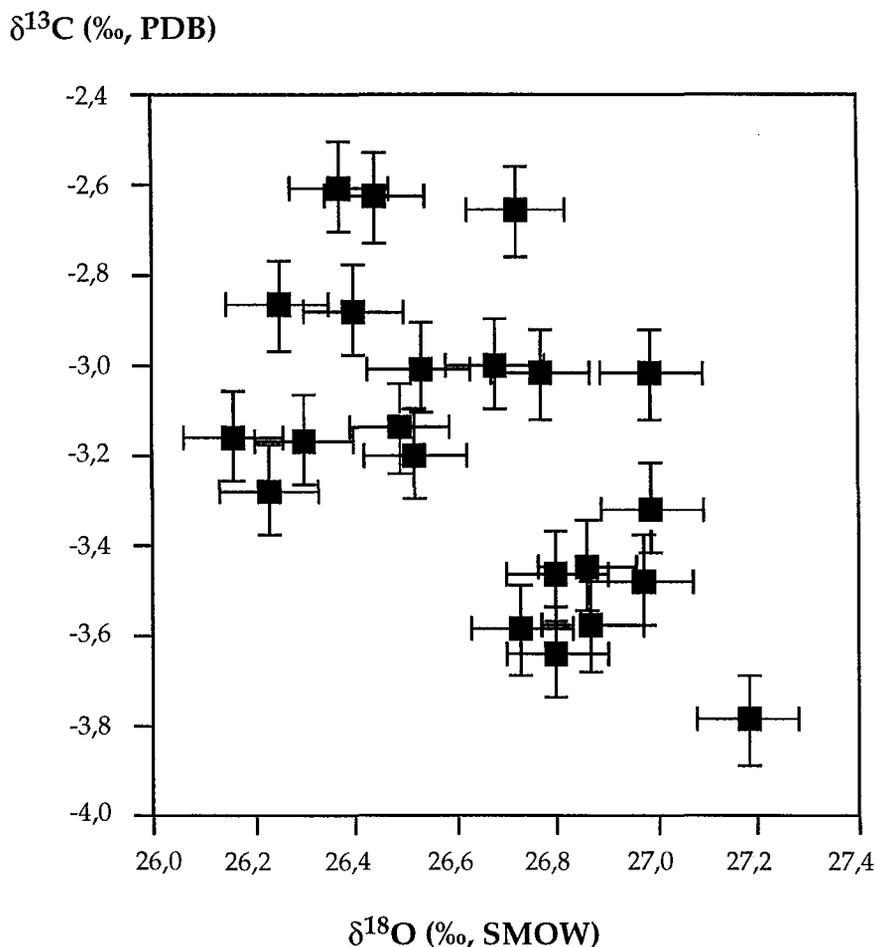


Fig. IV-10 : Relation $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) - $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) pour l'échantillon étudié.

Dans les coraux ahermatypiques (pas de zooxanthelles), la respiration et le fractionnement thermodynamique (ou cinétique) sont les seuls processus affectant les isotopes du carbone et de l'oxygène et donc le fractionnement de ces isotopes est positivement corrélé. Par contre, chez les coraux hermatypiques, la photosynthèse, quand elle est combinée aux effets de la respiration, obscurcit la relation entre les deux isotopes ou même peut aller jusqu'à disparition d'une quelconque relation (Swart et al., 1996). C'est ce que nous observons dans l'échantillon de *Porites* étudié.

V. Mesures à l'échelle micrométrique par sonde ionique

Chaque trou de sonde mesure 20 à 30 μm de long et 10-15 μm de large. La profondeur du trou est inférieure à de 1 μm quand une seule analyse a été pratiquée. Les trous de sonde résultant de plusieurs analyses au même endroit sont plus importants : environ 50 μm de long et de large et 3 μm de profondeur (figure IV-11).

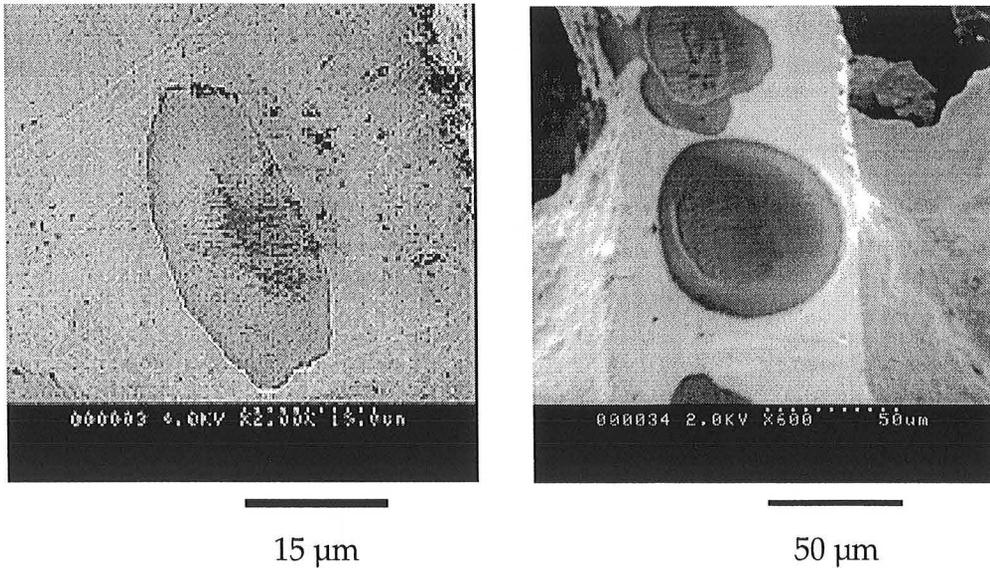


Fig. IV-11 : Photographies au MEB de deux trous de sonde dans le squelette corallien. Le premier est le résultat d'une seule analyse (oxygène), le deuxième est le résultat de trois analyses (oxygène, carbone et bore).

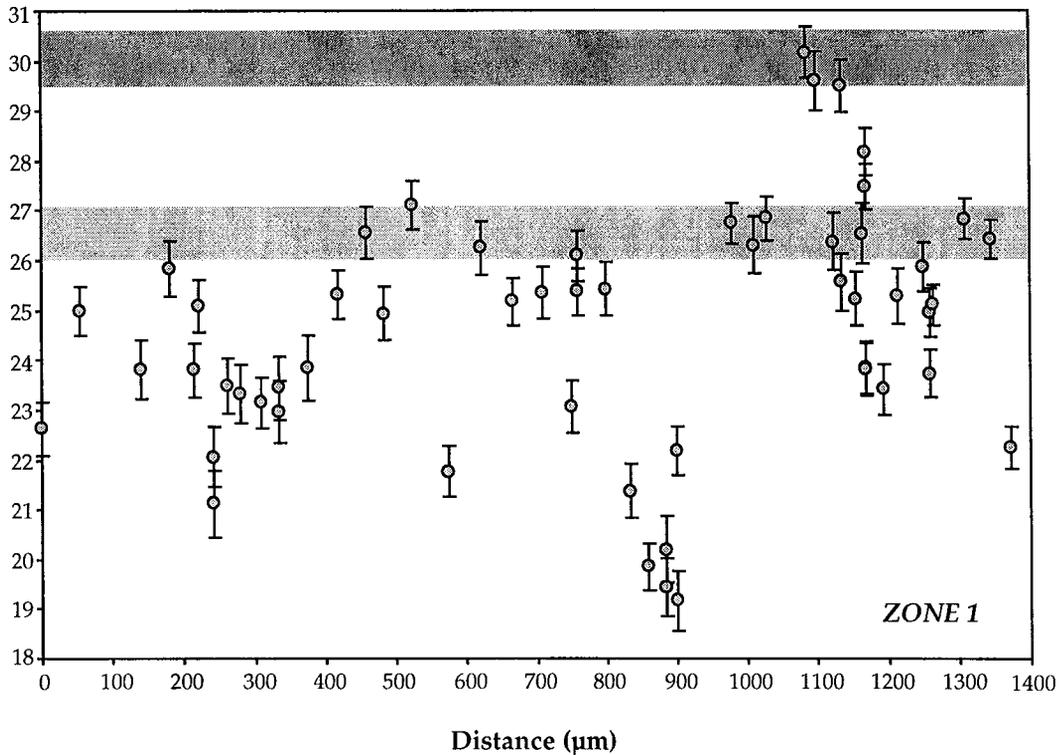
V.1. Mesures des compositions isotopiques d'oxygène

Les mesures réalisées à la sonde ionique ont eu lieu sur plusieurs sessions. A chaque session, les standards d'aragonite et de calcite sont mesurés afin d'établir le coefficient de fractionnement instrumental (voir chapitre II). La précision sur les standards a été en moyenne de $\pm 0,5$ ‰.

Les premières mesures réalisées sur le corail (figure IV-12) ont été faites au niveau des zones 1 et 2 (voir figure IV-7 pour la localisation des zones d'analyses) (Annexe IV). Mais, ces deux zones ne se trouvant pas dans un axe parallèle à l'axe de croissance, nous avons procédé à de nouvelles analyses dans une autre zone (appelée zone principale) orientée parallèlement à l'axe de croissance.

La figure IV-13 présente les 201 analyses de $\delta^{18}\text{O}$ réalisées en 6 sessions de mars 1999 à novembre 2000 au niveau de la zone principale de la figure IV-7 (Annexe II). Ces analyses ont été réalisées sur une bande de 7000 μm de long parallèle à l'axe de croissance. La distance reportée correspond à la projection des points sur un axe de croissance fictif (figure IV-14).

$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)



$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)

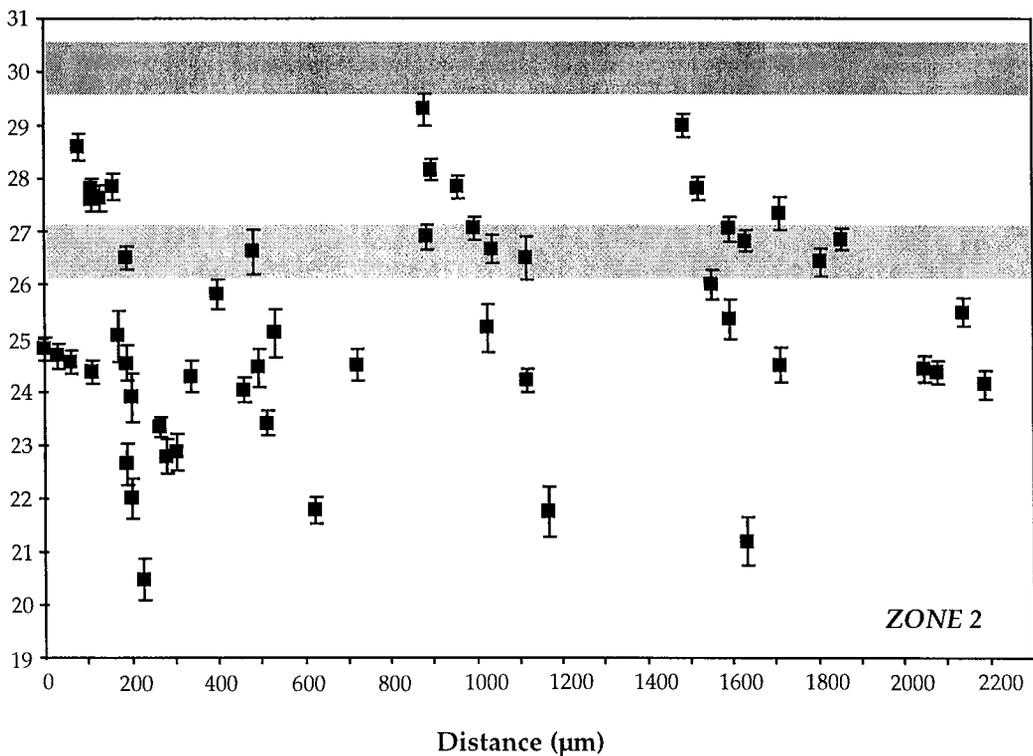


Fig. IV-12 : Mesures de $\delta^{18}\text{O}$ en fonction de la distance en μm pour deux autres zones du corail. La gamme de $\delta^{18}\text{O}$ calculé pour une aragonite inorganique précipitant en équilibre isotopique avec l'eau de mer (T de 20,8 à 25,5 °C) est représentée en gris foncé. La gamme de $\delta^{18}\text{O}$ mesuré par voie classique est représentée en gris clair.

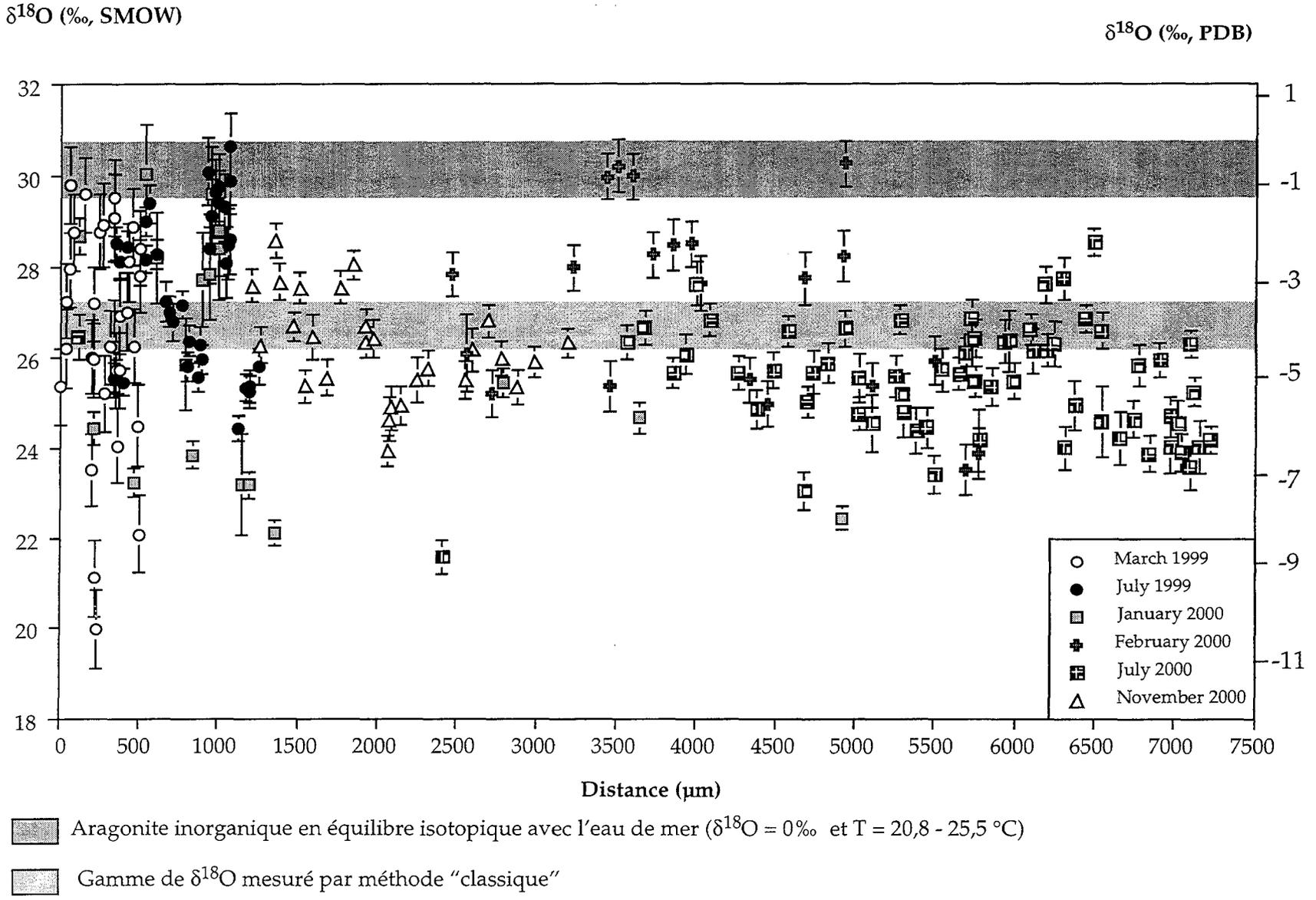
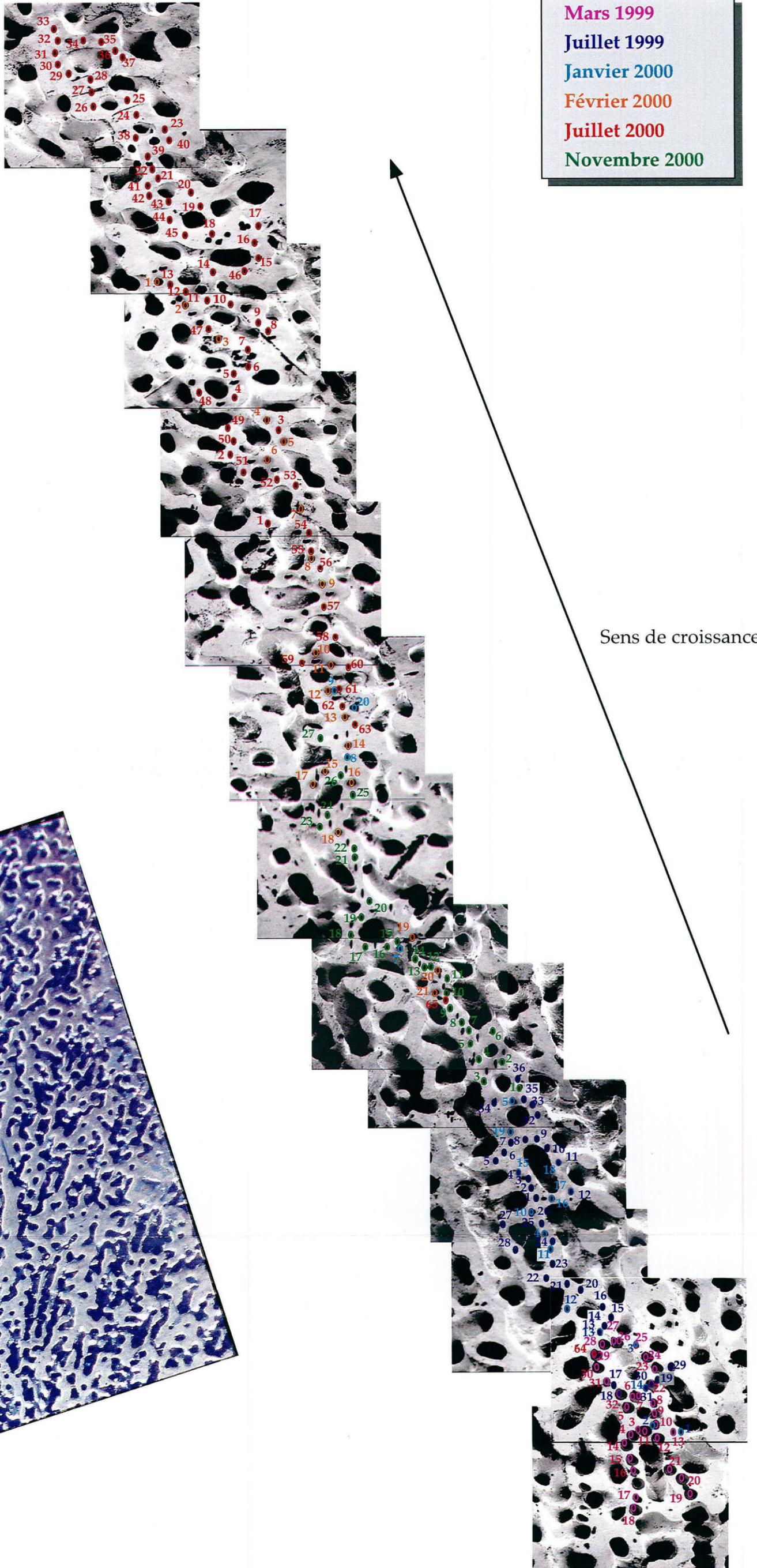


Fig. IV-13 : Mesures de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) par sonde ionique en fonction de la distance en μm pour les 6 sessions d'analyses dans la zone principale.

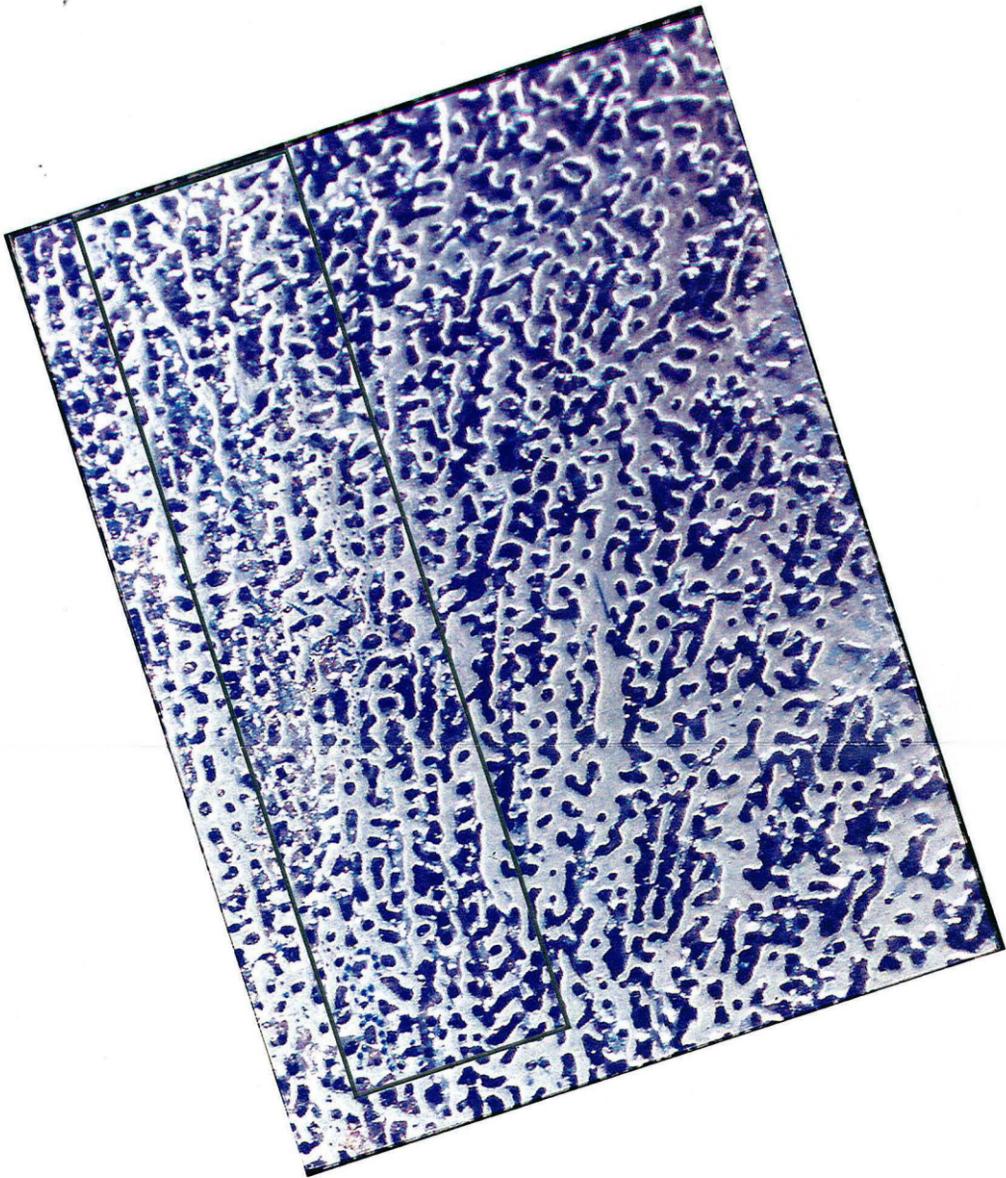
Fig. IV-14 : Localisation des points de sonde pour la zone principale. La distance a été mesurée par rapport à un axe fictif parallèle à l'axe de croissance. Les numéros des points se rapportent à l'annexe II.

500 μm

Mars 1999
Juillet 1999
Janvier 2000
Février 2000
Juillet 2000
Novembre 2000



Sens de croissance



Les variations de $\delta^{18}\text{O}$ sont d'environ 10 ‰, de 19,97 ‰ à 30,65 ‰ (figures IV-12 et IV-13). Les mesures ont été répétées plusieurs fois dans les mêmes zones, voire dans les mêmes trous de sonde et cette variation de 10 ‰ a toujours été observée.

L'amplitude de cette variation est 10 fois supérieure à celle enregistrée par spectrométrie de masse. Elle ne peut être en aucun cas expliquée par des variations de paramètres environnementaux tels que la température ou la composition isotopique de l'eau de mer via des changements de salinité. En effet, par exemple pour la température, cette variation de $\delta^{18}\text{O}$ représenterait environ 59 °C, ce qui est inconcevable.

Sur la figure IV-12, sont reportées également la gamme de $\delta^{18}\text{O}$ calculé pour une aragonite précipitée à l'équilibre pour des températures de 20,8 à 25,5 °C (SST mesurées au niveau d'Amédée) et la gamme de $\delta^{18}\text{O}$ mesurés par spectrométrie de masse (26,16 à 27,18 ‰). Les $\delta^{18}\text{O}$ de l'aragonite à l'équilibre ont été calculés à partir de l'équation de Epstein et al. (1953) :

$$(\delta^{18}\text{O}_{\text{PDBc}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOWe}}) = 15,36 - 2,673 (16,52 + T)^{0,5}$$

Cette équation a été déterminée pour des calcites biogéniques (coquilles de mollusques) et est très proche de l'équation d'équilibre de la calcite inorganique déterminée par O'Neil et al. (1969). En fait, la calcite des coquilles de mollusques est considérée comme précipitant à l'équilibre.

A partir de cette équation, il y a deux corrections à faire pour avoir la valeur du $\delta^{18}\text{O}$ de l'aragonite inorganique à l'équilibre. Premièrement, il faut tenir compte de la différence de standard entre le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau et celui de la calcite, c'est-à-dire qu'il faut reporter la valeur en SMOW du $\delta^{18}\text{O}$ et soustraire 0,2 ‰ (Grossman & Ku, 1986). Deuxièmement, il faut ajouter 0,6 ‰ au résultat afin de prendre en compte l'enrichissement en ^{18}O trouvé par Tarutani et al. (1969) entre l'aragonite et la calcite.

Nous pouvons ainsi remarquer que les valeurs supérieures de $\delta^{18}\text{O}$ mesurées à la sonde sont au niveau des $\delta^{18}\text{O}$ de l'aragonite inorganique à l'équilibre. De plus, la moyenne des $\delta^{18}\text{O}$ mesurés à la sonde (26,37 ‰ pour 201 analyses) est dans la gamme des $\delta^{18}\text{O}$ mesurés par spectrométrie de masse (26,16 à 27,18 ‰).

Ces variations isotopiques de la composition isotopique de $\delta^{18}\text{O}$ pourraient être dues à des erreurs associées aux mesures isotopiques par sonde ionique, c'est pourquoi nous avons procédé à plusieurs vérifications afin de montrer que ces variations reflètent des variations réelles des compositions isotopiques du corail à échelle micrométrique.

V.1.1. Validation des mesures faites à la sonde ionique

En plus de la mesure systématique des standards et la calibration de l'effet de matrice entre aragonite et calcite, plusieurs types de tests ont été effectués pour traquer toutes les causes éventuelles d'erreur analytique dans la mesure d'échantillon de coraux. Pour cela, les analyses ont été répétées d'une séance à l'autre dans les mêmes zones, voire dans les mêmes trous de sonde (voir Annexe III).

La figure IV-15 montre les résultats de mesures de $\delta^{18}\text{O}$ réalisées dans les mêmes trous de sonde pour des sessions différentes ou à la même distance et nous pouvons ainsi remarquer que la plupart des mesures sont cohérentes d'une séance à l'autre. Les points non cohérents peuvent être dus à une variabilité de la composition isotopique en profondeur ou à une mauvaise mesure de la distance.

$\delta^{18}\text{O}_2$ (‰, SMOW)

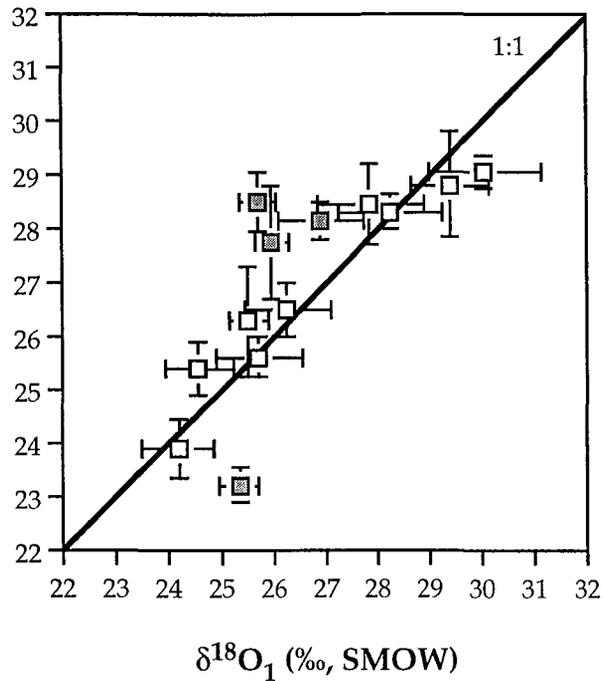
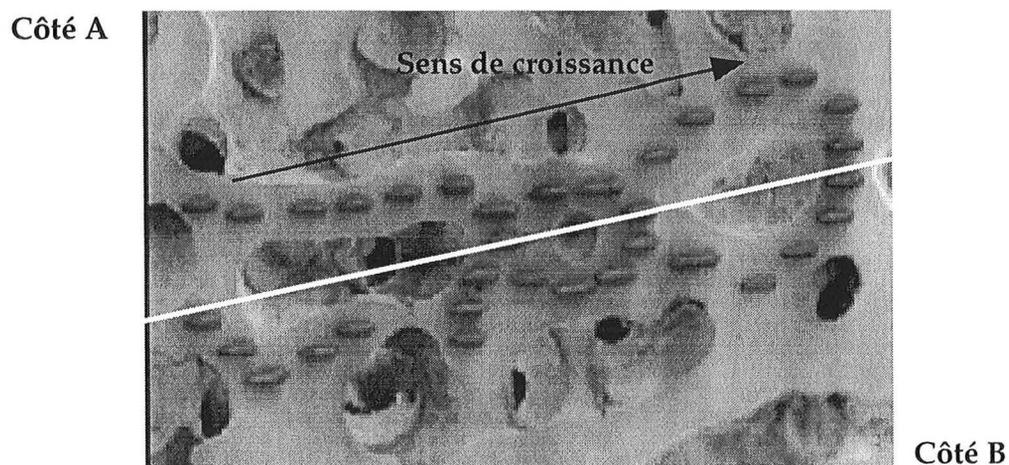


Fig. IV-15 : $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) de mesures effectuées dans les mêmes trous de sonde ou à la même distance pour des sessions d'analyses différentes. Les symboles grisés marquent les points qui sont en dehors de la droite de pente 1.

Nous avons également effectué une comparaison des mesures de $\delta^{18}\text{O}$ sur une certaine distance en mesurant indifféremment sur deux côtés (notés A et B) de la structure du corail (figure IV-16). Ces mesures regroupent plusieurs sessions d'analyses. Nous voyons ainsi que, quelque soit l'ordre des mesures ou la séance de sonde, les résultats sont cohérents entre eux.



$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)

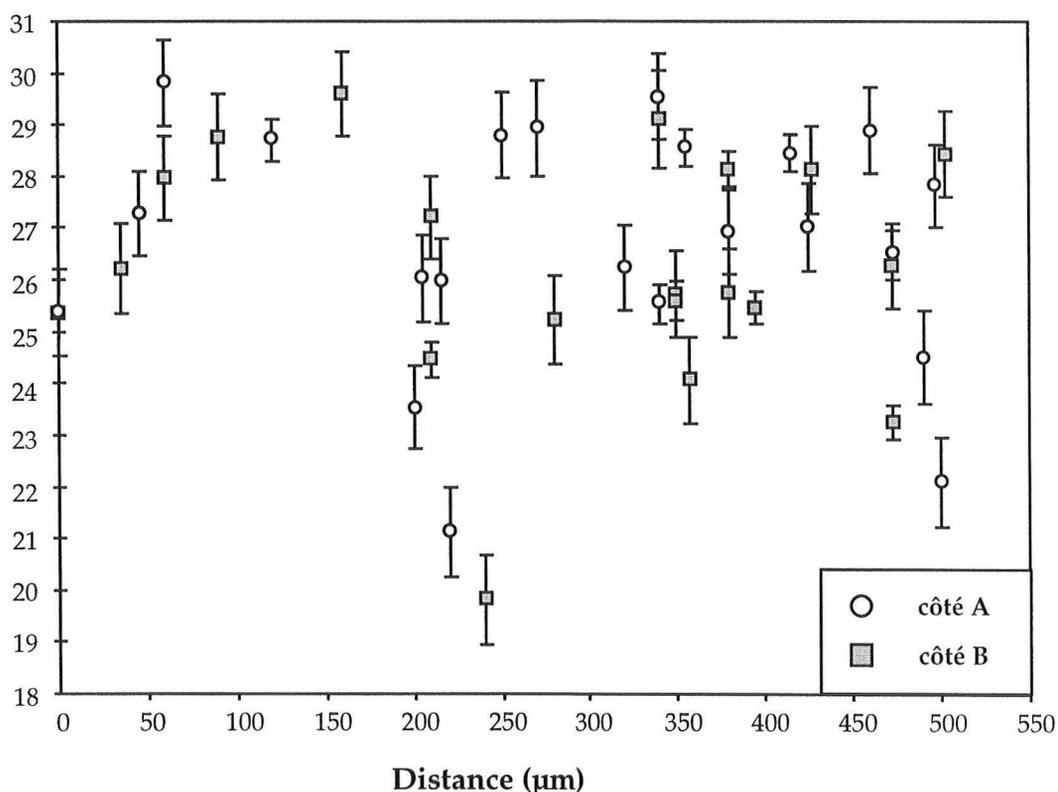


Fig. IV-16 : Comparaison de mesures de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) pour deux côtés de la structure du corail au cours de plusieurs sessions d'analyses.

V.1.2. Influence de la matière organique ou d'inclusions fluides

Lors des mesures de sonde, il est possible d'imaginer que le $\delta^{18}\text{O}$ soit influencé par de la matière organique ou une matrice différente de l'aragonite ou par l'eau de microp-inclusions fluides présentes dans le squelette du corail (Lécuyer & O'Neil, 1994).

V.1.2.a. Influence d'inclusions fluides

L'influence d'inclusions fluides sur les mesures de sonde est facilement vérifiable. En effet, lors des analyses, il est possible de quantifier la quantité de H₂O en mesurant l'intensité de son pic. Nous pouvons ainsi vérifier qu'il n'existe aucune influence entre les $\delta^{18}\text{O}$ mesurés et l'intensité du pic de H₂O (figure IV-17). Donc, il n'existe aucune influence d'inclusions fluides.

Intensité de H₂O (coups/ s)

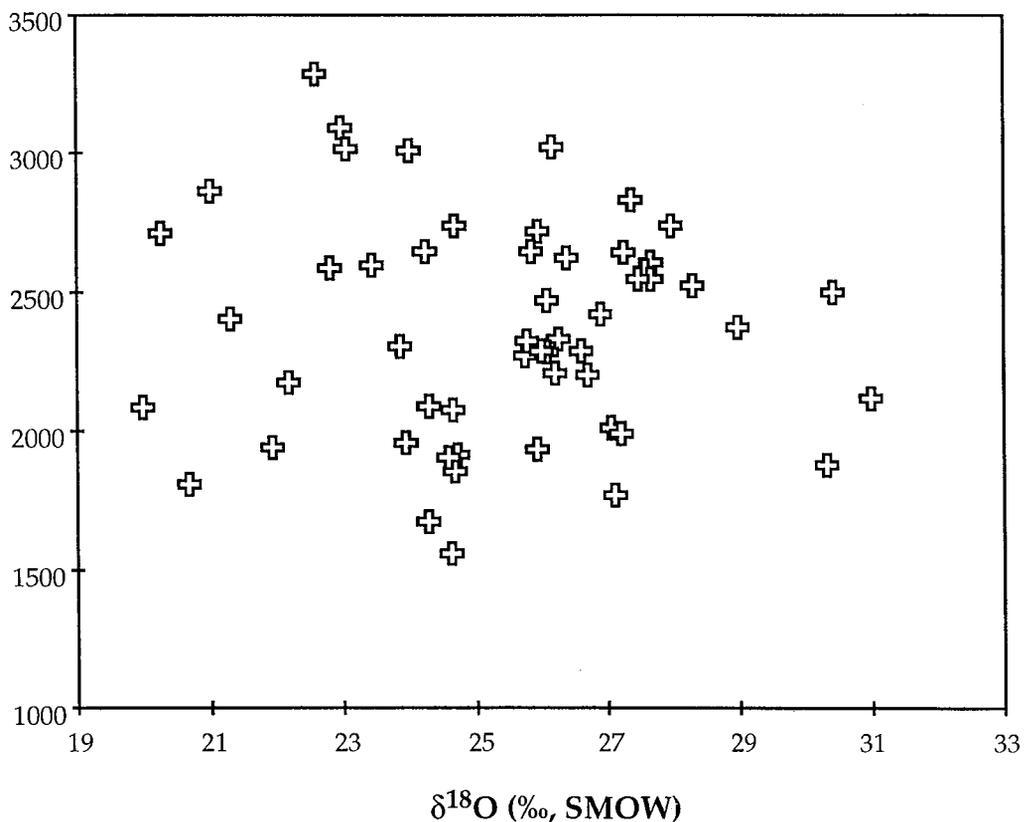


Fig. IV-17 : Corrélation $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) - intensité de H₂O (coups/s) pour les mesures à la sonde ionique (54 points).

V.1.2.b. Influence de la matière organique

La matière organique chez les coraux représente, en principe, de 0,15 à 0,35 pds %. L'analyse isotopique en $\delta^{13}\text{C}$ de cette matière organique donne des valeurs assez négatives, de -10 à -22,4 ‰ (Land et al., 1975 ; Boiseau & Juillet-Leclerc, 1997). Mais la valeur de cette matière organique en $\delta^{18}\text{O}$ n'est pas connue. Cependant, la

matière organique ($\delta^{18}\text{O}$ par rapport au SMOW) varie d'une valeur de 10 ‰ (tryglycérides - Hillaire-Marcel, 1986) à 28,5 ‰ (huile - Angerosa et al., 1999).

La matière organique émet très mal à la sonde ionique et a un fractionnement instrumental beaucoup plus important que celui des carbonates. Des mesures ont été effectuées sur l'araldite. Ces mesures donnent des $\delta^{18}\text{O}$ de l'ordre de -95 ‰ (SMOW) avec une intensité secondaire en ^{16}O beaucoup plus faible que l'aragonite pour une même intensité primaire.

La matière organique devrait donc être relativement abondante pour expliquer une variation de 10 ‰ en $\delta^{18}\text{O}$ de notre échantillon. Nous avons donc passé notre échantillon de corail au four à plasma d'oxygène pendant une nuit afin de mesurer l'abondance de matière organique. Notre échantillon ne contenait que 0,19 pds % de matière organique et est dans la gamme de matière organique de la littérature (0,15 à 0,35 pds %). De plus, la présence de matière organique devrait également influencer les mesures de $\delta^{13}\text{C}$. Or, comme on le verra plus tard (figure IV-21, § V.2.), alors que la composition isotopique d'oxygène atteint des valeurs extrêmes, la composition isotopique de carbone reste stable.

Donc la présence de matière organique ne semble pas pouvoir expliquer les variations mesurées à la sonde ionique.

V.1.3. Comparaison avec les mesures des $\delta^{18}\text{O}$ à échelle millimétrique

Afin de comparer les données à l'échelle micrométrique avec celles obtenues à l'échelle millimétrique, nous avons calculé des moyennes "glissantes" sur nos données. Pour cela, à chaque point, il a été calculé un $\delta^{18}\text{O}$ intégrant les analyses situées dans un intervalle de 400 et 1300 μm situé de part et d'autre du point considéré (figure IV-18). L'intervalle de 1300 μm a été choisi car il se rapproche de la distance entre chaque échantillon mesuré par voie classique.

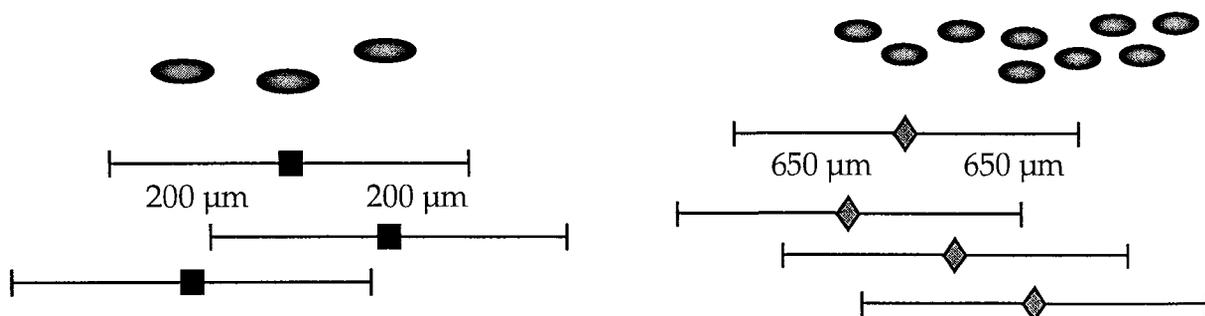


Fig. IV-18 : Schéma expliquant les moyennes effectuées sur les mesures de $\delta^{18}\text{O}$ obtenues à la sonde ionique.

$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)

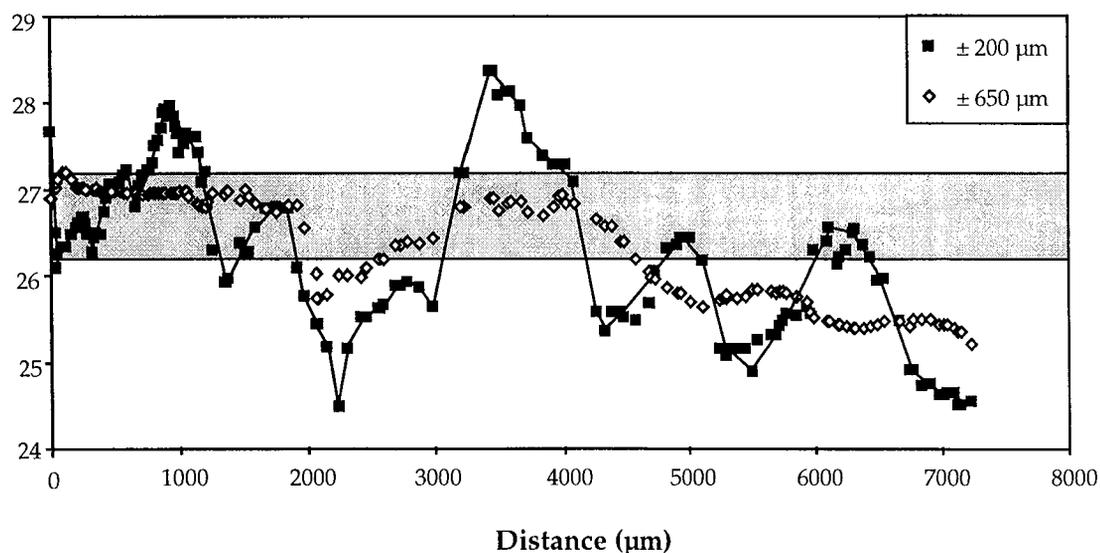


Fig. IV-19 : Moyennes obtenues sur les $\delta^{18}\text{O}$ pour deux intervalles différents : $\pm 200 \mu\text{m}$ et $\pm 650 \mu\text{m}$. Pour l'intervalle à $\pm 650 \mu\text{m}$, les moyennes se trouvent dans la gamme de variation des $\delta^{18}\text{O}$ mesurés à échelle millimétrique.

Sur la figure IV-19, les moyennes à $\pm 200 \mu\text{m}$ montrent déjà une baisse notable de la variation en $\delta^{18}\text{O}$ puisqu'elle n'est plus que de 4 ‰ environ. Les moyennes calculées pour des intervalles de $\pm 650 \mu\text{m}$ sont, pour la plupart, dans la gamme des $\delta^{18}\text{O}$ mesurés à échelle millimétrique. Ceci n'est pas vrai pour les deux derniers millimètres. En effet, cette zone montre un $\delta^{18}\text{O}$ plus bas d'environ 0,8 ‰ par rapport à la valeur la plus basse mesurée par voie classique ($26,16 \pm 0,10 \text{ ‰}$). Ceci est sans

doute dû au fait que, par voie classique, l'analyse se fait sur un certain volume (environ 9 mm^3) alors que les mesures à la sonde représentent un volume beaucoup plus faible. Il est autour de $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3$ pour un trou correspondant à une seule analyse.

V.2. Mesures des compositions isotopiques de carbone

La précision des mesures de $\delta^{13}\text{C}$ sur les standards de carbonate a été d'environ $0,65 \text{ ‰}$. Les variations de $\delta^{13}\text{C}$ sont de l'ordre de $2,42 \text{ ‰}$, de $-4,58 \pm 0,65 \text{ ‰}$ à $-2,16 \pm 0,67 \text{ ‰}$ (tableau IV-3). La moyenne des mesures est de $-3,45 \text{ ‰}$ ce qui est équivalent à la moyenne des $\delta^{13}\text{C}$ mesurés par voie classique ($-3,18 \text{ ‰}$ de $-3,79$ à $-2,63 \text{ ‰}$). Donc, les mesures de $\delta^{13}\text{C}$ par sonde ionique sont en accord avec les mesures réalisées à échelle millimétrique (figure IV-20).

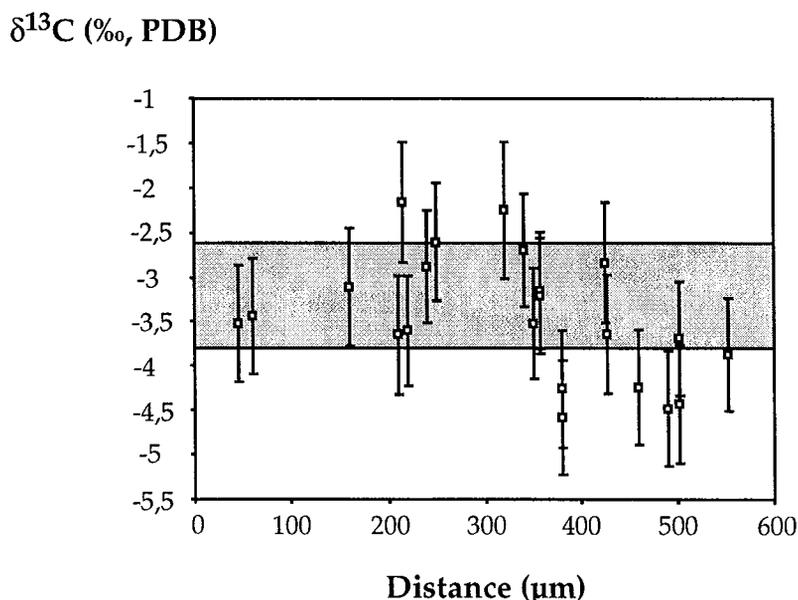


Fig. IV-20 : Mesures de $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) en fonction de la distance en μm effectuées à la sonde ionique. La zone grisée représente la gamme de variation de $\delta^{13}\text{C}$ mesuré à échelle millimétrique. Les barres d'erreur tiennent compte de l'erreur interne sur la mesure et de la reproductibilité des standards.

IV - Analyse d'un échantillon de Porites actuel de Nouvelle-Calédonie

Tableau IV-3 : Valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) mesurés par sonde ionique selon la distance en μm et $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) correspondant. Les erreurs tiennent compte de la précision de la mesure et de la reproductibilité externe sur les standards. Les erreurs de $\delta^{18}\text{O}$ sont grandes car elles sont issues de la première session d'analyses.

$\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB)	erreur	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)	erreur	distance (μm)
-3,87	0,64			552,5
-3,52	0,66	27,27	0,81	45
-3,44	0,65	28,90	0,83	60
-3,11	0,67	29,60	0,81	160
-3,65	0,67	27,20	0,81	210
-2,88	0,63	19,97	0,87	240
-3,60	0,62	21,12	0,86	220
-2,16	0,67	25,96	0,82	215
-2,61	0,66	28,79	0,83	250
-2,25	0,76	26,24	0,81	320
-2,70	0,63	29,54	0,84	340
-3,15	0,66	24,07	0,83	357,5
-3,21	0,66	24,07	0,83	357,5
-4,26	0,66	26,92	0,81	380
-2,84	0,67	27,03	0,85	425
-4,24	0,65	28,89	0,83	460
-4,48	0,65	24,51	0,89	490
-3,69	0,65	28,43	0,83	502,5
-4,43	0,66	28,43	0,83	502,5
-3,64	0,67	28,13	0,86	427,5
-4,58	0,65	26,92	0,81	380
-3,52	0,63	25,72	0,84	350

Comme la figure IV-21 le montre, alors que sur cette zone d'analyse, les $\delta^{18}\text{O}$ montrent une variation de 10 ‰, les mesures de $\delta^{13}\text{C}$ ne présentent aucune variation du même ordre de grandeur.

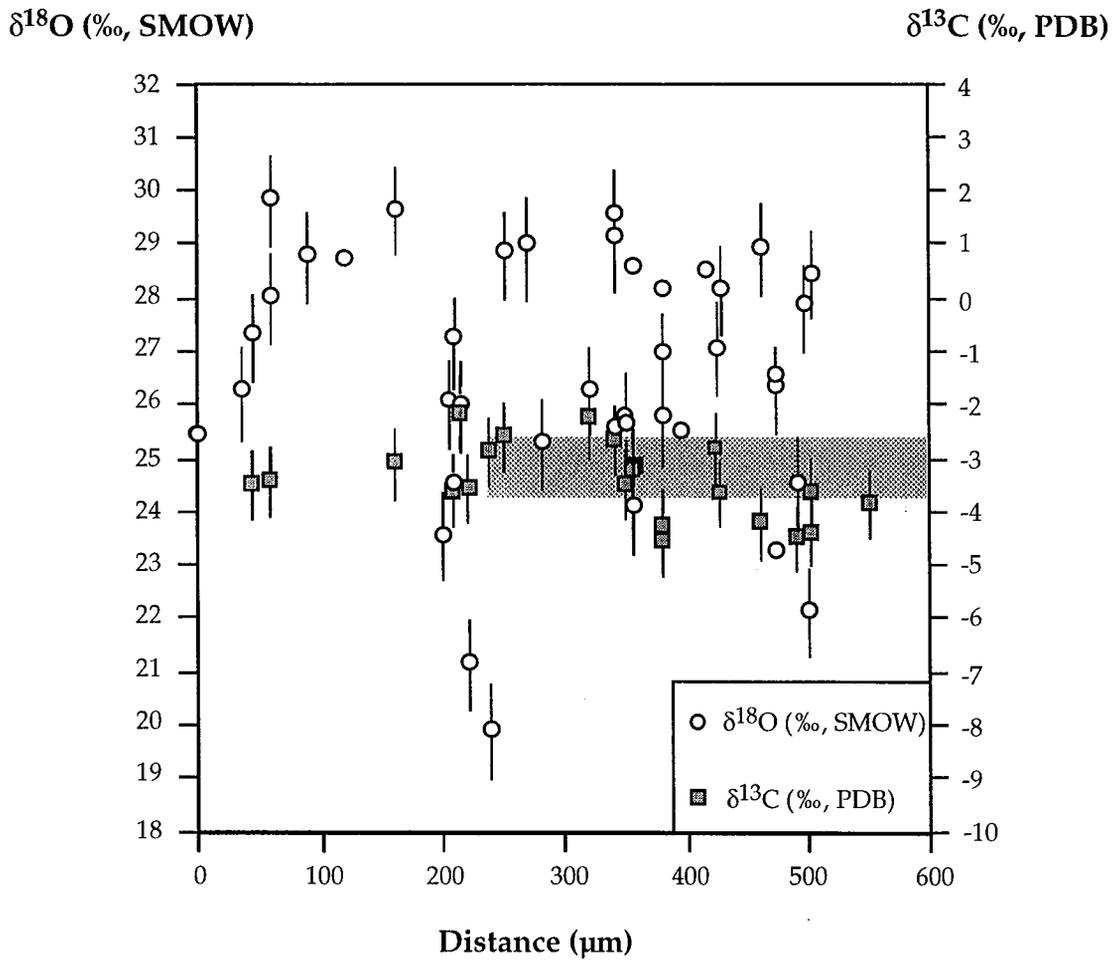


Fig. IV-21 : Données de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) et de $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) en fonction de la distance en μm . La zone grisée représente la gamme de variation de $\delta^{13}\text{C}$ à l'échelle millimétrique.

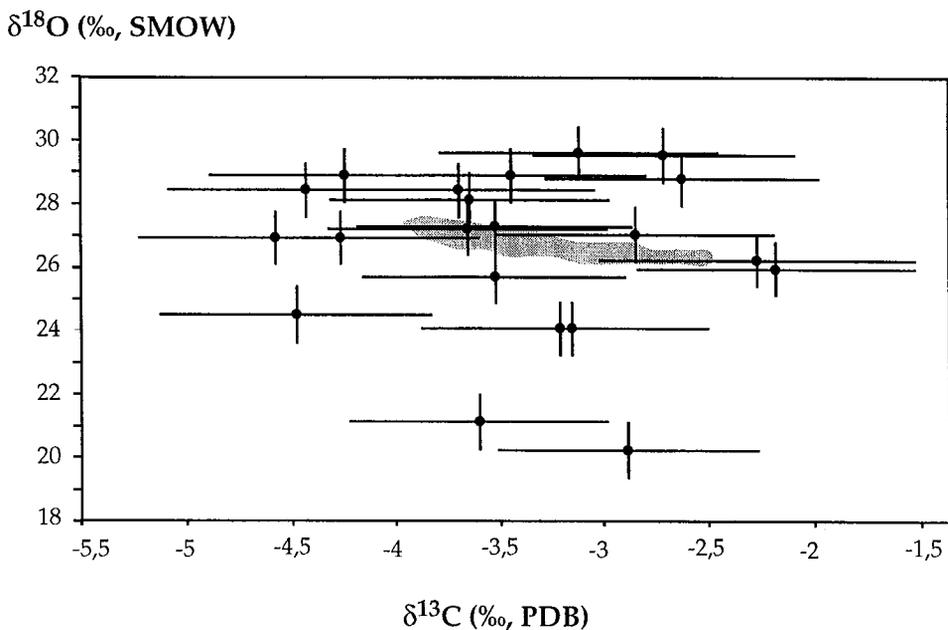


Fig. IV-22 : Relation $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) - $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) pour des mesures réalisées dans les mêmes trous de sonde. La zone grisée représente la variation à l'échelle millimétrique.

De plus, si les mesures de composition isotopique de carbone sont reportées en fonction de celles d'oxygène pour des analyses réalisées dans les mêmes trous de sonde, on remarque qu'il n'existe aucune corrélation entre ces deux systèmes isotopiques (figure IV-22).

V.3. Mesures des compositions isotopiques de bore

Tableau IV-4 : Mesures de $\delta^{11}\text{B}$ (‰, NBS 951) par sonde ionique. La distance en μm a été reportée ainsi que les mesures correspondantes en $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) et $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW). Les erreurs sont de $\pm 1 \sigma$ et tiennent compte des reproductibilités internes et externes. Les erreurs sur les compositions isotopiques d'oxygène sont importantes car elles correspondent à la première session d'analyses.

$\delta^{11}\text{B}$ (‰, NBS 951)	erreur	$\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB)	erreur	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)	erreur	distance (μm)
22,93	1,36			25,37	0,84	0
27,06	1,40	-3,44	0,65	28,90	0,83	60
27,30	1,43			28,76	0,84	90
21,14	1,43	-2,16	0,67	25,96	0,82	215
23,66	1,47	-2,16	0,67	25,96	0,82	215
30,59	1,39	-3,60	0,62	21,12	0,86	220
24,43	1,58	-2,88	0,63	19,97	0,87	240
19,41	1,38	-3,65	0,67	27,20	0,81	205
27,43	1,44	-4,26	0,66	26,92	0,81	380
25,10	1,56	-3,21	0,66	24,07	0,83	357,5
29,80	1,40	-2,84	0,67	27,03	0,85	425
22,77	1,59	-4,24	0,65	28,89	0,83	460
24,53	1,52	-4,48	0,65	24,51	0,89	490
25,58	1,53	-4,43	0,66	28,43	0,83	502,5
28,64	1,65			22,11	0,83	500
22,49	1,38	-3,64	0,67	28,13	0,86	427,5
23,29	1,51	-3,52	0,63	25,72	0,84	350
18,61	1,53	-3,11	0,67	29,60	0,81	160
25,07	1,47			27,97	0,82	60
24,62	1,53			25,36	0,83	0

La précision des mesures de $\delta^{11}\text{B}$ a été de 0,65 ‰ sur les standards de verres et de $\pm 0,90$ ‰ sur le standard de carbonate. Les variations de $\delta^{11}\text{B}$ sont d'environ 12 ‰, de $18,61 \pm 1,53$ ‰ à $30,59 \pm 1,39$ ‰ (tableau IV-4) avec une moyenne à 24,72 ‰, ce qui est dans la gamme de $\delta^{11}\text{B}$ des coraux actuels (23,3 ‰ à 25,5 ‰, Gaillardet & Allègre, 1995).

Les variations de $\delta^{11}\text{B}$ sont du même ordre de grandeur que celles de $\delta^{18}\text{O}$ (figure IV-23). La relation entre $\delta^{11}\text{B}$ et $\delta^{18}\text{O}$ (figure IV-24) n'est pas très nette et est inexistante entre $\delta^{11}\text{B}$ et $\delta^{13}\text{C}$ (figure IV-25).

δX (‰)

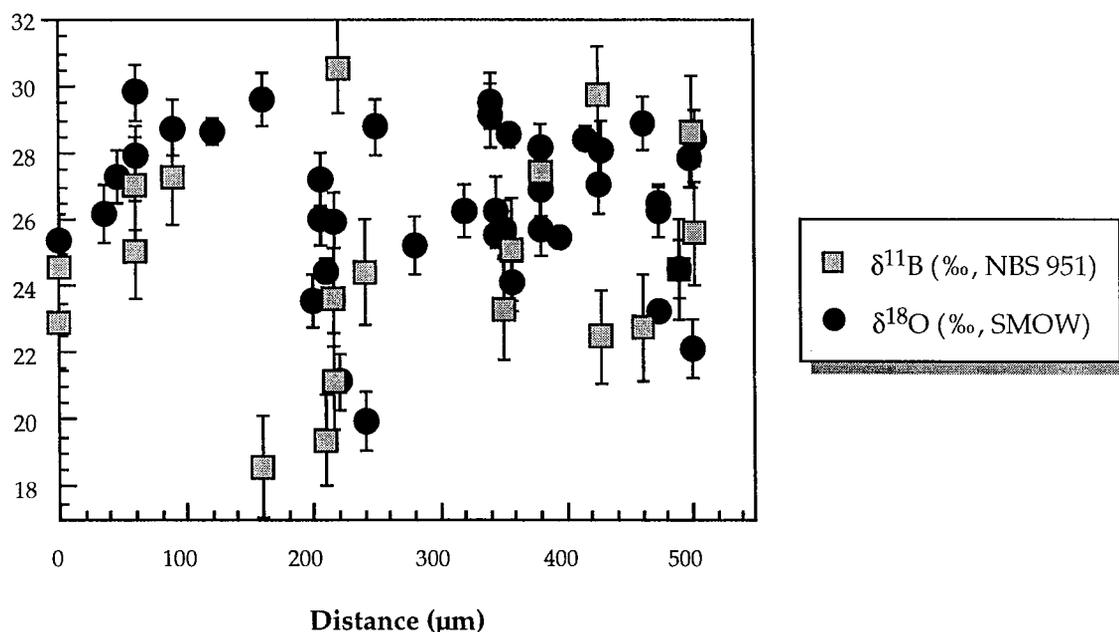


Fig. IV-23 : Mesures de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) et de $\delta^{11}\text{B}$ (‰, NBS 951) pour la zone 0-500 μm .
Les barres d'erreur prennent en compte la précision de chaque mesure et la reproductibilité externe sur les standards.

$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)

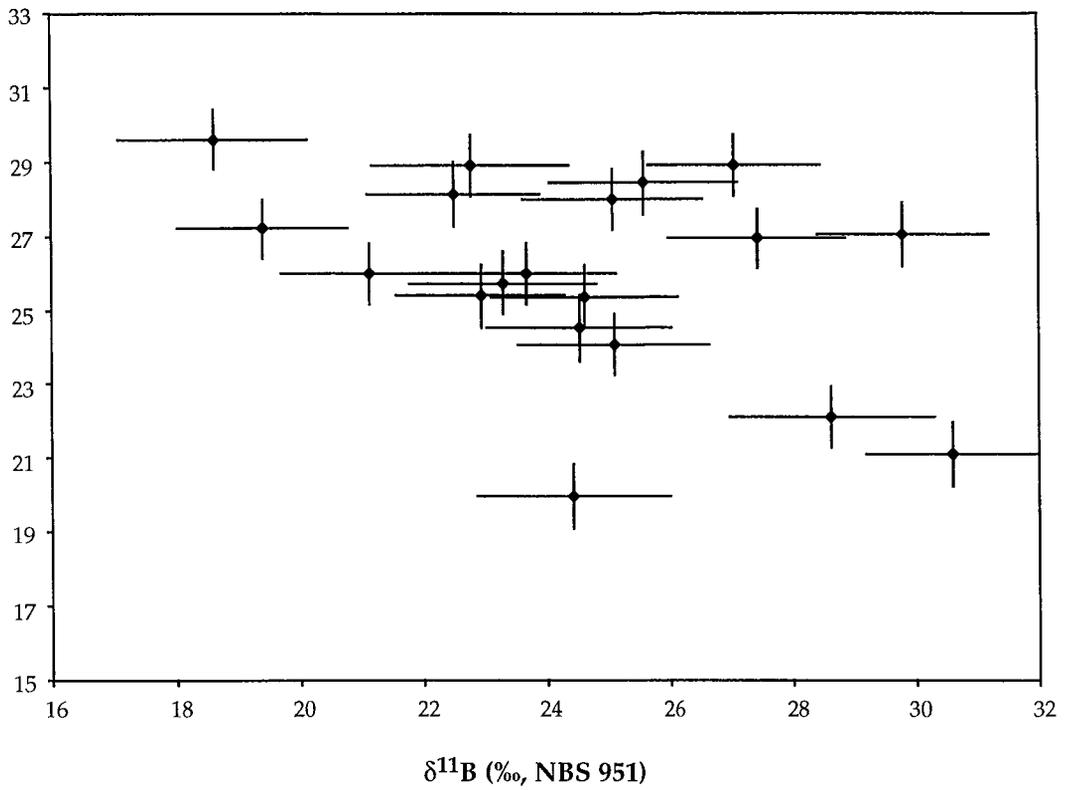


Fig. IV-24 : Relation entre $\delta^{11}\text{B}$ (‰, NBS 951) et $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) pour les mesures effectuées dans les mêmes trous de sonde.

$\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB)

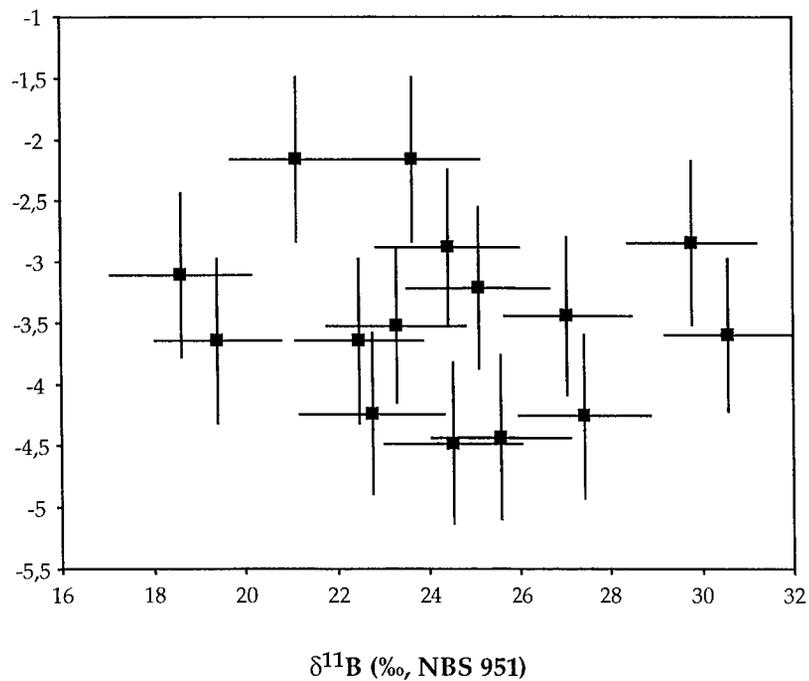


Fig. IV-25 : Relation entre $\delta^{11}\text{B}$ (‰, NBS 951) et $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) pour les mesures effectuées dans les mêmes trous de sonde.

V.4. Mesures de compositions isotopiques à échelle micrométrique d'autres échantillons.

Nous avons également réalisé des mesures de composition isotopique d'oxygène sur un corail ancien (Holocène) du genre *Porites* et des mesures de composition isotopique d'oxygène et de carbone sur une coquille de *Tridacna* de terrasses quaternaires de l'île de Sumba en Indonésie.

V.4.1. Mesures de $\delta^{18}\text{O}$ d'un corail ancien

Nous avons pu effectué des mesures de composition isotopique d'oxygène (figures IV-26 et IV-27) sur un corail ancien (âge compris entre $6\,090 \pm 90$ et $6\,330 \pm 110$ ans ^{14}C cal BP - Cabioch, 1988 et Castellaro, 1999). De nouveau, une grande variation de $\delta^{18}\text{O}$ a été observée (≈ 6 ‰) avec les valeurs les plus hautes proches de l'équilibre isotopique d'une aragonite inorganique et les valeurs les plus basses très appauvries (tableau IV-5).

Cette variation de la composition isotopique d'oxygène de ce corail confirme donc les variations enregistrées à l'échelle millimétrique sur le corail moderne.

Tableau IV-5 : $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) mesurés par sonde ionique sur un corail ancien (NC36 PV11 - Castellaro, 1999) en fonction de la distance en μm . Les points 1 et 3 ont arbitrairement été pris à une distance de 0. Les points 2 et 4 ne figurent pas dans ce tableau car ils correspondent à des mesures d'aragonite secondaire.

Point	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)	erreur	distance (μm)
1	25,24	0,52	0
3	25,57	0,95	0
5	24,33	0,54	360
6	29,03	0,45	505
7	28,61	0,38	670
8	27,52	0,41	855
9	22,96	0,40	995
10 = 6	28,03	0,56	505

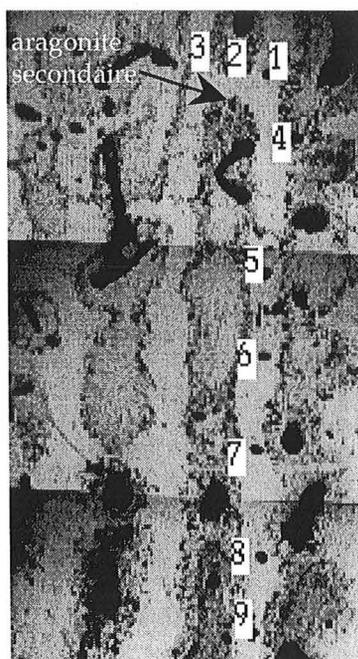


Fig. IV-26 : Localisation des points de sonde pour l'échantillon NC36 PV11.

$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)

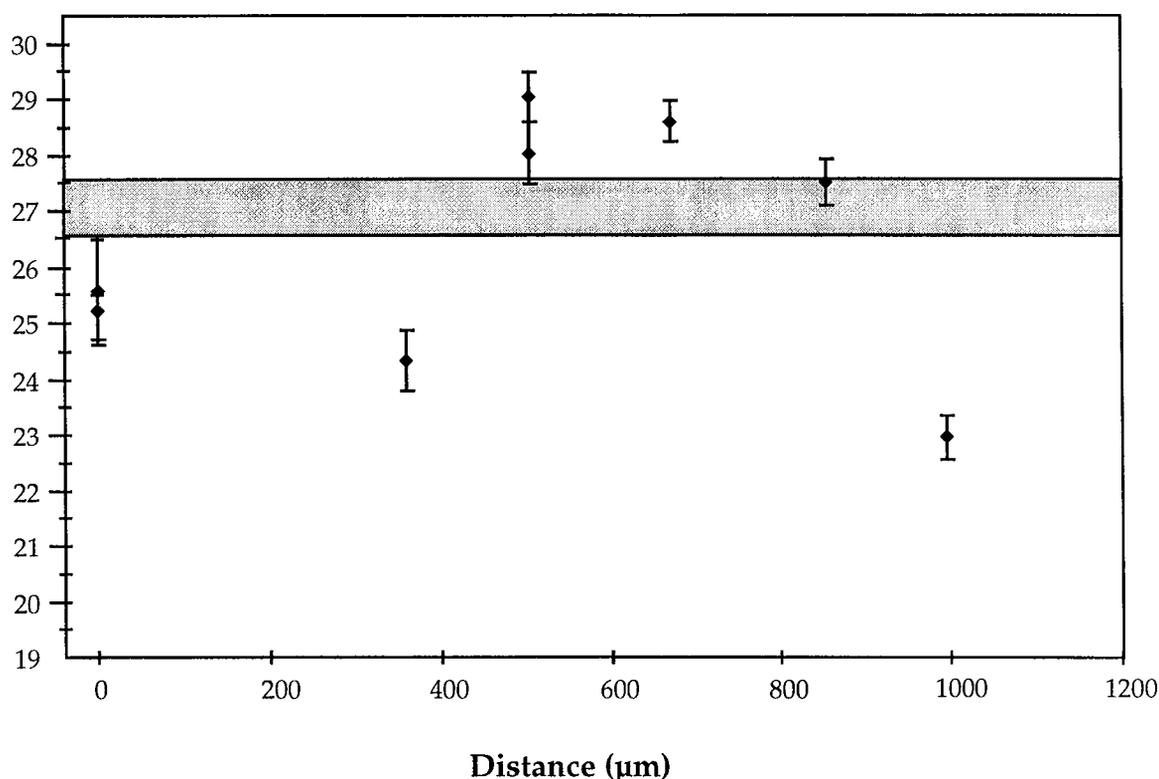


Fig. IV-27 : $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) en fonction de la distance en μm pour un *Porites* ancien NC36 PV11 d'âge compris entre $6\,090 \pm 90$ et $6\,330 \pm 110$ ans ^{14}C cal BP (Cabiocch, 1988 et Castellaro, 1999). La zone en gris représente la gamme de variations mesurée pour cet échantillon par voie classique (Castellaro, 1999). Les barres d'erreur sont de $\pm 1 \sigma$ et tiennent compte de l'erreur interne sur la mesure et de l'erreur externe sur le standard.

V.4.2. Mesures de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{13}\text{C}$ d'une coquille de *Tridacna*

Des mesures de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{13}\text{C}$ ont également été réalisées sur une coquille de *Tridacna*. Les *Tridacna* sont également des animaux hermatypiques. Ils possèdent des zooxanthelles, avec lesquelles ils vivent en symbiose, dans leur tissu. Mais contrairement aux coraux, elles ne sont pas dans les cellules des *Tridacna*, mais se situent dans un système de canaux prévus pour les symbionts. Les *Tridacana* font partie des bivalves les plus grands connus et sont un composant important des récifs passés et actuels (Rosewater, 1965 ; Yonge, 1975). Les *Tridacana* ont de forts taux de calcification d'environ 10-15 mm/an (Goreau, 1961 ; Simkiss, 1964). Leurs coquilles sont des marqueurs intéressants des paléoenvironnements du fait de leur grande taille et de leur taux de croissance rapide.

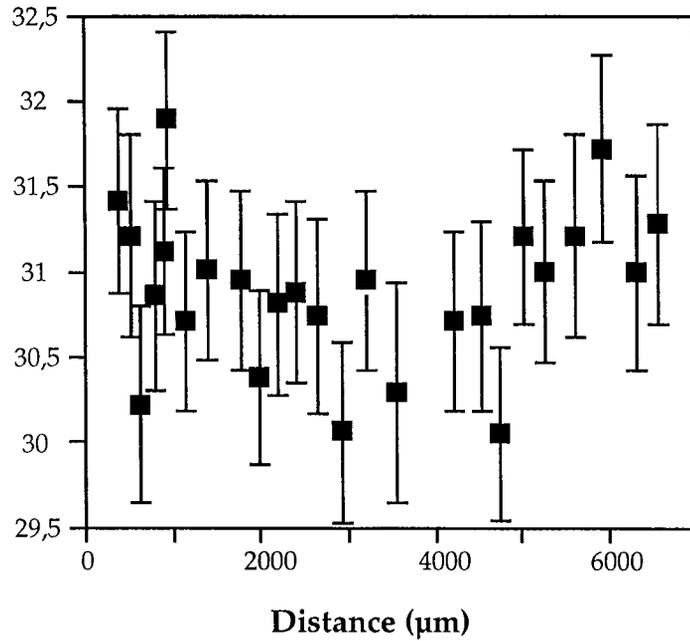
La relation entre le $\delta^{18}\text{O}$ et la température pour les *Tridacna* est la suivante (Pätzold et al., 1991) :

$$T (\text{°C}) = 21,30 - 4,42 (\delta^{18}\text{O}_t - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}})$$

où $\delta^{18}\text{O}_t$ représente le $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) du *Tridacna* et $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$ (SMOW) celui de l'eau environnante. Cette relation est très proche de celle déterminée par Epstein et al. en 1953 et donc les *Tridacna* formeraient leur coquille aragonitique à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer ambiante (Aharon, 1983 ; Aharon et al., 1980 ; Romanek & Grossman, 1989).

L'échantillon (≈ 7 mm) que nous avons étudié provient des terrasses quaternaires de l'île de Sumba en Indonésie. Les mesures à la sonde ionique (figure IV-28) montrent peu de variation en oxygène et en carbone puisque le $\delta^{18}\text{O}$ varie entre $30,05 \pm 0,51$ ‰ et $31,89 \pm 0,52$ ‰ avec une moyenne de $30,90$ ‰ et le $\delta^{13}\text{C}$ entre $2,08 \pm 0,77$ ‰ et $3,21 \pm 0,77$ ‰ avec une moyenne de $2,73$ ‰ environ. Cette valeur moyenne de $\delta^{18}\text{O}$ correspondrait à une température de $22,2$ °C. La relation linéaire entre $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ est assez faible avec un coefficient de corrélation de l'ordre de 0,5.

$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)



$\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB)

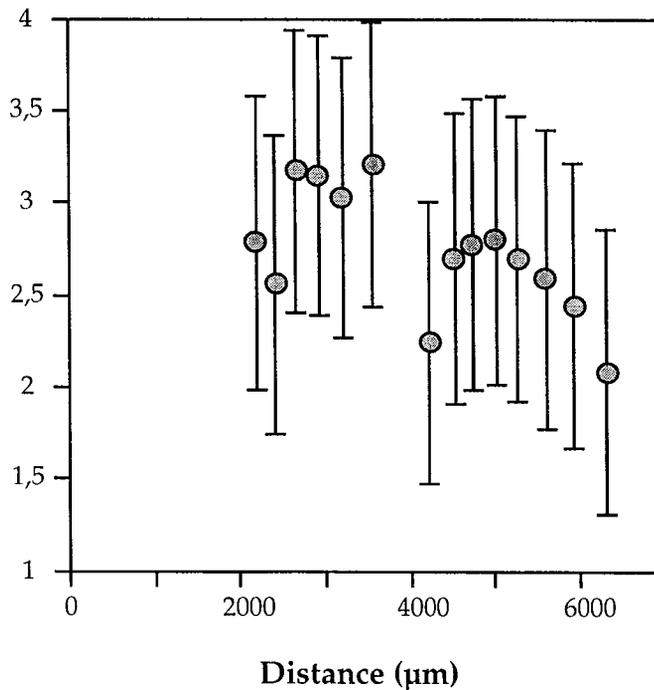


Fig. IV-28 : $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) et $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) en fonction de la distance (μm) pour une coquille de *Tridacna*. Les barres d'erreur représentent $\pm 1\sigma$ et tiennent compte de la reproductibilité interne de chaque mesure et de la reproductibilité externe sur les standards.

V.5. Variations extrêmes du $\delta^{18}\text{O}$ à l'échelle micrométrique chez les coraux

Nous avons vu que, chez les coraux, les compositions isotopiques d'oxygène à l'échelle micrométrique ont une variation 10 fois supérieure à celle enregistrée à échelle millimétrique. Plusieurs causes possibles peuvent être envisagées afin d'expliquer cette variation extrême du $\delta^{18}\text{O}$ du squelette corallien :

- (1) un effet réservoir lors de la cristallisation de l'aragonite ;
- (2) des variations du taux d'extension ;
- (3) des $\delta^{18}\text{O}$ différents selon les éléments de la micro-architecture du corail ;
- (4) une influence de l'activité des zooxanthelles ;
- (5) des changements biologiques ;
- (6) des variations de pH dans le fluide de calcification.

V.5.1. Effet réservoir - Distillation de Rayleigh

Il est possible d'imaginer que la cristallisation de l'aragonite ait lieu à partir d'un réservoir isolé d'eau. Dans ce cas, le $\delta^{18}\text{O}$ de l'aragonite serait contrôlé par une distillation de Rayleigh (1896). Celle-ci est régie par la relation suivante :

$$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{final}} = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{initial}} \times f^{(\alpha-1)}$$

où α : coefficient de fractionnement entre aragonite et eau
 f : fraction de HCO_3^- enlevée lors de la cristallisation

Lors de la cristallisation d'aragonite, l'oxygène vient de HCO_3^- . Or, il existe un faible fractionnement entre l'ion bicarbonate et le carbonate de calcium. Donc, l'effet réservoir est impossible.

Dans le cas d'un système ouvert, le $\delta^{18}\text{O}$ de HCO_3^- est tamponné par l'eau qui représente, pour l'oxygène, un réservoir infini.

V.5.2. Variations du taux d'extension

Comme nous l'avons vu précédemment, le taux d'extension est variable au cours du temps. Cette variation peut amener des changements du $\delta^{18}\text{O}$. En effet, d'après McConnaughey (1989a), le déséquilibre isotopique en oxygène est dû à une

discrimination des isotopes lourds de carbone et d'oxygène lors de l'hydroxylation du CO_2 dans le fluide de calcification juste avant la précipitation de l'aragonite. Pour que ce déséquilibre soit maintenu, il faut que le taux de calcification soit suffisamment élevé pour que le CO_3^{2-} soit incorporé dans les cristaux avant qu'il ne s'équilibre avec l'eau présente dans le fluide de calcification et qui est identique isotopiquement à l'eau de mer environnante. Donc, plus le taux d'extension est faible et plus le squelette du corail précipitera proche de l'équilibre avec l'eau de mer (figure IV-29). Ainsi les $\delta^{18}\text{O}$ du corail se rapprocheront des valeurs de l'équilibre isotopique de l'aragonite inorganique. Cet effet cinétique a aussi été observé par Mortensen & Rapp (1998) chez l'espèce *Lophelia pertusa*.

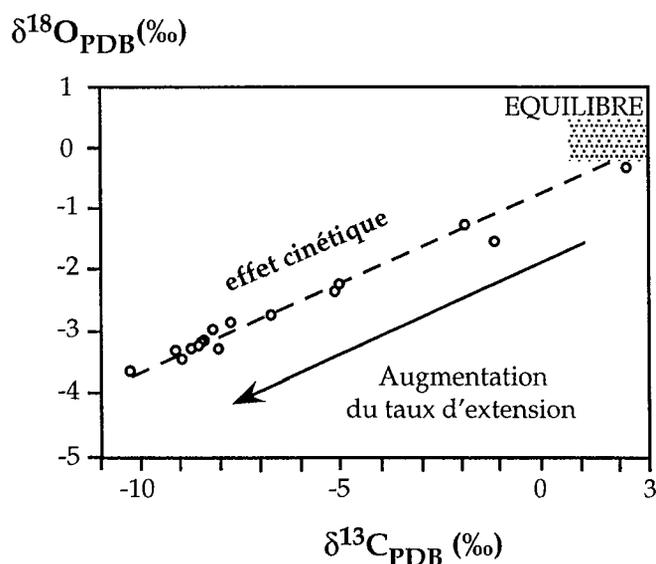


Fig. IV-29 : Effet cinétique chez un corail ahermatypique (*Tubastrea*). Modifié d'après McConnaughey (1989a).

Il existe deux relations différentes qui ont été établies pour les variations du $\delta^{18}\text{O}$ en fonction du taux d'extension. L'une (figure IV-30a), établie par McConnaughey (1989a) sur l'espèce *Pavona clavus*, montre une variation du $\delta^{18}\text{O}$ d'environ 4 ‰ selon le taux d'extension, avec des valeurs qui sont proches de l'équilibre isotopique pour des taux d'extension de l'ordre de 1 mm/an. Toutefois, une valeur seuil en $\delta^{18}\text{O}$ semble atteinte à partir du taux d'extension de 5 mm/an environ, et ensuite, celui-ci ne semble plus affecter les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$. Par contre, la relation $\delta^{18}\text{O}$ - taux d'extension de Allison et al. (1996) sur des *Porites lobata* (figure IV-30b) est linéaire sur la gamme de taux d'extension étudiée, c'est-à-dire de 6 à 19

mm/an. Sur cette gamme de variation, les $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) varient de -5,49 à -6,16 ‰ respectivement.

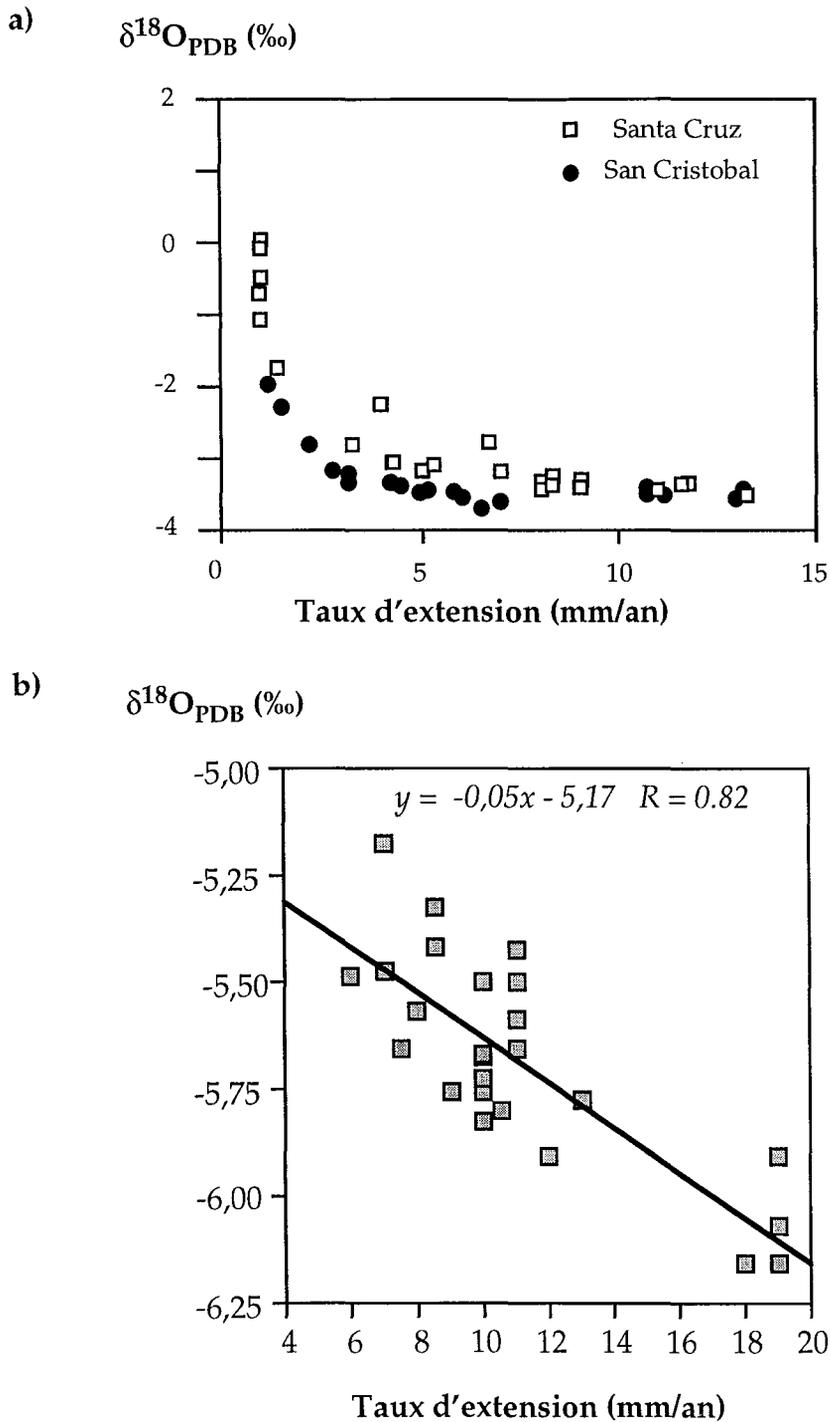


Fig. IV-30 : a) Variation du $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) en fonction du taux d'extension pour deux coraux *Pavona clavus* récoltés à l'île Santa Cruz et l'île San Cristobald (d'après McConnaughey, 1989a) et b) Variation du $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) en fonction du taux d'extension pour *Porites lutea* provenant de Phuket, Thaïlande (d'après Allison et al., 1996).

Cependant, les relations entre $\delta^{18}\text{O}$ et le taux d'extension linéaire ne sont pas encore bien établies. En effet, il est difficile d'expliquer les différences entre les relations déterminées par McConnaughey (1989a) et Allison et al. (1996) : même si les deux coraux étudiés ne sont pas du même genre (*Pavona clavus* dans un cas et *Porites lutea* dans l'autre), le processus de calcification est théoriquement similaire chez les coraux. De plus, il semble que les variations du taux d'extension n'expliquent pas toutes les différences de $\delta^{18}\text{O}$ qui peuvent exister entre des coraux du même genre poussant au même endroit. En effet, Allison et al. (1996) reportent des $\delta^{18}\text{O}$ décalés de 0,3 ‰ pour deux coraux *Porites lutea* provenant du même lieu et ayant des taux d'extension similaires. Ce décalage est interprété par des différences génétiques qui existeraient entre les coraux et qui pourraient affecter l'étendue du déséquilibre isotopique. L'appauvrissement en $\delta^{18}\text{O}$ mesuré par McConnaughey (1989a) semble atteindre un plateau aux alentours de 4 ‰ et la relation mesurée par Allison et al. (1996) ne donne un appauvrissement que de 0,67 ‰ pour une variation du taux annuel d'extension du corail de 13 mm. Cependant les données d'Allison et al. (1996) ne semblent pas atteindre des valeurs à l'équilibre (entre -2,46 ‰ et -2,75 ‰ pour une gamme de température de 27,9 à 29,4 °C au lieu d'échantillonnage) pour des taux d'extension très faibles (-5,22 ‰ pour un taux d'extension de 1 mm/an).

Les variations de 10 ‰ du $\delta^{18}\text{O}$ enregistré à la sonde pourraient refléter des variations du taux d'extension de valeurs très faibles (d'où des $\delta^{18}\text{O}$ à l'équilibre), jusqu'à des valeurs plus fortes. Mais l'amplitude enregistrée par la sonde ne serait pas totalement expliquée par des variations du taux d'extension puisque l'appauvrissement maximum observée n'est que de 4 ‰. Cependant, cette hypothèse se heurte à l'absence de co-variation entre $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$. En effet, l'effet cinétique d'équilibration isotopique entre l'eau et HCO_3^- joue à la fois sur l'oxygène et le carbone (McConnaughey, 1989a - figure IV-31).

Si la variation de 10 ‰ en $\delta^{18}\text{O}$ du corail était due à une variation du taux d'extension, une co-variation du $\delta^{13}\text{C}$ devrait être enregistrée, ce qui n'est pas le cas. Donc la variation du taux d'extension à petite échelle ne semble pas être un des mécanismes expliquant la grande variation en $\delta^{18}\text{O}$ du corail.

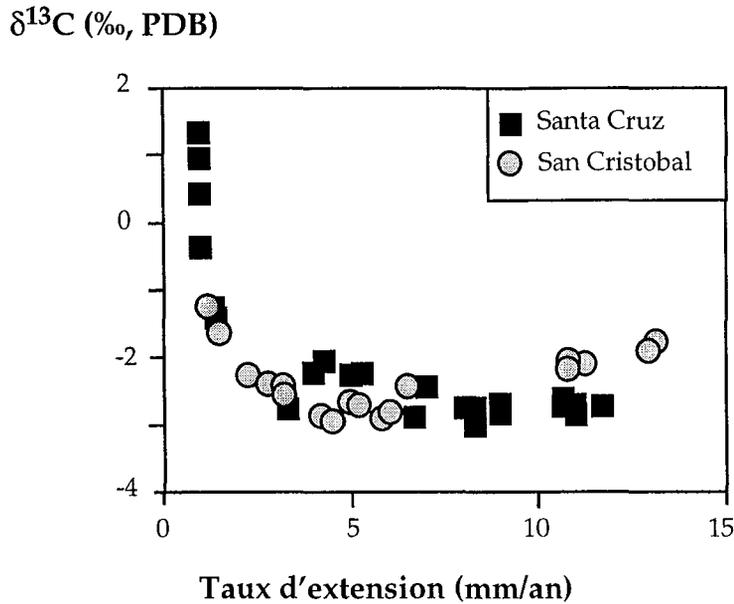


Fig. IV-31 : Corrélation entre le $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) et le taux d'extension (mm/an) pour des colonies de *Pavona clavus* collectées à l'île de Santa Cruz et l'île de San Cristobal. D'après McConnaughey (1989a).

V.5.3. Micro-architecture du corail

Chez les coraux, il peut également exister des différences de $\delta^{18}\text{O}$ selon les éléments de squelette analysés. En effet, Land et al. (1975) ont trouvé des disparités de $\delta^{18}\text{O}$ entre les thèques, les septes et les columnelles. La différence maximum mesurée est de 2,8 ‰ et serait due à des taux d'extension qui ne seraient pas les mêmes pour les différents éléments du squelette.

Afin de vérifier si nos données à l'échelle micrométrique reflètent également des disparités liées aux différents éléments constitutifs du squelette corallien, nous devons examiner nos données en fonction de la micro-architecture (figure IV-32).

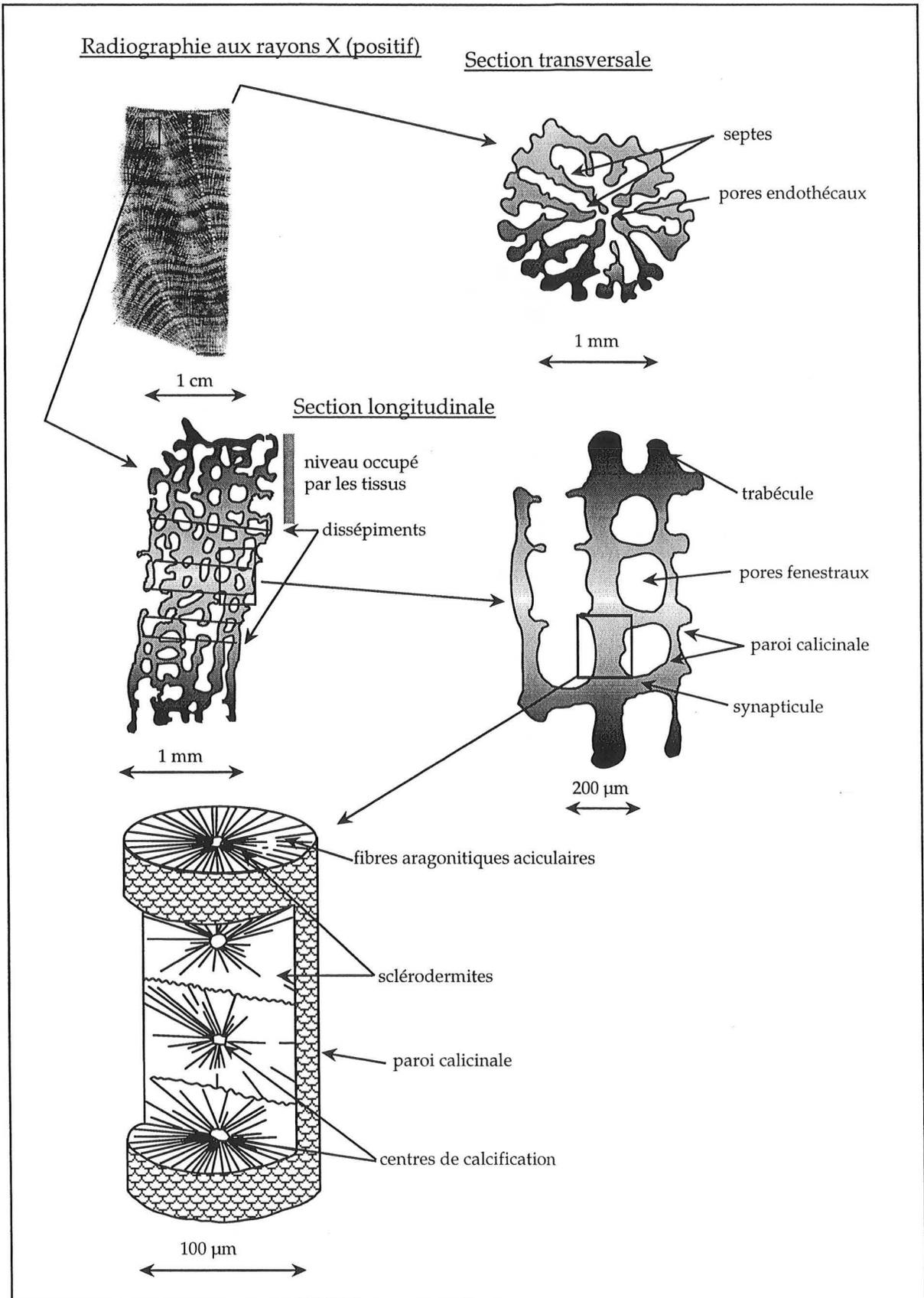


Fig. IV-32 : Différentes sections d'un squelette de Porites de la macro-architecture à la micro-architecture (d'après Gvirtzman & Friedman, 1977 et Castellaro, 1999).

L'élément fondamental des unités squelettiques est la trabécule. Il s'agit d'un ensemble de cristaux d'aragonite, aciculaires, divergeant d'une ligne centrale sombre. Cet ensemble a un diamètre moyen de 100 à 600 μm (Bignot, 1976). La ligne sombre est constituée d'une succession de plages sombres appelées centres de calcification d'où partent les faisceaux de cristaux. Chaque éventail qui converge vers un centre de calcification est appelé sclérodermite ou sphérulite (Brian & Hill, 1941). La section transversale de la trabécule a une forme circulaire ou polygonale. Un centre de calcification est constitué de cristaux courts (1 μm) individualisés et sans orientation particulière (Bignot, 1976). Il est entouré d'une couche de longs cristaux aciculaires jointifs d'un diamètre de 1 à 2 μm (Wise, 1972). En section longitudinale, la trabécule apparaît comme un empilement de sclérodermites (Bignot, 1976).

A la sonde ionique, les éléments de la micro-architecture du corail qui sont analysés sont typiquement les trabécules (élément vertical) et les synapticules (élément horizontal). Pour vérifier s'il existait un lien entre nos mesures de $\delta^{18}\text{O}$ à l'échelle micrométrique et la micro-architecture du corail, nous avons reporté sur la figure IV-33 les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ mesurées à la sonde ionique en fonction de la localisation des points au niveau du squelette. Il apparaît alors que les valeurs les plus appauvries se trouvent au niveau des synapticules et donc un lien est possible entre la micro-architecture du corail et la composition isotopique d'oxygène. Nous avons donc essayé d'attribuer pour chaque point de sonde une localisation soit sur les trabécules, soit sur les synapticules. Les histogrammes de la figure IV-34 montrent que les synapticules semblent avoir des $\delta^{18}\text{O}$ un peu plus appauvris que les trabécules, mais que la différence reste faible.

$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)

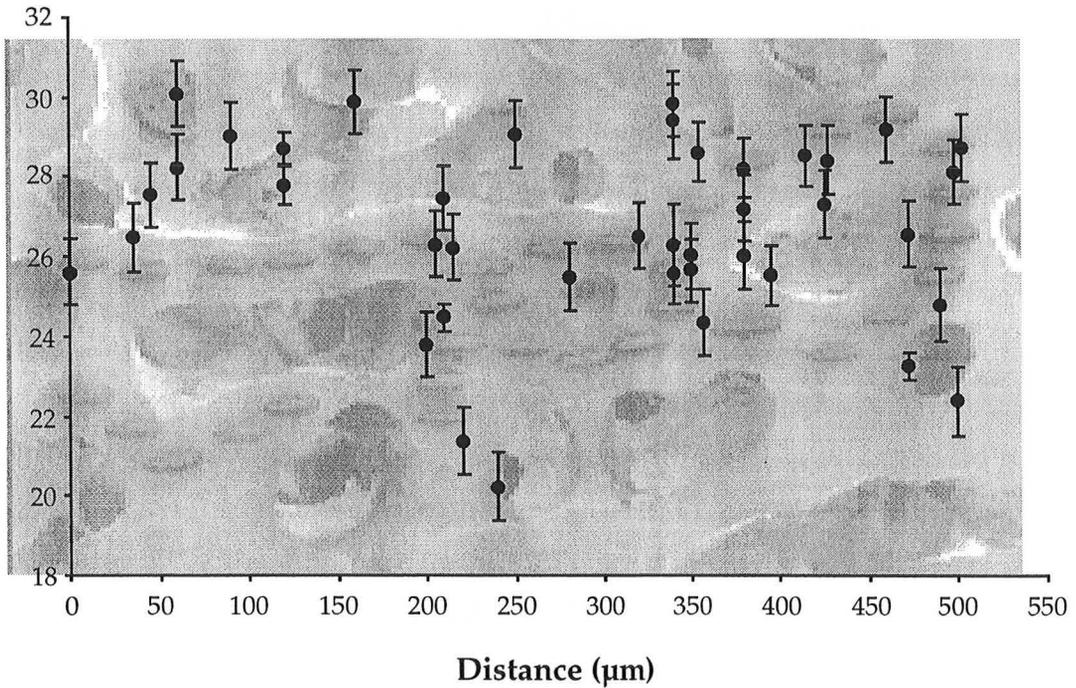


Fig. IV-33 : $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) en fonction de la distance pour les 500 premiers μm . Les points correspondent aux trous de sonde de la photographie (MEB). Les barres d'erreur sont de $\pm 1 \sigma$ et tiennent compte de l'erreur sur la mesure et de celle sur le standard.

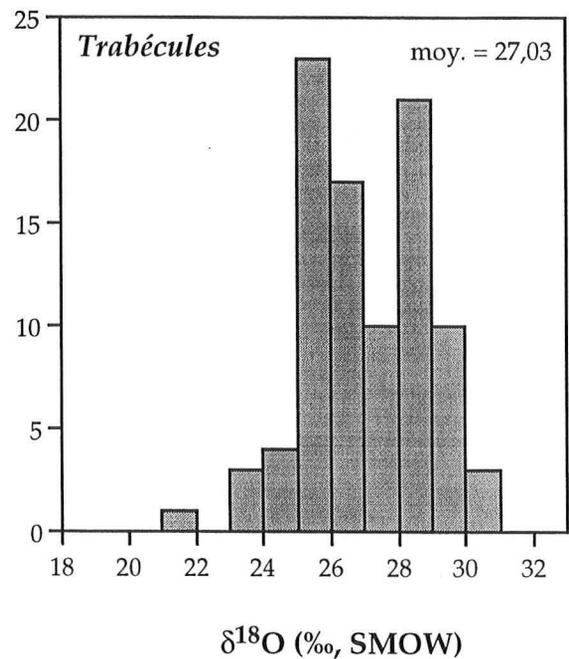
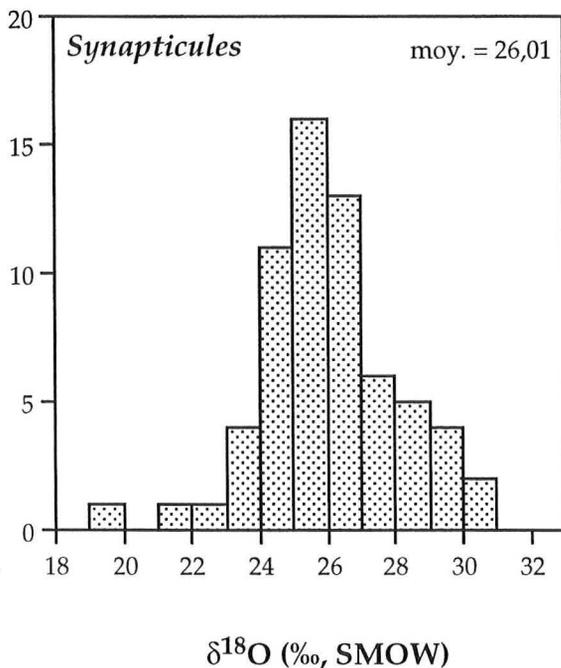


Fig. IV-34 : Histogrammes des $\delta^{18}\text{O}$ mesurés à la sonde ionique en fonction de leur localisation sur des trabécules ou des synapticules.

Comme nous l'avons vu au chapitre II (§ II.1.2), Cohen et al. (2001) ont différencié leurs données Sr/Ca à la sonde ionique selon les éléments de la micro-architecture (centres de calcification et fasciculi). Cette distinction entre aragonite diurne et nocturne n'est cependant pas possible sur notre échantillon. L'épaisseur des trabécules analysées est autour de 50 μm et les centres de calcification ont un diamètre inférieur à 5 μm (figure IV-35) alors que les trous de sonde sont de l'ordre de 15 μm de large et 30 μm de long.

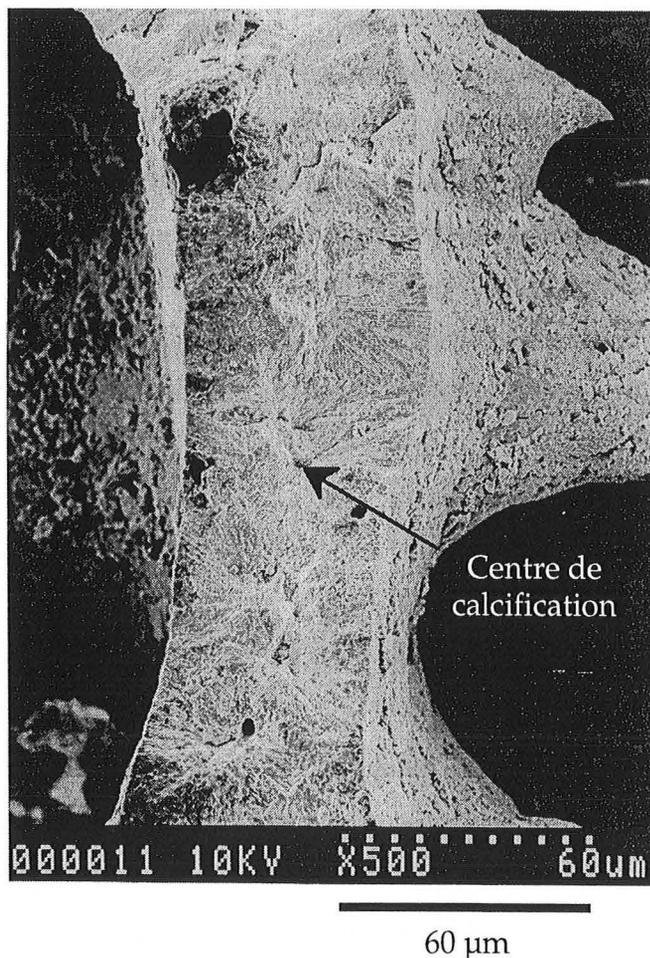


Fig. IV-35 : Photographie MEB des centres de calcification de notre échantillon.

Pour établir au mieux un lien entre les $\delta^{18}\text{O}$ et la micro-architecture, il faudrait mesurer un autre échantillon de corail d'une autre famille comme par exemple celle des Favidées. Ce corail présente les avantages d'avoir des polypes de diamètre plus important (environ 5 mm au lieu de 1 mm pour les *Porites*) et d'avoir une micro-architecture plus simple.

V.5.4. Influence des zooxanthelles

Comme nous l'avons vu précédemment (§ V.4.1), les mesures de $\delta^{18}\text{O}$ de la coquille de *Tridacna* ne montrent pas de variation de même ampleur que celle enregistrée par le corail. Comme les *Tridacna* ont aussi la particularité de posséder des zooxanthelles, l'analyse de cette coquille peut donc fournir un moyen de vérifier qu'un changement dans l'activité des zooxanthelles pourrait être à l'origine des variations de 10 ‰ du $\delta^{18}\text{O}$ du corail.

A priori, il n'existe pas de phénomène d'"effet vital" chez les *Tridacna*. Cette hypothèse semble confirmée par nos données à l'échelle micrométrique. En effet, nous n'observons aucune variation significative du $\delta^{18}\text{O}$ comme nous avons pu le voir chez les coraux. Ceci tendrait à montrer que des changements dans l'activité des zooxanthelles ne serait pas à l'origine des variations observées dans les coraux.

Spero & DeNiro (1987) étaient arrivés à la même conclusion pour des expériences faites sur des foraminifères planctoniques symbiotiques (*Orbulina universa*). Ces foraminifères ont grandi en laboratoire à une même température et sous différentes intensités lumineuses. L'analyse de leur calcite ne montrait aucune variation en $\delta^{18}\text{O}$ et donc l'activité photosynthétique de l'algue symbiotique n'affecte pas le $\delta^{18}\text{O}$ du carbonate précipité.

V.5.5. Changements biologiques

Sur la figure IV-36, les moyennes à $\pm 200 \mu\text{m}$ montrent des cycles nettement identifiables. Ces cycles ont une périodicité de 1000 - 1500 μm . Cette périodicité correspond à environ un mois si on considère une extension annuelle de 15 mm, soit 1250 μm par mois si on suppose un taux de croissance constant. Ces cycles sont peut-être liés à la précipitation des dissépiments selon des cycles mensuels ou des cycles lunaires comme il a été observé chez *Montastraea faveolata* (Winter et al., 2000). Lors du polissage de l'échantillon, les dissépiments sont partis. Il n'est donc pas possible de vérifier si les cycles observés correspondent bien à la mise en place des dissépiments.

$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)

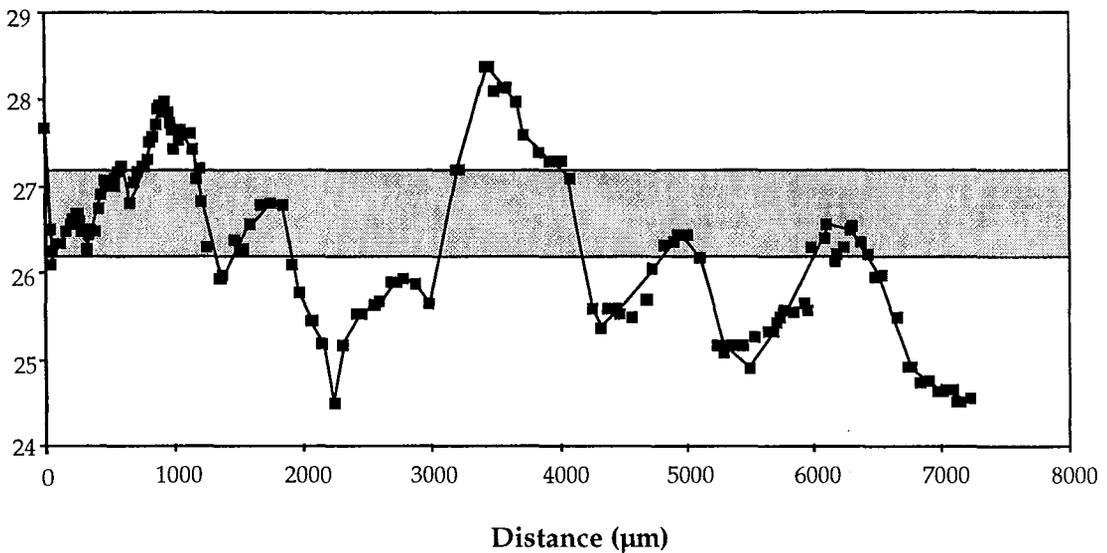


Fig. IV-36 : Moyennes obtenues sur les $\delta^{18}\text{O}$ pour un intervalle de $\pm 200 \mu\text{m}$. Des cycles mensuels sont nettement visibles.

V.5.6. Variations de pH

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, le $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates est sensible à la fois aux variations de température, mais aussi aux variations du pH de la solution à partir de laquelle ils précipitent. La gamme de variation de nos mesures de $\delta^{18}\text{O}$ correspondent ainsi à une variation de pH du pH de l'eau de mer (environ 8,5) jusqu'à des pH très basiques (figure IV-37).

Cette variation de pH pourrait avoir lieu soit dans le coelenteron, soit dans le fluide de calcification. Comme des mesures de pH dans le coelenteron ont donné des valeurs comprises entre 7,5 et 8,5 (Kühl et al., 1995 ; Furla et al., 1998), cette variation de pH serait plutôt au niveau du fluide de calcification. Pour expliquer l'ensemble des données obtenues, il faudrait une gamme de pH de $8,2$ à $13,4 \pm 0,3$ (en utilisant l'équation déterminée par Usdowski & Hoefs, 1993). Cette variation de pH affecte très peu le $\delta^{13}\text{C}$ du squelette corallien car il existe une faible différence entre le $\delta^{13}\text{C}$ de HCO_3^- et celui de CO_3^{2-} (Mook, 1986).

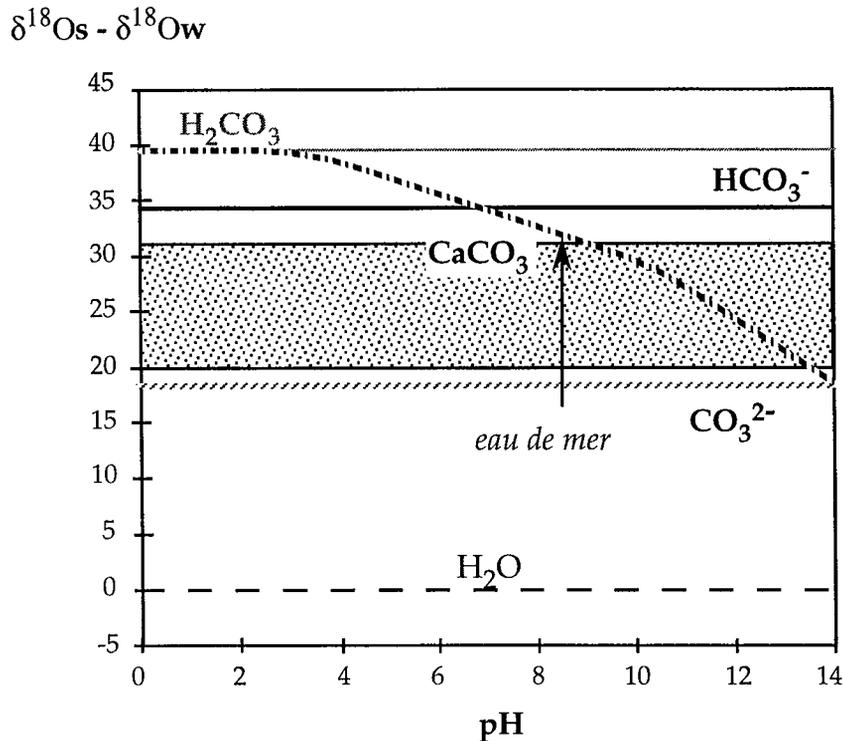


Fig. IV-37 : $\delta^{18}O$ des différentes espèces carbonatées et $\delta^{18}O$ du carbonate précipité en fonction du pH. La gamme de variations de $\delta^{18}O$ mesurées à échelle micrométrique est reportée en grisée. Modifié d'après Usdowski & Hoefs (1993).

Il est possible de vérifier cette hypothèse de variations de pH en se servant des mesures de $\delta^{11}B$. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le $\delta^{11}B$ des carbonates est un indicateur de pH. Le $\delta^{18}O$ du corail semble relié à la micro-architecture (différence entre synapticule et trabécule). C'est pourquoi, dans la figure IV-37 nous avons également fait la distinction entre ces deux parties du squelette corallien. Les variations de $\delta^{11}B$ mesurées à échelle micrométrique indiquent une variation de pH de 8,6 à 9,3, en utilisant l'équation du chapitre II (§ II.2.1.) et le coefficient de fractionnement de Palmer et al. (1987). La précipitation de l'aragonite du corail est alors à l'équilibre isotopique inorganique. Cette variation de pH est largement insuffisante pour expliquer l'ensemble des données. La figure IV-38 montre que, en plus de cette variation de pH, il existe un autre phénomène, matérialisé par une relation linéaire entre $\delta^{18}O$ et $\delta^{11}B$, qui ne fractionne que les isotopes de l'oxygène et qui s'exprimerait plus à pH basique qu'à pH plus acide. Dans l'état actuel, il nous est impossible de déterminer quel est ce processus.

Mais nous pouvons aussi remarquer que les deux droites du graphe $\delta^{18}O - \delta^{11}B$ se recoupent à une valeur d'équilibre isotopique de bore et d'oxygène à un pH proche de celui de l'eau de mer.

$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)

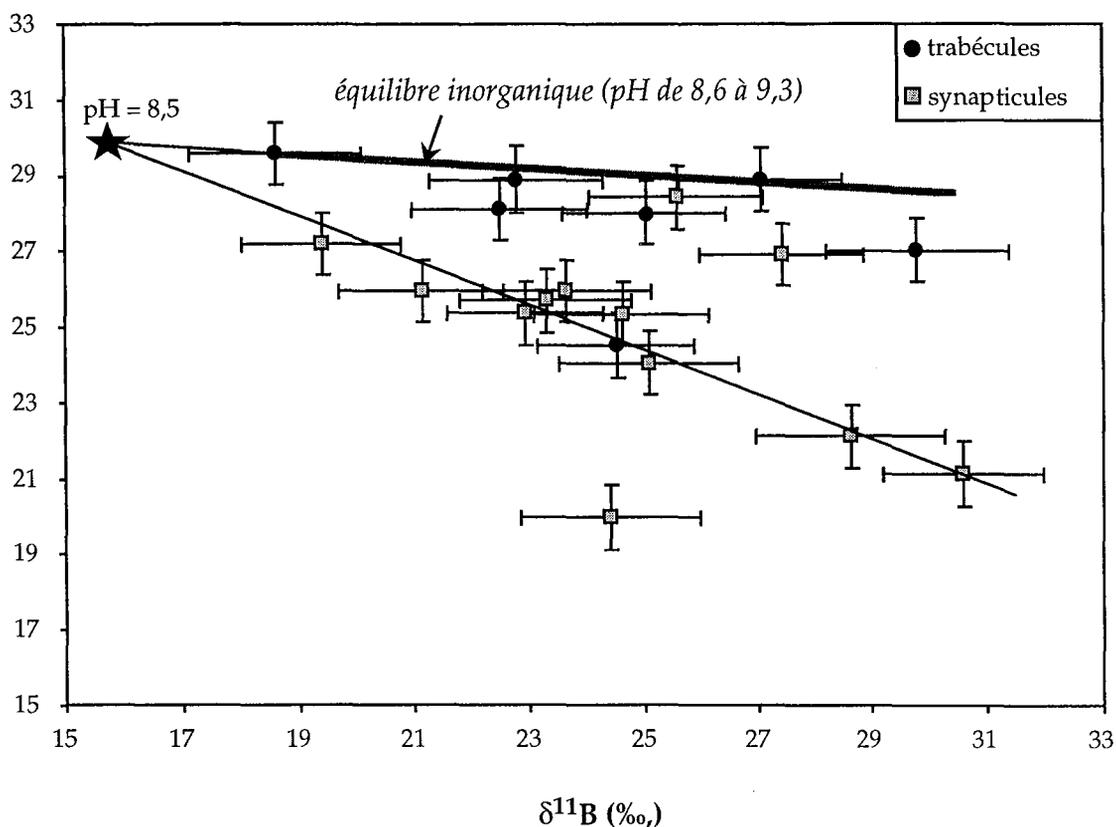


Fig. IV-38 : $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) en fonction de $\delta^{11}\text{B}$ (‰, NBS 951) pour les mesures à l'échelle micrométrique et courbe théorique de la variation de pH entre 8,6 et 9,3 avec le coefficient de fractionnement de Palmer et al. (1987).

V.6. Déséquilibre du $\delta^{13}\text{C}$ du squelette corallien

Le $\delta^{13}\text{C}$ mesuré à l'échelle micrométrique, comme à l'échelle globale, ne présente pas de grande variation mais reste en déséquilibre isotopique avec l'eau de mer environnante. Pour le corail étudié, ce déséquilibre est d'environ 3 à 4‰.

Le carbone provenant directement du milieu environnant n'est pas la source principale de CID (carbone inorganique dissous) pour la calcification du corail, que ce soit sous des conditions de lumière ou d'obscurité (Furla et al., 2000). La source majeure serait soit des ions bicarbonates intracellulaires, soit du CO_2 métabolique (Goreau, 1961 ; Pearse, 1970 ; Erez, 1978). Furla et al. (2000) ont montré que la source principale de CID pour la calcification est le CID métabolique, indépendamment des conditions lumineuses. Le CO_2 métabolique représente ainsi 70 à 75 % du CID total utilisé pour la calcification, le carbone provenant directement de l'eau de mer ne

représentant que 25 à 30 %. Ce mélange de deux sources de carbone pour la calcification a des conséquences sur le $\delta^{13}\text{C}$ du squelette corallien car le CO_2 métabolique a une composition isotopique de carbone relativement appauvrie en ^{13}C (figure IV-39). Le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 métabolique est, par exemple, de -21,9 ‰ chez le foraminifère *Orbulina universa* (foraminifère contenant des algues symbiotiques) (Zeebe et al., 1999).

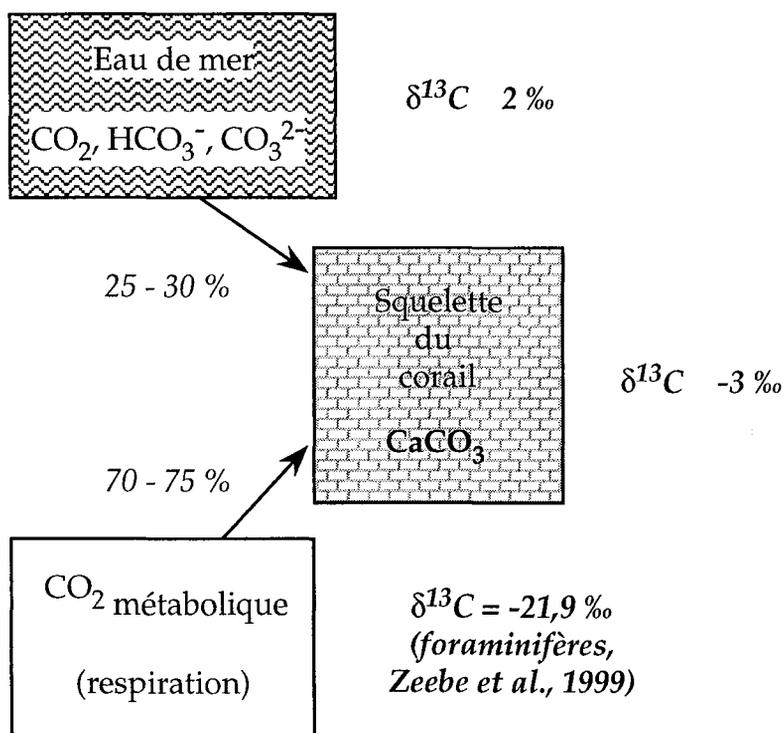


Fig. IV-39 : Sources de carbone pour la calcification des coraux et $\delta^{13}\text{C}$ associés. D'après Zeebe et al. (1999) et Furla et al. (2000).

Ces deux sources différentes de CID n'affectent pas la composition isotopique d'oxygène car H_2O tamponne tout le milieu pour cet élément.

VI. Conclusions

Les mesures à l'échelle de la dizaine de μm des compositions isotopiques de bore et d'oxygène montrent des variations de l'ordre de 10 ‰, soit environ 10 fois plus que celles mesurées à échelle millimétrique. Par contre, les variations de la composition isotopique de carbone sont beaucoup plus limitées et restent dans la gamme des $\delta^{13}\text{C}$ mesurés par voie "classique".

Il semble que le déséquilibre observé entre le $\delta^{13}\text{C}$ de l'aragonite inorganique et celui du squelette corallien soit dû à l'apport majoritaire de CO_2 provenant de la respiration et qui a un $\delta^{13}\text{C}$ inférieur à celui du CID marin.

Les mesures de $\delta^{18}\text{O}$ ne peuvent être expliquées par des variations de paramètres environnementaux tels que la température ou la salinité de l'eau de mer. Elles montrent que l'effet "vital" dérive d'une grande hétérogénéité de la composition isotopique d'oxygène du squelette corallien à l'échelle de quelques dizaines de μm . Cela peut permettre de comprendre le fait que l'effet "vital" n'est pas le même pour des colonies d'une même espèce vivant dans les mêmes conditions environnementales. Les variations de $\delta^{18}\text{O}$ semblent avoir une explication complexe et sont sans doute dues à plusieurs phénomènes : (1) une variation de pH, mais qui serait assez faible (de l'ordre d'une unité pH) selon les mesures de $\delta^{11}\text{B}$; (2) un processus de fractionnement des isotopes de l'oxygène qui s'exprimait plus à pH basique qu'à pH acide, ce processus reste à être déterminé ; (3) des cycles mensuels peut-être liés à des changements biologiques dus à la mise en place des dissépiments ; (4) des parties du squelette corallien qui possèderaient des $\delta^{18}\text{O}$ plus appauvris en ^{18}O que d'autres éléments (synapticules par rapport aux trabécules).

CHAPITRE V

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

V - CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Nous avons développé à la sonde ionique la mesure des compositions isotopiques de carbone et d'oxygène avec des reproductibilités internes sur carbonates de l'ordre 0,2 ‰ et des reproductibilités externes de l'ordre de 0,65 ‰ pour le carbone et inférieure à 0,5 ‰ pour l'oxygène. Ces reproductibilités sont inférieures à celles obtenues par Mahon et al. (1998) qui ont obtenu environ 0,5 ‰ et environ 0,8 ‰ de reproductibilités internes et externes, respectivement, pour l'oxygène sur un standard de calcite. Les trous de sonde sont compris entre 30 et 50 µm de long, 15 à 50 µm de large et moins de 1 µm à 3 µm, selon le nombre d'analyses pratiquées dans le même trou.

Nous avons également mis en évidence qu'il était très important de choisir un standard avec la même matrice. En effet, le fractionnement instrumental de la calcite et de l'aragonite sont relativement différents, bien que leurs compositions chimiques soient les mêmes. La différence de fractionnement est d'environ 3 ‰ pour l'oxygène et de 4,5 ‰ pour le carbone, l'aragonite étant plus fractionnée que la calcite.

Cette précision sur les mesures nous a permis d'envisager une application aux marqueurs paléoenvironnementaux et notamment d'étudier les coraux. Les coraux fournissent un enregistrement des conditions chimiques et physiques de l'eau de mer environnante au moment de la précipitation de leur squelette carbonaté. Ils ont l'avantage de pouvoir proposer une haute résolution pour ces conditions du fait de leur fort taux de croissance (plusieurs mm par an). La plupart des enregistrements paléoclimatiques obtenus à partir des coraux sont issus de mesures de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$. Mais, chez les coraux, ces deux systèmes isotopiques apparaissent en déséquilibre par rapport aux fractionnements isotopiques entre l'aragonite inorganique et l'eau. Cet écart systématique est appelé effet "vital". Deux principaux mécanismes sont actuellement proposés pour expliquer cet effet "vital" : une variation de pH dans le fluide de calcification (Adkins, 2000) ou un effet cinétique lors de la précipitation de l'aragonite du squelette (McConnaughey, 1989b). Le $\delta^{13}\text{C}$ serait affecté également par cet effet cinétique et par une contribution de CO_2 métabolique venant de la respiration du corail qui est appauvri en ^{13}C .

Les mesures de $\delta^{18}\text{O}$ dans les coraux à échelle micrométrique ont montré des variations de l'ordre de 10 ‰, soit 10 fois supérieures à celles enregistrées par méthode "classique" (attaque acide et spectromètre de masse) à échelle millimétrique. Les valeurs supérieures de $\delta^{18}\text{O}$ sont à l'équilibre isotopique inorganique de l'aragonite pour des températures comprises entre 20,8 et 25,5 °C. Les valeurs les plus basses sont très appauvries en ^{18}O par rapport à l'équilibre isotopique inorganique et sont proches de la composition théorique du CO_3^{2-} (18,4 ‰) présent dans le fluide de calcification. Les $\delta^{18}\text{O}$ se distribuent de part et d'autre de la gamme des $\delta^{18}\text{O}$ obtenus par méthode "classique" (de 26,16 à 27,18 ‰) et la moyenne (26,37 ‰) des mesures faites par sonde ionique (201 analyses) est dans cette gamme. Les mesures de composition isotopique de bore montrent elles aussi une grande variation de 18,61 ‰ à 30,59 ‰. La moyenne des $\delta^{11}\text{B}$ est de 24,42 ‰ ce qui est dans la gamme des coraux modernes (de 23,3 ‰ à 25,5 ‰, Gaillardet & Allègre, 1995). Les mesures de $\delta^{13}\text{C}$ ne montrent aucune variation de cette ampleur et sont toutes comprises dans la gamme des mesures à échelle millimétrique.

Ces résultats pour les compositions isotopiques de bore, carbone et d'oxygène à l'échelle micrométrique ont plusieurs implications :

- l'effet vital ne résulte pas d'un écart constant de $\delta^{18}\text{O}$ avec l'équilibre inorganique dans la biominéralisation. Au contraire, il résulte d'une large dispersion des compositions isotopiques.

- le découplage entre $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ implique que le mécanisme de contrôle de ces compositions isotopiques n'est pas lié à l'effet cinétique d'équilibration entre CO_2 et HCO_3^- (McConnaughey, 1989b).

- le déséquilibre des mesures de $\delta^{13}\text{C}$ reflètent sans doute le mélange des deux sources dont provient le CID (Carbone Inorganique Dissous). En effet, la source principale de CID est le CO_2 métabolique issu de la respiration du corail (70-75 % du CID - Furla et al., 2000). Ce CO_2 a un $\delta^{13}\text{C}$ très appauvri en ^{13}C (par exemple, -21,9 ‰ pour les foraminifères - Zeebe et al., 1999) par rapport au CID venant de l'eau de mer directement ($\delta^{13}\text{C} \approx 1$ ‰). Ceci n'affecte pas les mesures de $\delta^{18}\text{O}$ car l'eau tamponne tout le milieu pour l'oxygène.

- des variations mensuelles de l'ordre de 4 ‰ sont présentes au niveau du corail et pourraient être liées à la mise en place des disséminations.

- des variations de pH ne peuvent pas non plus expliquer à elles seules la gamme de variation de $\delta^{18}\text{O}$. En effet, les mesures de bore impliquent une variation de pH de l'ordre d'une unité pH (de 8,6 à 9,3).

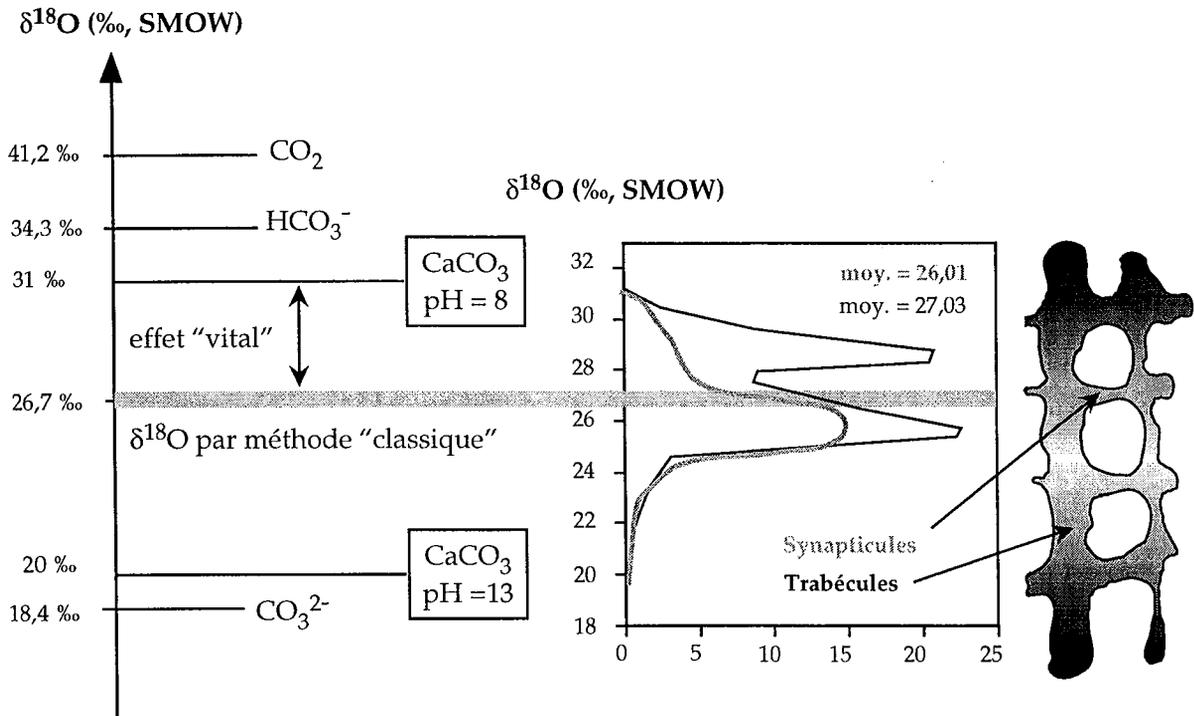


Fig. V-1 : Schéma global des principaux résultats de cette étude pour les compositions isotopiques d'oxygène du squelette corallien. Les différentes valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des principales espèces mises en jeu sont notées (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} et CaCO_3). Sont également représentées la gamme de $\delta^{18}\text{O}$ mesurée par méthode "classique", ainsi que la gamme de $\delta^{18}\text{O}$ mesurés par sonde ionique. Ces $\delta^{18}\text{O}$ ont été séparés en fonction de leur localisation au niveau de la micro-architecture du corail (trabécule et synapticule).

- les variations du $\delta^{18}\text{O}$ à échelle micrométrique sont donc le résultat de plusieurs processus : (1) des variations de pH de l'ordre de 1 unité, qui ont été mises en évidence par les mesures de $\delta^{11}\text{B}$; (2) un processus qui fractionnerait les isotopes de l'oxygène et qui s'exprimerait plus à pH basique qu'à pH acide. Ce processus fractionne de telle façon que les $\delta^{18}\text{O}$ du squelette corallien atteignent les valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ des ions CO_3^{2-} . Dans l'état actuel, nous ne sommes pas en mesure de déterminer la nature de ce processus. Il est possible d'imaginer, par exemple, une cristallisation ultra-lente de l'aragonite qui privilégierait une calcification à partir des ions CO_3^{2-} au lieu des ions HCO_3^- , majoritaires aux pH considérés, les ions CO_3^{2-} ayant un $\delta^{18}\text{O}$ inférieur à celui de HCO_3^- (18,4 ‰ et 34,3 ‰ respectivement- Usdowski et al., 1991). Cette hypothèse reste à vérifier par des expériences de croissance cristalline. (3) Des changements biologiques liés à la mise en place des dissélements ; (4) des hétérogénéités des $\delta^{18}\text{O}$ au niveau des différentes parties du squelette avec

notamment les synapticules qui auraient un $\delta^{18}\text{O}$ plus appauvri que les trabécules (figure V-1).

Beaucoup reste à faire sur les coraux pour comprendre la logique de l'effet "vital". Nous avons vu que l'effet "vital" reflète une grande hétérogénéité de la composition isotopique d'oxygène du squelette corallien. La compréhension des mécanismes de contrôle de l'effet vital est importante car se pose le problème de la stabilité de l'effet vital et donc de la signification des mesures à l'échelle millimétrique en terme de paléothermomètre par exemple à l'échelle saisonnière. De ce point de vue, le couplage des données isotopiques avec d'autres traceurs tels que les rapports élémentaires Sr/Ca (étude du fractionnement cinétique) et Mg/Ca pourrait permettre cette meilleure compréhension.

Il serait intéressant, au vu des résultats de Cohen et al. (2001), d'examiner les variations quotidiennes sur des échantillons qui s'y prêtent mieux que celui sur lequel nous avons travaillé.

Il faudrait également compléter l'enregistrement à l'échelle micrométrique des compositions isotopiques de carbone, de bore et d'oxygène afin de couvrir au moins une année de croissance.

Une étude plus approfondie du point de vue physiologique pourrait permettre de mieux comprendre les processus liés à la calcification et ainsi de déterminer le mécanisme responsable du fractionnement des isotopes de l'oxygène à pH plus basique.

Il serait également utile de faire des mesures de $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sur d'autres familles de coraux, comme celle des Favidées qui est sans doute plus propice pour noter des liens entre les compositions isotopiques du squelette et la micro-architecture. En effet, les coraux du genre *Porites* ont une micro-architecture assez complexe et donc ne se prêtent pas aisément à ce genre d'étude. Enfin, une croissance en laboratoire de coraux en conditions contrôlées pourrait également permettre de mieux contraindre les différents processus responsables de l'hétérogénéité des $\delta^{18}\text{O}$ du squelette des coraux.

Il serait également intéressant de procéder à des expériences de cristallisation d'aragonite ou de calcite en laboratoire afin d'étudier la cristallisation ultra-lente pour voir si ce mécanisme est possible pour expliquer certaines de nos données de $\delta^{18}\text{O}$.

Grâce aux développements des mesures de compositions isotopiques de carbone et d'oxygène à la sonde ionique, il est également possible d'envisager des études d'autres marqueurs paléoenvironnementaux tels que les foraminifères, les sclérosponges ou les pollens.

Les foraminifères sont, comme les coraux, des marqueurs des conditions paléoclimatiques très utilisés. Ils précipitent des tests de calcite ou d'aragonite en léger déséquilibre isotopique (carbone, oxygène et bore) avec l'eau de mer environnante (Erez, 1978 ; Curry & Matthews, 1981 ; Sanyal et al., 1996). Plusieurs études seraient possibles grâce à la sonde ionique : l'origine de l'effet "vital" chez les foraminifères, des mesures de la croûte gamétogénique et ainsi vérifier le biais qu'elle peut entraîner sur les mesures, des mesures de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ pour les différentes chambres des tests de foraminifères pour quantifier les changements isotopiques liés à la croissance.

Certaines éponges ont un squelette carbonaté (seulement 16 espèces sont connues). Elles sont appelées sclérosponges ou éponges corallines. Ces sclérosponges sont depuis peu étudiées en paléoclimatologie (Druffel & Benavides, 1986 ; Swart et al., 1998) du fait de leur potentiel à compléter les données obtenues grâce aux coraux. car elles ont l'avantage de précipiter leur squelette en équilibre isotopique de carbone et d'oxygène avec l'eau de mer environnante (Böhm et al., 2000). Mais du fait de leur taux de croissance très faible (0,1 à 0,4 mm/an), les échantillons étudiés actuellement représentent plusieurs années (de 2 à 4 ans). Il serait donc intéressant d'analyser des échantillons de sclérosponges par sonde ionique afin de mieux déterminer les limites possibles de leurs enregistrements paléoclimatiques.

La composition isotopique en carbone des plantes dépend du cycle photosynthétique (C3 ou C4) utilisé. Au niveau de ces plantes, il serait intéressant de mesurer des grains de pollen par sonde ionique. En effet, il serait possible d'analyser un seul grain de pollen et non des assemblages comme il est pratiqué actuellement. La sporopollénine (constituant du pollen et des spores) a l'avantage d'être une matière organique qui se conserve très bien et qui de plus garde la signature isotopique des plantes C3 et C4.

Il existe donc de nombreuses applications en paléoclimatologie pour les mesures de compositions isotopiques de bore, de carbone et d'oxygène par sonde

ionique. Une des limitations possible est la précision sur les mesures ($\pm 0,9 \text{ ‰}$ pour le bore, $\pm 0,65 \text{ ‰}$ pour le carbone et $\pm 0,4 \text{ ‰}$ pour l'oxygène). Elle peut sans doute être améliorée pour le bore et le carbone, mais est certainement proche de sa limite pour l'oxygène (ceci est dû à la reproductibilité à échelle micrométrique des standards).

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abe O., Matsumoto E. & Isdale P. (1998). Paleo-SST reconstruction during the last two centuries by Ishigaky coral, Japan. In : *Coral Climatology by Annual Bands*. (ed. E. Matsumoto). Japan Marine Science Foundation, Tokyo. p. 8-14.
- Adkins J. F. (2000). Stable isotope patterns in deep-sea corals and past deep water variability. *Proceedings of the 2000 AGU Fall Meeting*, San Francisco. p. F605.
- Aharon P. (1983). 140,00-yr isotope climatic record from raised coral reefs in New Guinea. *Nature*. Vol. **304**, p 720-723.
- Aharon P., Chappell J. & Compston W. (1980). Stable isotope and sea level data from New Guinea supports Antarctic ice-surge theory of ice ages. *Nature*. Vol. **283**, p. 337-379.
- Alibert C. & McCulloch M. T. (1997). Strontium/calcium ratios in modern Porites corals from the Great Barrier Reef as a proxy for sea surface temperature : Calibration of the thermometer and monitoring of ENSO. *Paleoceanography*. Vol. **12**, p. 345-363.
- Allison N., Tudhope A. W. & Fallick A. E. (1996). Factors influencing the stable carbon and oxygen isotopic composition of Porites lutea coral skeletons from Phuket, South Thailand. *Coral Reefs*. Vol. **15**, p. 43-57.
- Angerosa F., Breas O., Contento S., Guillou C., Reniero F. & Sada E. (1999). Application of the stable isotope ratio analysis to the characterisation of the geographical origin of olive oils. *Journal of Agricol Food Chemistry*. Vol. **47**, p. 1013-1017.
- Barnes D. J. & Chalker B. E. (1990). Calcification and photosynthesis in reef-building corals and algae. In : *Ecosystems of the World : 25 - Coral Reefs* (ed. Z. Dubinski). Elsevier, Amsterdam. p. 109-131.
- Barnes D. J. & Lough J. M. (1996). Coral skeletons: Storage and recovery of environmental information. *Global Change Biology*. Vol. **2**, p. 569-582.
- Barnola J. M., Raynaud D., Korotkevitch Y. S. & Lorius C. (1987). Vostok ice core provides 160,000-year record of atmospheric CO₂. *Nature*. Vol. **329**, p. 408-414.

- Bemis B. E., Spero H. J., Bijma J. & Lea D. W. (1998). Reevaluation of the oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera : Experimental results and revised paleotemperature equations. *Paleoceanography*. Vol. **13**, p. 150-160.
- Bemis B. E., Spero H. J., Lea D. W. & Bijma J. (2000). Temperature influence on the carbon isotopic composition of *Globigerina bulloides* and *Orbulina universa* (planktonic foraminifera). *Marine Micropaleontology*. Vol. **38**, p. 213-228.
- Bignot G. (1976). L'observation des tissus organiques minéralisés au MEB. 3 - Les squelettes des madréporaires vivants et fossiles. *Travaux du Laboratoire de Micropaléontologie de l'Université Pierre et Marie Curie*. Vol. **6**, p. 187-229.
- Böhm F., Joachimski M. M., Dullo W.-C., Eisenhauer A., Lehnert, H., Retner J. & Wörheide G. (2000). Oxygen isotope fractionation in marine aragonite of coralline sponges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **64**, p. 1695-1703.
- Boiseau M. & Juillet-Leclerc A. (1997). H₂O₂ treatment of recent coral aragonite : oxygen and carbon isotopic implications. *Chemical Geology*. Vol. **143**, p. 171-180.
- Boiseau M., Ghil M. & Juillet-Leclerc A. (1999). Climatic trends and interdecadal variability from South-Central Pacific coral records. *Geophysical Research Letters*. Vol. **26**, p. 2881-2884.
- Boiseau M., Cornu H., Turpin L. & Juillet-Leclerc A. (1997). Mesures conjointes des rapports Sr/Ca et $\delta^{18}\text{O}$ effectuées sur *Acropora nobilis* et *Porites lutea* : le paléothermomètre Sr/Ca est-il toujours fiable ? *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*. Vol. **325**, p. 747-752.
- Boyle E. A. & Keigwin L. D. (1985/86). Comparison of Atlantic and Pacific paleochemical records for the last 215,000 years: Changes in deep ocean circulation and chemical inventories. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. **76**, p. 135-150.
- Brassel S. C., Eglinton G., Marlowe I. T., Pflaumann U. & Sarnthein M. (1986). Molecular stratigraphy : A new tool for climatic assessment. *Nature*. Vol. **320**, p. 129-133.
- Broccoli A. J. & Mannabe S. (1987). The influence of continental ice, atmospheric CO₂, and land albedo on the climate of the Last Glacial Maximum. *Climate Dynamics*. Vol. **1**, p. 87-99.
- Broecker W. S. (1997). Mountain glaciers : Records of atmospheric water vapor content ? *Global Biogeochemical Cycles*. Vol. **11**, p. 589-597.
- Broecker W. S. & Denton G. H. (1989). The role of ocean-atmosphere reorganizations in glacial cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **53**, p. 2465-2501.

- Broecker W. S. & Denton G. H. (1990). What drives glacial cycles ? *Scientific American*. p. 49-56.
- Bryan W. H. & Hill D. (1941). Spherulitic crystallization as a mechanism of skeletal growth in the hexacorals. *Proceedings of the Royal Society of Queensland*. Vol. 52, p. 78-91.
- Buddemeier R. W. & Gattuso J.-P. (2000). Mauvais air pour les récifs coralliens. *La Recherche*. Vol. 334. p. 52-56.
- Buddemeier R. W. & McKinzie III R. A. (1976). Coral growth. *Oceanography and Marine Biology Annual Review*. Vol. 14, p. 183-225.
- Burton W. K., Cabrera N. & Franck F. C. (1951). The growth of crystals and equilibrium structure of their surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society London Series A*. Vol. 243, p. 299-360.
- Cabioch G. (1988). Récifs frangeants de Nouvelle-Calédonie (Pacifique Sud-Ouest) : structure interne et influence de l'eustatisme et de la néotectonique. Université de Provence. 291 pp.
- Cardinal D. (1996). Reconstitutions des paléoenvironnements océaniques par l'analyse des éléments en trace (Cd, U, Sr) dans les carbonates de coraux et de foraminifères planctoniques. *Spécialité : Géochimie, Géosciences de l'Environnement*. Université de Droit d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille. 203 pp.
- Carriquiry J. D., Risk M. J. & Schwarcz H. P. (1994). Stable isotope geochemistry of corals from Costa Rica as proxy indicator of the El Niño/Southern Oscillation (ENSO). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 58, p. 335-351.
- Castaing R., Bizouard H., Clochiatti R. & Havette A. (1978). Quelques applications de la microsonde ionique et de l'analyseur ionique en minéralogie. *Bulletin Mineralogique*. Vol. 101, p. 245-262.
- Castellaro C. (1999). Reconstitutions paléoclimatiques et paléoenvironnementales à l'Holocène et au Pléistocène terminal en Nouvelle-Calédonie et aux Seychelles (région indo-pacifique): l'enregistrement par les coraux. *Spécialité : Sédimentologie et Géochimie des Carbonates*. Université de Provence (Aix-Marseille I). 210 pp.
- Chakraborty S. & Ramesh R. (1993). Monsoon-induced sea surface temperature changes recorded in Indian corals. *Terra Nova*. Vol. 5, p. 545-551.

- Chaussidon M. (1988). Géochimie du soufre dans le manteau et la croûte océanique : apports de l'analyse isotopique *in situ* par sonde ionique. *Spécialité : Géosciences et Matières Premières*. Institut National Polytechnique de Lorraine. 146 pp.
- Chaussidon M. & Albarède F. (1992). Secular boron isotope variations in the continental crust : An ion microprobe study. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. **108**. p. 229-241.
- Chaussidon M. & Jambon A. (1994). Boron content and isotopic composition of oceanic basalts : Geochemical and cosmochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. **121**. p. 277-291.
- Chaussidon M., Albarède F. & Sheppard M. F. (1987). Sulphur isotope heterogeneity in the mantle from ion microprobe measurements of sulphide inclusions in diamonds. *Nature*. Vol. **330**, p. 242-244.
- Chaussidon M., Robert F., Mangin D., Hanon P. & Rose E. F. (1997). Analytical procedures for the measurement of boron isotope compositions by ion microprobe in meteorites and mantle rocks. *Geostandards Newsletter*. Vol. **21**. p. 7-17.
- Chevalier J.-P. (1987). Ordre des Scléroractiniaux. In : *Traité de Zoologie. Anatomie, Systématique, Biologie. Cnidaires, Anthozoaires*. (ed. P.-P. Grassé). Masson, Paris. p. 403-764.
- CLIMAP Project Members (1976). The surface of the ice-age earth. *Science*. Vol. **191**. p. 1131-1137.
- CLIMAP Project Members (1981). Seasonal reconstruction of the Earth's surface at the Last Glacial Maximum. *Geological Society of American Map and Chart Series*. **MC-36**.
- Cohen A. L., Layne G. D., Hart S. R. & Lobel P. S. (2001). Kinetic control of skeletal Sr/Ca in a symbiotic coral: Implications for the paleotemperature proxy. *Paleoceanography*. Vol. **16**, p. 20-26.
- Cole J. E., Fairbanks R. G. & Shen G. T. (1993). Recent variability in the Southern Oscillation: Isotopic results from a Tarawa Atoll coral. *Science*. Vol. **260**, p. 1790-1793.
- Cornu H. (1995). Enregistrements de traceurs dans les squelettes de coraux récents en relation avec l'environnement (Mayotte, canal de Mozambique). Applications paléoclimatiques. *Spécialité : Océanographie*. Université de Paris IV. 330 pp.

- Craig H. (1965). The measurement of oxygen isotope paleotemperature. In : *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures* (ed. Tongiorgi E.). Pisa, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio de Geologia Nucleare. p. 161-182.
- Craig H. & Gordon L. I. (1965). Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In : *Consiglio Nazionale delle Ricerche* (ed. Laboratorio di Geologica Nucleare, Pisa. p. 9-130.
- Cummings C. E. & McCarty H. B. (1982). Stable carbon isotope ratios in *Astrangia danae* : Evidence for algal modification of carbon pools used in calcification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **46**, p. 1125-1129.
- Curry W. B. & Matthews R. K. (1981). Paleo-oceanographic utility of oxygen isotopic measurements on planktonic foraminifera: Indian Ocean core-top evidence. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. Vol. **33**, p. 173-191.
- Deloule E. & Robert F. (1995). Interstellar water in meteorites ? *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **59**, p. 4695-4706.
- De Villiers S., Shen G. T. & Nelson B. K. (1994). The Sr/Ca-temperature relationship in coralline aragonite : Influence of variability in $(\text{Sr}/\text{Ca})_{\text{seawater}}$ and skeletal growth parameters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **58**, p. 197-208.
- Druffel E. M. & Benavides L. M. (1986). Input of excess CO_2 to the surface ocean based on $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in a banded Jamaican sclerosponges. *Nature*. Vol. **321**, p. 58-61.
- Dunbar R. B. & Wellington G. M. (1981). Stable isotopes in a branching coral monitor seasonal temperature variation. *Nature*. Vol. **293**, p. 453-455.
- Dunbar R. B., Wellington G. M., Colgan M. W. & Glynn P. W. (1994). Eastern Pacific sea surface temperature since 1600 A.D.: The $\delta^{18}\text{O}$ record of climate variability in Galapagos corals. *Paleoceanography*. Vol. **9**, p. 291-315.
- Edmondson C. H. (1928). *Bulletin of Bernice P. Bishop Museum*. Vol. **45**, 64 pp.
- Emiliani C. (1955). Pleistocene temperatures. *Journal of Geology*. Vol. **63**. p. 538-578.
- Epstein S., Buchsbaum H. A., Lowenstan H. A. & Urey H. C. (1951). Carbonate-water isotopic temperature scale. *Journal of Geology*. Vol. **62**, p. 417-426.
- Epstein S., Buchsbaum H. A., Lowenstan H. A. & Urey H. C. (1953). Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Bulletin of Geological Society of America*. Vol. **64**, p. 1315-1326.

- Erez J. (1978). Vital effect on the stable isotope composition seen in foraminifera and coral skeletons. *Nature*. Vol. **273**, p. 199-202.
- Erez J. & Luz B. (1983). Experimental paleotemperature equation for planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **47**, p. 1025-1031.
- Fahey A. J., Goswami J. N., McKeegan K. D. & Zinner E. (1987). ^{26}Al , ^{244}Pu , ^{50}Ti , REE, and trace element abundances in hibonite grains from CM and CV meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **51**, p. 329-350.
- Fairbanks R. G. & Dodge R. E. (1979). Annual periodicity of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in the coral *Montastrea annularis*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **43**, p. 1009-1020.
- Fallon S. J., McCulloch M. T., van Woerik R. & Sinclair D. J. (1999). Corals at their latitudinal limits: laser ablation trace element systematics in *Porites* from Shirigai Bay, Japan. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. **172**, p. 221-238.
- Friedman I. & O'Neil J. R. (1977). Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. *Data of Geochemistry, 6th edition*, Geological Survey Professional Paper 440-KK, 61pp.
- Furla P., Bénazet-Tambutté S., Jaubert J. & Allemand D. (1998). Functional polarity of the tentacle of the sea anemone *Anemonia viridis* : Role in inorganic carbon acquisition. *American Journal of Physiology*. Vol. **274**, p. R303-R310.
- Furla P., Galgani I., Durand I. & Allemand D. (2000). Sources and mechanisms of inorganic carbon transport for coral calcification and photosynthesis. *The Journal of Experimental Biology*. Vol. **203**, p. 3445-3457.
- Gagan M. K., Chivas A. R. & Isdale P. J. (1994). High-resolution isotopic records from corals using ocean temperature and mass-spawning chronometers. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. **121**, p. 549-558.
- Gagan M. K., Chivas A. R. & Isdale P. J. (1996). Timing coral-based climatic histories using ^{13}C enrichments driven by synchronized spawning. *Geology*. Vol. **24**, p. 1009-1012.
- Gagan M. K., Ayliffe L. K., David H., Cali J. A., Mortimer G. E., Chappell J., McCulloch M. T. & Head M. J. (1998). Temperature and surface-ocean water balance of the Mid-Holocene tropical western Pacific. *Science*. Vol. **279**, p. 1014-1018.
- Gaillardet J. & Allègre C. J. (1995). Boron isotopic compositions of corals : Seawater or diagenesis record ? *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. **136**, p. 665-676.

- Gattuso J.-P., Frankignoulle M., Bourge I., Romaine S. & Buddemeier R. W. (1998). Effect of calcium carbonate saturation of seawater on coral calcification. *Global and Planetary Change*. Vol. **18**, p. 37-46.
- Genthon C., Barnola J. M., Raynaud D., Lorius C., Jouzel J., Barkov N. I., Korotkevich Y. S. & Kotlyakov V. M. (1987). Vostok ice core : climatic response to CO₂ and orbital forcing changes over the last climatic cycle. *Nature*. Vol. **329**. p. 414-418.
- Goreau T. F. (1961). On the relation of calcification to primary production in reef-building organisms. In : *The Biology of Hydra and some other Coelenterates* (eds H. H. Lenhoff & W. F. Loomis). University of Miami Press, Miami. p. 269-285.
- Goreau T. F., Goreau N. & Goreau T. J. (1979). Coraux et récifs coralliens. *Pour la Science*. Vol. **24**, p. 77-88.
- Goreau T. J. (1977). Seasonal variations of trace metals and stable isotopes in coral skeleton : Physiological and environmental controls. *Proceedings of the Third International Coral Reef Symposium*. Miami. p. 425-430.
- Gregor R. B., Pintigore Jr N. E. & Lytle F. W. (1997). Strontianite in coral skeletal aragonite. *Science*. Vol. **275**, p. 1452-1454.
- Grossman E. L. (1984). Carbon isotopic fractionation in live benthic foraminifera : Comparison with inorganic precipitates studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **48**, p. 1505-1512.
- Grossman E. L. & Ku T.-H. (1986). Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: Temperature effects. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*. Vol. **59**, p. 59-74.
- Giuliani G., Chaussidon M., Schubnel H.-J., Piat D. H., Rollion-Bard C., France-Lanord C., Giard D., de Narvaez D. & Rondeau B. (2000). Oxygen isotopes and emerald trade routes since Antiquity. *Science*. Vol. **287**, p. 631-633.
- Gvirtzman G. & Friedman G. M. (1977). Sequence of progressive diagenesis in coral reefs. In : *Reefs and Related Carbonates : Ecology and Sedimentology Studies in Geology*. Vol. **4**, p. 357-380.
- Harte B. & Otter M. (1992). Carbon isotopes measurements on diamonds. *Chemical Geology*. Vol. **101**, p. 177-183.
- Hays J. D., Imbrie J. & Shackleton N. J. (1976). Variations in the Earth orbit : Pacemaker of the ice ages. *Science*. Vol. **194**. p. 1121-1132.

- Heikoop J. M., Dunn J. J., Risk M. J., Schwarcz H. P., McConnaughey T. A. & Sandeman I. A. (2000). Separation of kinetic and metabolic effects in carbon-13 records preserved in reef coral skeletons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 64, p. 975-987.
- Heiss G. A., Dullo W.-C., Joachimski M. M., Reijmer J. J. G. & Schuhmacher H. (1999). Increased seasonality in the Gulf of Aqaba, Red Sea, recorded in the oxygen isotope record of a *Porites lutea* coral. *Senckenbergiana maritima*. Vol. 30. p. 17-26.
- Hemming N. G. & Hanson G. N. (1992). Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 56, p. 537-543.
- Hemming N. G., Guilderson T. P. & Fairbanks R. G. (1998). Seasonal variations in the boron isotopic composition of coral : A productivity signal ? *Global Biogeochemical Cycles*. Vol. 12, p. 581-586.
- Hershey J. P., Fernandez M., Milne P. J. & Millero F. J. (1986). The ionization of boric acid in NaCl, Na - Ca - Cl, Na - Mg - Cl solutions at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 50, p. 143-148.
- Hillaire-Marcel G. (1986). Isotopes and food. In : *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Vol. 2 : *The Terrestrial Environment* (ed. P. Fritz & J. C. Fontes). Elsevier, Amsterdam. p. 507-547.
- Hinton R. W. (1990). Ion microprobe trace-element analysis of silicates: Measurements of multi-element glasses. *Chemical Geology*. Vol. 83, p. 11-25.
- Hinton R. W. (1995). Ion microprobe analysis in geology. In : *Microprobe Techniques in the Earth Sciences* (ed. P. J. Potts, J. F. W. Bowles, S. J. B. Reed and M. R. Cave). Chapman & Hall, London. p. 235-285.
- Hutson W. H. (1977). Transfer functions under no-analog conditions : Experiments with Indian Ocean planktonic foraminifera. *Quaternary Research*. Vol. 8. p. 355-367.
- Imbrie J. (1985). A theoretical framework for the Pleistocene ice ages. *Journal of Geological Society (London)*. Vol. 142. p. 417-432.
- Imbrie J. & Kipp N. G. (1971). A new micropaleontological method for quantitative paleoclimatology : Application to a Late Pleistocene Caribbean core. In : *The Late Cenozoic Glacial Ages* (ed. Turekian K.). Yale University Press, New Haven. p. 71-181.

- Imbrie J., Hays J. D., Martinson D., McIntyre A., Mix A., Morley J., Pisias N., Prell W. & Shackleton N. J. (1984). The orbital theory of Pleistocene climate : Support from a revised chronology of the marine $\delta^{18}\text{O}$ record. In : *Milankovitch and Climate, Part I* (ed. Berger A. L. et al.). D. Reidel, Dordrecht. p. 269-305.
- Jokiel P. L., Coles S. L., Guinther E. B., Key G. S., Smith S. V. & Townsley S. J. (1974). *Final Report*, E. P. A. Project N° 18050 DDN.
- Johnston I. S. (1980). The ultrastructure of skeletogenesis in hermatypic corals. *International Review of Cytology*. Vol. **67**, p. 171-214.
- Jouzel J., Lorius C., Petit J. R., Genthon C., Barkov N. I., Kotlyakov V. M. & Petrov V. M. (1987). Vostok ice core : a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years). *Nature*. Vol. **329**. p. 403-408.
- Jouzel J., Barkov N. I., Barnola J. M., Bender M., Chappellaz J., Genthon C., Kotlyakov V. M., Lipenkov V., Lotius C., Petit J. R., Raynaud D., Raisbeck G., Ritz C., Sowers T., Stievenard M., Yiou F. & Yiou P. (1993). Extending the Vostok ice-core record of paleoclimate to the penultimate glacial period. *Nature*. Vol. **364**, p. 407-412.
- Kakihana H., Kotaka M., Satoh S., Nomura M. & Okamoto M. (1977). Fundamental studies of the ion-exchange separation of boron isotopes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. Vol. **50**, p. 158-163.
- Kim S.-T. & O'Neil J. R. (1997). Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **61**, p. 3461-3475.
- Klein R., Tudhope A. W., Chilcott C. P., Pätzold J., Abdulkarim Z., Fine M., Fallick A. E. & Loya Y. (1997). Evaluating southern Red Sea corals as a proxy record for the Asian monsoon. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. **148**, p. 381-394.
- Knutson D. W., Buddemeier R. W. & Smith R. V. (1972). Coral chronometers : Seasonal growth bands in reef corals. *Science*. Vol. **177**, p. 270-272.
- Kühl M., Cohen Y., Dalsgaard T., Jorgensen B. B. & Revsbech N. P. (1995). Microenvironment and photosynthesis of zooxanthellae in scleractinian corals studied with microsensors for O_2 , pH and light. *Marine Ecology Progress Series*. Vol. **117**, p. 159-172.
- Labeyrie L. D., Duplessy J. C. & Blanc P. L. (1987). Variations in mode of formation and temperature of oceanic deep waters over the past 125,000 years. *Nature*. Vol. **327**, p. 477-482.

- Land L. S., Lang J. C. & Barnes D. J. (1975). Extension rate: A primary control on the isotopic composition of West Indian (Jamaican) scleractinian reef coral skeletons. *Marine Biology*. Vol. **33**, p. 221-233.
- Land L. S., Lang J. C. & Barnes D. J. (1977). On the stable carbon and oxygen isotopic composition of the shallow water, ahermatypic, scleractinian coral skeleton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **41**, p. 169-172.
- Lécuyer C. & O'Neil J. R. (1994). Stable isotope compositions of fluid inclusions in biogenic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **58**, p. 353-363.
- Leder J. L., Swart P. K., Szmant A. M. & Dodge R.E. (1996). The origin of variations in the isotopic record of scleractinian corals : 1. Oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **60**, p. 2857-2870.
- Linsley B. K., Messier R. G. & Dunbar, R. B. (1999). Assessing between-colony oxygen isotope variability in the coral *Porites lobata* at Clipperton Atoll. *Coral Reefs*. Vol. **18**, p. 13-27.
- Linsley B. K., Dunbar R. B., Wellington G. M. & Mucciarone D. A. (1994). A coral-based reconstruction of Intertropical Convergence Zone variability over Central America since 1707. *Journal of Geophysical Research*. Vol. **99**, p. 9977-9994.
- Long J. V. P. (1995). Microanalysis from 1950 to the 1990s. In : *Microprobe Techniques in the Earth Sciences* (ed. Potts P. J., Bowles J. F. W., Reed S. J. B. & Cave M. R.). Chapman & Hall, London. p. 1-48.
- Lough J. M. & Barnes D. J. (1990). Possible relationships between environmental variables and skeletal density in a coral colony from the central Great Barrier Reef. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. Vol. **134**, p. 221-241.
- Lough J. M., Barnes D. J. & Taylor R. B. (1996). The potential of massive corals for the study of high-resolution climate variation in the past millenium. In : *Climatic Variations and Forcing Mechanisms of the Last 2000 Years* (ed. P. D. Jones, R. S. Bradley & J. Jouzel). Springer-Verlag, Berlin. p. 355-371.
- Mahon K. I., Harrison T. M. & McKeegan K. D. (1998). The thermal and cementation histories of a sandstone petroleum reservoir, Elk Hills, California. Part 2: In situ oxygen and carbon isotopic results. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*. Vol. **152**, p. 257-271.

- McConnaughey T. (1989a). ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **53**, p. 151-162.
- McConnaughey T. (1989b). ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: II. *In vitro* simulation of kinetic isotope effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **53**, p. 163-171.
- McConnaughey T. A., Burdett J., Whelan J. F. & Paull C. K. (1997). Carbon isotopes in biological carbonates: Respiration and photosynthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **61**, p. 611-622.
- McCrea J. M. (1950). On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics*. Vol. **18**, p. 849-857.
- McCulloch M. T., Tudhope A. W., Esat T. M., Mortimer G. E., Chappell J., Pillans B., Chivas A. R. & Omura A. (1999). Coral record of equatorial sea-surface temperatures during the penultimate deglaciation at Huon Peninsula. *Science*. Vol. **283**, p. 202-204.
- McKeegan K. D. (1987). Ion microprobe measurements of H, C, O, Mg, and Si isotopic abundances in individual interplanetary dust particles. *PhD thesis*. Washington University. 187 pp.
- McKeegan K. D., Walker R. M. & Zinner E. (1985). Ion microprobe isotopic measurements of individual interplanetary dust particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **49**, p. 1971-1987.
- Metson J. B., Bancroft G. M., Nesbitt H. W. & Jonassen R. G. (1984). Analysis for rare earth elements in accessory minerals by specimen isolated secondary ion mass spectrometry. *Nature*. Vol. **307**, p. 347-349.
- Michard G. (1989). Equilibres chimiques dans les eaux naturelles (ed. Publisud). Editions Publisud. 357 pp.
- Milankovitch M. (1930). Mathematische Klimalehre und astronomische Theorie des Klimaschwankungen. In : *Handbuch der Klimatologie* (ed. W. Köppen & R. Geiger). Berlin.
- Milliman J. D. (1974). *Recent Sedimentary Carbonates*. Springer-Verlag, Berlin. 375 pp.
- Min G. R., Edwards R. L., Taylor F. W., Recy J., Gallup C. D. & Beck J. W. (1995). Annual cycles U/Ca in coral skeletons and U/Ca thermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **59**, p. 2025-2042.
- Mitchell B. & Lennon G. (1999). South Pacific sea-level and climate monitoring project. *Climate Change Newsletters*. Vol. **11**.

- Mitsuguchi T., Matsumoto E., Abe O., Uchida T. & Isdale P. J. (1996). Mg/Ca thermometry in coral skeletons. *Science*. Vol. **274**, p. 961-963.
- Mojzsis S. J., Arrhenius G., McKeegan K. D., Harrison T. M., Nutman A. P. & Friend C. R. L. (1996). Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago. *Nature*. Vol. **384**, p. 55-59.
- Mook W. G. (1986). ^{13}C in atmospheric CO_2 . *Netherlands Journal of Sea Research*. Vol. **20**, p. 211-223.
- Mook W. G., Bommerson J. C. & Staverman W. H. (1974). Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. **22**, p. 169-176.
- Morelock J. (1999). Physical determinants and coral reef developments. <http://cima.uprm.edu/~morelock/phsysdet.htm>.
- Morse J. W. & McKenzie F. T. (1990). The CO_2 - carbonic acid system and solution chemistry. In : *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. Developments in Sedimentology 48. Elsevier, Amsterdam. p. 1-38.
- Mortensen P. B. & Rapp H. T. (1998). Oxygen and carbon isotope ratios related to growth line patterns in skeleton of *Lophelia pertusa* (L) (Anthozoa, Scleractinia): Implications for determination of linear extension rates. *Sarsia*. Vol. **83**, p. 434-445.
- Müller P. J., Kirst G., Ruhland G., von Storch I. & Rosell-Melé A. (1998). Calibration of the alkenone paleotemperature index U_{37}^K based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean ($60^\circ \text{N} - 60^\circ \text{S}$). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **62**, p. 4141-4163.
- O'Neil J. R. & Adami L. H. (1969). The oxygen isotope partition function ratio of water and the structure of liquid water. *Journal of Physical Chemistry*. Vol. **73**, p. 1553-1558.
- O'Neil J. R., Clayton R. N. & Mayeda T. K. (1969). Oxygen isotope fraction in divalent metal carbonate. *Journal of Chemical Physics*. Vol. **51**, p. 5547-5558.
- Palmer M. R., Spivack A. J. & Edmond J. M. (1987). Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **51**, p. 2319-2323.
- Patterson W. P., Smith G. R. & Lohmann K. C. (1993). Continental paleothermometry and seasonality using the isotopic composition of aragonitic otoliths of freshwater fishes. In : *Climate Change in Continental Isotopic Records* (ed. Swart P. K. et al.). p. 191-202.

- Pätzold J., Heinrichs J. P., Wolschendorf K. & Wefer G. (1991). Correlation of stable oxygen isotope temperature record with light attenuation profiles in reef-dwelling *Tridacna* shells. *Coral Reefs*. Vol. **10**, p. 65-69.
- Pearse V. B. (1970). Incorporation of metabolic CO₂ into coral skeleton. *Nature*. Vol. **228**, p. 383.
- Pearson P. N. & Palmer M. R. (2000). Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 millions years. *Nature*. Vol. **406**, p. 695-699.
- Prahl F. G. & Wakeman S. G. (1987). Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for paleotemperature assesment. *Nature*. Vol. **330**. p. 367-369.
- Prahl F. G., Muehlhausen L. A. & Zahnle D. (1988). Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **52**. p. 2303-2310.
- Quinn T. M., Taylor F. W., Crowley T. J. & Link S. M. (1996). Evaluation of sampling resolution in coral stable isotope records: A case study using records from New Caledonia and Tarawa. *Paleoceanography*. Vol. **11**, p. 529-542.
- Reed S. J. B. (1984). Geological applications of SIMS. *Proceedings of the forth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS IV* (ed. Benninghoven A. et al.). Springer-Verlag, Berlin. p. 451-455.
- Reynaud-Vaganay S., Gattuso J.-P., Cuif J.-P., Jaubert J. & Juillet-Leclerc A. (1999). A novel culture technique for scleractinian corals : application to investigate changes in skeletal $\delta^{18}\text{O}$ as a function of temperature. *Marine Ecology Progress Series*. Vol. **180**, p. 121-130.
- Rohling A. J. & Bigg G. R. (1998). Paleosalinity and $\delta^{18}\text{O}$: A critical assessment. *Journal of Geophysical Research*. Vol. **103**, p. 1307-1318.
- Romanek C. S. & Grossman E. L. (1989). Stable isotope profiles of *Tridacna maxima* as environmental indicators. *Palaios*. Vol. **4**, p. 402-413.
- Romanek C. S., Grossman E. L. & Morse J. W. (1992). Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **56**, p. 419-430.
- Rosewater J. (1965). The family Tridacnidae in the Indo-Pacific. *Indo-Pacific Mollusca*. Vol. **1**, p. 347-396.
- Rubinson M. & Clayton R. N. (1969). Carbon-13 between aragonite and calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **33**, p. 997-1002.

- Rudat M. A. & Morrisson G. H. (1978). Detector discrimination in SIMS: Ion to electron converter yield factors for positive ions. *International Journal of Mass Spectrometry Ion Physics*. Vol. 27, p. 249-261.
- Sanyal A., Hemming N. G., Hanson G. N. & Broecker W. S. (1995). Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera. *Nature*. Vol. 373, p. 234-236.
- Sanyal A., Hemming N. G., Broecker W. S., Lea D. W., Spero H. J. & Hanson G. N. (1996). Oceanic pH control on the boron isotopic composition of foraminifera : Evidence from culture experiments. *Paleoceanography*. Vol. 11, p. 513-517.
- Schott W. (1935). Die Foraminiferen aus dem äquatorialen Teil des Atlantischen Ozeans. *Deutsch Atlantischen Exped. Meteor. 1925-1927*. Vol. 3. p. 34-134.
- Scoffin T. P., Tudhope A. W. & Brown B. E. (1991). Corals as environmental indicators, with preliminary results from South Thailand. *Terra Research*. Vol. ? p. 559-563.
- Shackleton N. J. (1987). Oxygen isotopes, ice volume and sea level. *Quaternary Science Reviews*. Vol. 6, p. 183-190.
- Shackleton N. J., Wiseman J. D. H. & Buckley H. A. (1973). Non-equilibrium isotopic fractionation between seawater and planktonic foraminiferal tests. *Nature*. Vol. 242, p. 177-179.
- Sharma T. & Clayton R. N. (1965). Measurement of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of total oxygen of carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 29, p. 1347-1353.
- Shen G. T. & Boyle E. A. (1988). Determination of lead, cadmium and other trace metals in annually-banded corals. *Chemical Geology*. Vol. 67, p. 47-62.
- Shen G. T. & Dunbar R. B. (1995). Environmental controls on uranium in reef corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 59, p. 2009-2024.
- Shimizu N. & Hart S. R. (1982a). Applications of the ion microprobe to geochemistry and cosmochemistry. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. Vol. 10, p. 483-526.
- Shimizu N. & Hart S. R. (1982b). Isotope fractionation in secondary ion mass spectrometry. *Journal of Applied Physics*. Vol. 53, p. 1303-1311.
- Shimizu N., Semet M. P. & Allègre C. J. (1978). Geochemical applications of quantitative ion-microprobe analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 42, p. 1321-1334.

- Silverman D. N. (1973). Carbonic anhydrase catalyzed oxygen-18 exchange between bicarbonate and water. *Arch. Biochemistry Biophysics*. Vol. **155**, p. 452-457.
- Simkiss K. (1964). Phosphates as crystal poisons of calcification. *Biology Review of Cambridge Philosophical Society*. Vol. **39**, p. 487-503.
- Simkiss K. (1976). Cellular aspects of calcification. In : *The Mechanisms of Calcification in Invertebrates* (ed. N. Watabe & K. M. Wilbur). University South Carolina Press. p. 1-31.
- Sinclair D. J., Kinsley L. P. J. & McCulloch M. T. (1998). High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **62**, p. 1889-1901.
- Slodzian G. (1964). Etude d'une méthode d'analyse locale chimique et isotopique utilisant l'émission ionique secondaire. *Annales de Physique*. Vol. **9**, p. 591-648.
- Slodzian G. (1980). Microanalysers using secondary ion emission . *Advanced Electronics Electron Physics Supplement*. Vol. **13B**, p. 1-44.
- Slodzian G. (1988). Introduction to fundamental in direct and scanning microscopy. *Proceedings of the sixth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS VI* (ed. Benninghoven A., Huber A. M. & Werner H. W.). John Wiley & Sons, New York. p. 3-12.
- Slodzian G., Lorin J. C. & Havette A. (1980). Effet isotopique sur les probabilités d'ionisation en émission secondaire. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*. Vol. **291**, p. 121-124.
- Slodzian G., Daigne B., Girard F. & Hillion F. (1991). A thermal ionization source for a Cs⁺ ion probe. *Proceedings of the eighth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS VIII* (Amsterdam, The Netherlands). John Wiley & Sons, New York. p. 132.
- Smith J. E., Risk M. J., Schwarcz H. P. & McConnaughey T. A. (1997). Rapid climate change in the North Atlantic during the Younger Dryas recorded by deep-sea corals. *Nature*. Vol. **386**, p. 818-820.
- Smith S. V., Buddemeier R. W., Redalje R. C. & Houck J. E. (1979). Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. *Science*. Vol. **204**, p. 404-407.
- Sonzogni C., Bard E., Rostek F. & Dollfus D. (1997). Temperature and salinity effects on alkenone ratios measured in surface sediments from the Indian Ocean. *Quaternary Research*. Vol. **47**, p. 344-355.

- Spero H. J. & DeNiro M. J. (1987). The influence of symbiont photosynthesis on the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of planktonic foraminiferal shell calcite. *Symbiosis*. Vol. 4, p. 213-228.
- Spero H. J., Bijma J., Lea D. W. & Bemis B. E. (1997). Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature*. Vol. 390, p. 497-500.
- Stoll H. M. & Schrag D. P. (1998). Effects of Quaternary sea level cycles on strontium in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 62, p. 1107-1118.
- Storms H. A., Brown K. F. & Stein J. D. (1977). Evaluation of a cesium positive ion source for secondary ion mass spectrometry. *Analytical Chemistry*. Vol. 49, p. 2023-2030.
- Suzuki A., Yukino I. & Kawahata H. (1999). Temperature skeletal $\delta^{18}\text{O}$ relationship of *Porites australiensis* from Ishigaki Island, the Ryukus, Japan. *Geochemical Journal*. Vol. 33, p. 419-428.
- Swart P. K. (1983). Carbon and oxygen isotope fractionation in scleractinian corals: a review. *Earth Science Reviews*. Vol. 19, p. 51-80.
- Swart P. K. (2000). Carbon isotopic records in coral skeletons : What do they mean ? *Proceedings of the Tenth Annual Goldschmidt Conference*. Oxford, UK. p. 974.
- Swart P. K. & Coleman M. L. (1980). Isotopic data for scleractinian corals explain their paleotemperature uncertainties. *Nature*. Vol. 283, p. 557-559.
- Swart P. K., Leder J. J., Szmant A. M. & Dodge R. E. (1996). The origin of variations in the isotopic record of scleractinian corals : II. Carbon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 60, p. 2871-2885.
- Swart P. K., Moore M., Charles C. & Böhm F. (1998). Sclerosponges may hold new keys to marine paleoclimate. *EOS*. Vol. 79, p. 636 + 638.
- Tarutani T., Clayton R. N. & Mayeda T. K. (1969). The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 33, p. 987-996.
- Turner J. V. (1982). Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 46, p. 1183-1191.
- Usdowski E. & 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*. Vol. 57, p. 3815-3818.
- Uzdowski E., Michaelis J., Böttcher M. E. & Hoefs J. (1991). Factors for the oxygen isotope equilibrium between aqueous and gaseous CO₂, carbonic acid, bicarbonate, carbonate, and water (19 °C). *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. Vol. 170, p. 237-249.
- Urey H. C., Lowenstam H. A., Epstein S. & McKinney C. R. (1951). Measurements of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States. *Bulletin of Geologic Society of America*. Vol. 62, p. 399-416.
- Vengosh A., Kolodny Y., Starinsky A., Chivas A. R. & McCulloch M. T. (1991). Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 55, p. 2901-2910.
- Veron J. E. N. & Pichon M. (1982). Scleractinia of eastern Australia. Part IV : Family Poritidae. Canberra: Australian Institute of Marine Science and Australian National University Press. 1-159.
- von Ardenne M. (1956). In : *Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin. p. 544.
- Weber J. N. (1973). Incorporation of strontium into reef coral skeletal carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 37, p. 2173-2190.
- Weber J. N. & White E. W. (1974). Activation energy for skeletal aragonite deposited by the hermatypic coral *Platygyra spp.* *Marine Biology*. Vol. 26, p. 353-359.
- Weber J. N. & Woodhead M. J. (1970). Carbon and oxygen isotope fractionation in the skeletal carbonate of reef-building corals. *Chemical Geology*. Vol. 6, p. 93-117.
- Weber J. N. & Woodhead M. J. (1972). Temperature dependence of Oxygen-18 concentration in reef coral carbonates. *Journal of Geophysical Research*. Vol. 77, p. 463-473
- Wefer G., Berger W. H., Bijma J. & Fisher G. (1999). Clues to ocean history : A brief overview of proxies. In : *Use of Proxies in Paleoceanography : Examples from the South Atlantic* (ed. G. Fischer & G. Wefer). Springer-Verlag, Berlin. p. 1-68.
- Wellington G. M., Dunbar R. B. & Merlen G. (1996). Calibration of stable oxygen isotope signatures in Galapagos corals. *Paleoceanography*. Vol. 11, p. 467-480.
- Williams P. (1979). The sputtering process and sputtered ion emission. *Surface Science*. Vol. 90, p. 588-634.

- Williams P. (1983). Secondary Ion Mass Spectrometry. *Applied Atomic Collision Physics*. Vol. 4, p. 327-377.
- Winter A., Appeldoorn R., Berger W., Johnson K., Paul A., Thierstein H. R. & Weil E. (2000). Lunar banding in *Montastraea faveolata*. *Proceedings of the 2000 AGU Fall Meeting*, San Francisco. p. F705.
- Wolf-Gladrow D. A., Bijma J. & Zeebe R. E. (1999). Model simulation of the carbonate system in microenvironment of symbiont bearing foraminifera. *Marine Chemistry*. Vol. 64, p. 181-198.
- Yonge C. M. (1965). Giant clams. *American Science*. Vol. 232, p. 96-105.
- Zeebe R. E. (1999). An explanation of the effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 63, p. 2001-2007.
- Zeebe R. E., Bijma J. & Wolf-Gladrow D. A. (1999). A diffusion-reaction model of carbon isotope fractionation in foraminifera. *Marine Chemistry*. Vol. 64, p. 199-227.
- Zhang J., Quay P. D. & Wilbur D. O. (1995). Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 59, p. 107-114.
- Zinner E. & Crozaz G. (1986). A method for quantitative measurement of rare earth elements in the ion microprobe. *International Journal of Mass Spectrometer Ion Processes*. Vol. 69, p. 17-38.
- Zinner E., Fahey A. J. & McKeegan K. D. (1986). Characterisation of electron multipliers by charge distribution. *Proceedings of the fifth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS V* (ed. Benninghoven A., Colton R. J., Simmons D. S. & Werner H. W.). Springer-Verlag, New York. p. 170-172.
- Zinner E., McKeegan K. D. & Walker R. M. (1983). Laboratory measurements of D/H ratios in interplanetary dust. *Nature*. Vol. 305, p. 119-121.

TABLE DES ILLUSTRATIONS

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial statements. This includes not only sales and purchases but also expenses and income. The document provides a detailed list of items that should be tracked, such as inventory levels, accounts payable, and accounts receivable. It also outlines the procedures for recording these transactions, including the use of double-entry bookkeeping to ensure that the debits and credits are balanced.

The second part of the document focuses on the analysis of the recorded data. It explains how to calculate key financial ratios and metrics, such as the gross profit margin, operating profit margin, and return on investment. These calculations are essential for understanding the company's financial performance and identifying areas for improvement. The document also discusses the importance of comparing the company's performance against industry benchmarks and historical data to provide context for the results.

Finally, the document addresses the reporting requirements for the financial data. It outlines the format and content of the financial statements, including the balance sheet, income statement, and cash flow statement. It also discusses the importance of providing clear and concise explanations for any significant changes or trends in the data. The document concludes by emphasizing the role of accurate financial reporting in decision-making and strategic planning for the organization.

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figures

Figure I-1 : Variations astronomiques de l'orbite terrestre. **a)** Obliquité (T = 41 000 ans). **b)** Précession des équinoxes (T = 21 700 ans). **c)** Excentricité (T = 95 000 ans).

Figure I-2 : **a)** Enregistrement du $\delta^{18}\text{O}$ de foraminifères pour les derniers 650 000 ans (d'après Imbrie et al., 1984). **b)** Analyse spectrale de l'enregistrement isotopique d'oxygène (d'après Imbrie, 1985).

Figure I-3 : Schéma du courant océanique profond salé. Le courant se crée dans l'Atlantique Nord (*NADW ou North Atlantic Deep Water*). D'après Broecker & Denton, 1990.

Figure I-4 : Diverses calibrations $\delta^{18}\text{O}$ - température pour le genre *Porites* (d'après McConnaughey, 1989a ; Chakraborty & Ramesh, 1993 ; Cornu, 1995 ; Mitsugushi et al., 1996 ; Quinn et al., 1996 ; Wellington et al., 1996 ; Abe et al., 1998 ; Gagan et al., 1998 ; Castellaro, 1999).

Figure II-1 : Processus d'ionisation dans l'échantillon bombardé par un faisceau d'ions primaires (d'après Hinton, 1995).

Figure II-2 : Schéma de la sonde ionique Caméca ims 1270 (d'après un document Caméca).

Figure II-3 : Schéma montrant la position des plans image et cross-over. Les plans image sont représentés en gris et les plans cross-over en italique.

Figure II-4 : Schéma d'un duoplasmatron (d'après un document Caméca).

Figure II-5 : Schéma d'une source à césium (d'après un document Caméca).

Figure II-6 : Relations entre l'intensité et le diamètre du faisceau primaire selon les ions primaires émis (d'après Hinton, 1995).

Figure II-7 : Rapports de rendement d'émission des ions secondaires M^-/M^+ pour un bombardement en ions primaires Cs^+ et O^- (d'après Storms et al., 1977).

Figure II-8 : Auto-compensation des charges à la surface d'un échantillon isolant (d'après un document Caméca).

Figure II-9 : Schéma du canon à électrons (d'après un document Caméca).

Figure II-10 : Schéma de la colonne primaire (d'après un document Caméca).

Figure II-11 : Exemple de spectre en énergie pour l'ion $^{88}\text{Sr}^+$ réalisée avec une sonde ionique Caméca ims 3f. La tension d'accélération secondaire est de + 4 500 V et la distribution en énergie est obtenue avec une fenêtre en énergie fermée à quelques eV.

Figure II-12 : Schéma de la partie transfert (d'après un document Caméca).

Figure II-13 : Schéma du spectromètre de masse (d'après un document Caméca).

Figure II-14 : Trajectoire des ions secondaires dans le secteur électrostatique.

Figure II-15 : Trajectoire des ions secondaires dans le secteur magnétique.

Figure II-16 : Schéma de la détection. Les différents détecteurs sont choisis suivant la tension appliquée au niveau du déflecteur (d'après un document Caméca).

Figure II-17 : Schéma de principe d'une cage de Faraday (d'après un document Caméca).

Figure II-18 : Schéma d'un multiplicateur d'électrons (d'après un document Caméca).

Figure II-19 : Schéma de la multicollecion (d'après un document Caméca).

Figure II-20 : Schéma de la configuration de la multicollecion (d'après un document Caméca).

Figure II-21 : Exemple de pics en multicollecion. les isotopes mesurés sont ^{16}O sur L'2 et ^{18}O sur H1.

Figure II-22 : Spectre en énergie d'ions secondaires positifs émis sous l'effet d'un faisceau primaire O- sur une matrice de silicate (la fenêtre en énergie est inférieure à 2 eV) et principe du filtrage en énergie (modifié d'après Hinton, 1995).

Figure II-23 : Définition de la résolution de masse (d'après Chaussidon, 1988).

Figure II-24 : Principe de la résolution de masse (d'après Chaussidon, 1988).

Figure II-25 : Spectre de haute résolution ($M/\Delta M = 4800$) à la masse 18 sur carbonate. Noter qu'à cette résolution de masse, l'interférence de $^{16}\text{OH}_2$ est totalement résolue.

Figure II-26 : Gamme de fractionnement instrumental (Δ_{inst} en ‰/amu) en fonction de l'élément étudié (masse de l'isotope léger).

Figure II-27 : Exemple d'influence de différents paramètres sur le fractionnement instrumental. Les barres d'erreur représentent $\pm 1\sigma$ en reproductibilité interne.

Figure II-28 : Exemple de l'effet de la variation de la tension d'un des déflecteurs (DDy) sur l'intensité du signal au niveau d'une cage de Faraday.

Figure II-29 : Exemple de PHD (Pulse Height Distribution) sur la masse de 18O pour une tension du multiplicateur de 2232 V. Dans ce cas, le seuil a été réglé à 40 mV.

Figure II-30 : a) Fractionnement instrumental (α_{inst}) pour les isotopes du bore pour un verre standard synthétique (GB4) et deux solutions évaporées sur plaque de silicium

(eau de mer et NBS 951) ; d'après Chaussidon et al. (1997). **b)** Fractionnement instrumental pour les isotopes de l'oxygène dans une matrice de quartz et dans une matrice de magnétite, au cours d'une même session d'analyses.

Figure II-31 : Reproductibilité en $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) de trois standards de carbonates pour toutes les sessions d'analyses. Les barres d'erreur représentent $\pm 1 \sigma$ de reproductibilité interne. Carb.: calcite, arg. : aragonite, mex : calcite, DPA : dolomite.

Figure II-32 : Profil d'analyses de composition isotopique d'oxygène sur le standard Carb. La reproductibilité des mesures est de $\pm 0,44 \%$.

Figure II-33 : Exemple de pics des isotopes du carbone en multicollecion. MRP = 5 000 dans ce cas. A cette résolution de masse, les pics de $^{13}\text{C}^-$ et $^{12}\text{CH}^-$ sont totalement séparés.

Figure II-34 : Reproductibilité en $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) de trois standards de carbonates pour toutes les sessions d'analyses. Les barres d'erreur représentent $\pm 1 \sigma$ de reproductibilité interne. Carb.: calcite, arg. : aragonite, mex : calcite.

Figure II-35 : Profils réalisés sur les standards carb et arg. La reproductibilité obtenue est de l'ordre de $\pm 0,5 \%$.

Figure II-36 : Reproductibilité de $\delta^{11}\text{B}$ sur trois standards pour les différentes sessions d'analyses. Les barres d'erreur représentent $\pm 1 \sigma$ de reproductibilité interne. NBS 951 et GB4 sont des verres ; WP22 est une aragonite.

Figure II-37 : Différence de fractionnement instrumental pour les isotopes de l'oxygène entre la calcite et l'aragonite pour plusieurs sessions d'analyses.

Figure II-38 : Différence de fractionnement instrumental pour les isotopes du carbone entre la calcite et l'aragonite pour plusieurs sessions d'analyses.

Figure II-39 : Exemple de courbe de calibration pour les standards de calcite lors de mesures des isotopes de l'oxygène.

Figure III-1 : Schéma d'un polype d'une forme coloniale (d'après Buddemeier & Gattuso, 2000).

Figure III-2 : Schéma d'un calice de squelette de corail (d'après Goreau et al., 1979).

Figure III-3 : Coupe schématique d'un corail hermatypique (modifiée d'après Barnes & Chalker, 1990).

Figure III-4 : Exemple de radiographie aux rayons X d'un squelette de corail : visualisation des bandes de densité. HD : bande de forte densité et LD : bande de faible densité (d'après Castellaro, 1999).

Figure III-5 : Schéma de la calcification (d'après Furla et al., 2000).

Figure III-6 : Relation entre le taux de calcification et la température moyenne annuelle de l'eau de mer pour des coraux provenant d'Hawaï, de la Grande Barrière de Corail et de Thaïlande (d'après Mitchell & Lennon, 1999).

Figure III-7 : Relation entre la profondeur (lumière) et le taux d'extension pour une colonie de *Montastrea annularis* (Morelock, 1999).

Figure III-8 : Rapports Sr/Ca en mmol/mol dans les fasciculi (cercles blancs) et les centres de calcification (cercles noirs) chez un corail *Porites lutea*. D'après Cohen et al. (2001).

Figure III-9 : Spéciation du bore à 20 °C en fonction du pH. La constante d'acidité ou pKa de l'acide borique est égale à environ 8,7 dans l'eau de mer (Michard, 1989).

Figure III-10 : $\delta^{11}\text{B}$ des espèces $\text{B}(\text{OH})_3$ et $\text{B}(\text{OH})_4^-$ en équilibre avec une eau de mer actuelle ($\delta^{11}\text{B} = 40 \text{ ‰}$) en fonction du pH. Les données correspondent à des $\delta^{11}\text{B}$ de foraminifères holocènes et de coraux modernes, sauf les données de Sanyal et al. (1995) à pH 8,5 qui correspondent à des foraminifères glaciaires et les données de Pearson & Palmer (2000) qui sont des foraminifères d'âge compris entre 0,085 et 60 millions d'années. Dans le cas de cette étude, le $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer est compris entre 37,70 et 39,40 ‰ selon l'époque étudiée. On peut noter également que les données de Vengosh et al. (1991) sur les coraux sont nettement plus élevées que les autres études.

Figure III-11 : Effet possible de l'intensité lumineuse sur le $\delta^{11}\text{B}$ du squelette des coraux. Les valeurs de pH sont issues de Köhl et al. (1995). D'après Hemming et al. (1998).

Figure III-12 : Effet "métabolique". Les données sont pour un corail ahermatypique (*Tubastrea*) et un corail hermatypique (*Pavona clavus*). Le $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^{13}\text{C}$ sont reportés par rapport au PDB. Modifié d'après McConnaughey (1989a).

Figure III-13 : Modèle du cycle du carbone chez un corail hermatypique et variations en $\delta^{13}\text{C}$ associés aux différents stades du cycle (d'après Goreau, 1977).

Figure III-14 : Variation de la composition isotopique de carbone dans le tissu de corail (*Montastrea annularis*) provenant de Floride et des zooxanthelles associées. D'après Swart, 2000.

Figure III-15 : Relation $\delta^{18}\text{O}$ - température pour *Acropora* sp. et *Stylophora pistillata* (d'après Reynaud-Vaganay et al., 1999).

Figure III-16 : Diagramme montrant les proportions relatives des différentes espèces carbonatées dans le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ en fonction du pH. Les pK sont les valeurs à 25 °C. D'après Morse & McKenzie (1990) et Zeebe (1999).

Figure III-17 : $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) des différentes espèces mises en jeu dans le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ pour une eau à 0 ‰, une température de 19 °C et pour des pH de 6, 8 et 12. Les coefficients de fractionnement sont issus de McCrea (1950), O'Neil & Adami (1969), Usdowski et al. (1991).

Figure III-18 : Variation du $\delta^{18}\text{O}$ de CaCO_3 en fonction du pH à 19 °C. Les différents fractionnements isotopiques de l'oxygène sont également représentés pour les espèces carbonatées. Les coefficients sont issus de McCrea (1950), O'Neil & Adami (1969), Usdowski et al. (1991).

Figure III-19 : $\Delta\delta^{13}\text{C}_f$ (‰) = $\delta^{13}\text{C}_{\text{foram}} - \delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ en fonction de la température pour le foraminifère *Orbulina universa*. Les nombres entre parenthèses indiquent le nombre de coquilles analysées pour chaque point. HL (haute luminosité) est $> 386 \mu\text{mol.photons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (équivalent au maximum photosynthétique) et FL (faible luminosité) = $20 - 30 \mu\text{mol.photons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. $[\text{CO}_3^{2-}]$ ambient est de $171 \mu\text{mol/kg}$ et $[\text{CO}_3^{2-}]$ élevée est $458 \mu\text{mol/kg}$. D'après Bemis et al. (2000).

Figure III-20 : Compositions isotopiques de carbone pour les différentes espèces carbonatées du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à une température de 20 °C. D'après Mook et al. (1974) et Zhang et al. (1995).

Figure III-21 : $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) pour des organismes carbonatés. Les coraux apparaissent clairement en déséquilibre isotopique. D'après Milliman (1974).

Figure III-22 : $\Delta[\text{HCO}_3^- - \text{CaCO}_3] = \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ (‰) en fonction du taux de précipitation k (lmol.min^{-1}). Les données montrent un fractionnement cinétique. D'après Turner (1982).

Figure III-23 : Schéma simplifié de la calcification chez les coraux (modifié d'après McConnaughey, 1989b). Le terme de membrane couvre les différents tissus du corail (endoderme, mésoglée et ectoderme) ainsi que le coelenteron. Les différentes parties ne sont pas à l'échelle.

Figure III-24 : Relation entre $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ lors de fractionnement isotopique cinétique (FIC). R marque les effets dus à la respiration et P ceux associés à la photosynthèse. D'après Heikoop et al. (2000).

Figure III-25 : $\delta^{18}\text{O}$ (‰, PDB) en fonction de $[\text{CO}_3^{2-}]$ ($\Sigma\text{CO}_2 = \text{cste} \approx 2032 \mu\text{mol/kg}$) pour des foraminifères *Orbulina universa*. Les cercles noirs représentent les foraminifères poussés dans l'obscurité et les cercles blancs, ceux poussés à la lumière (données de Spero et al., 1997). La courbe représente la courbe théorique d'Usdowski & Hoefs (1993). D'après Zeebe, 1999.

Figure III- 26 : $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) en fonction de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, PDB) pour un corail de mer profonde *Desmophyllum cristagalli*. D'après Adkins (2000).

Figure IV-1 : Localisation du lieu de prélèvement des échantillons (d'après Castellaro, 1999).

Figure IV-2 : SST (Sea Surface Temperature) mensuelle à la station Amédée.

Figure IV-3 : Corrélation entre la SST (°C) et la température de l'air (°C).

Figure IV-4 : SSS (Sea Surface Salinity) mensuelle à la station Amédée.

Figure IV-5 : Corrélation entre SSS (‰) et précipitations (mm) mensuelles.

Figure IV-6 : Moyennes de chaque mois pour les années 1985 à 1994. a) SST en °C ; b) SSS en ‰ et c) précipitations en mm. Les mois sont notés de 1 pour Janvier à 12 pour Décembre.

Figure IV-7 : Découpes et préparation de l'échantillon de corail pour les analyses par voie classique et à la sonde ionique.

Figure IV-8 : Compositions isotopiques d'oxygène et de carbone du morceau de *Porites* étudié. Les barres d'erreur représentent $\pm 0,1$ ‰ (reproductibilité externe).

Figure IV-9 : Enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, PDB) et $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) obtenus pour la colonie prélevée à Boulari pour les années 1988 à 1994. Les bandes grises correspondent aux bandes de haute densité. Noter que les échelles verticales sont inversées. D'après Castellaro (1999).

Figure IV-10 : Relation $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) - $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) pour l'échantillon étudié.

Figure IV-11 : Photographies au MEB de deux trous de sonde dans le squelette corallien. Le premier est le résultat d'une seule analyse (oxygène), le deuxième est le résultat de trois analyses (oxygène, carbone et bore).

Figure IV-12 : Mesures de $\delta^{18}\text{O}$ en fonction de la distance en μm pour deux autres zones du corail. La gamme de $\delta^{18}\text{O}$ calculé pour une aragonite inorganique précipitant en équilibre isotopique avec l'eau de mer (T de 20,8 à 25,5 °C) est représentée en gris foncé. La gamme de $\delta^{18}\text{O}$ mesuré par voie classique est représentée en gris clair.

Figure IV-13 : Mesures de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) par sonde ionique en fonction de la distance en μm pour les 6 sessions d'analyses dans la zone principale.

Figure IV-14 : Localisation des points de sonde pour la zone principale. La distance a été mesurée par rapport à un axe fictif parallèle à l'axe de croissance. Les numéros des points se rapportent à l'annexe II.

Figure IV-15 : $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) de mesures effectuées dans les mêmes trous de sonde ou à une même distance pour des sessions d'analyses différentes. Les symboles grisés marquent les points qui sont en dehors de la droite de pente 1.

Figure IV-16 : Comparaison de mesures de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) pour deux côtés de la structure du corail au cours de plusieurs sessions d'analyses.

Figure IV-17 : Corrélation $\delta^{18}\text{O}$ - intensité de H_2O (coups/s) pour les mesures à la sonde (54 points).

Figure IV-18 : Schéma expliquant les moyennes effectuées sur les mesures de $\delta^{18}\text{O}$ obtenues à la sonde ionique.

Figure IV-19 : Moyennes obtenues sur les $\delta^{18}\text{O}$ pour deux intervalles différents : $\pm 200 \mu\text{m}$ et $\pm 650 \mu\text{m}$. Avec le premier intervalle des cycles mensuels sont nettement visibles. Pour l'intervalle à $\pm 650 \mu\text{m}$, les moyennes se trouvent dans la gamme de variation des $\delta^{18}\text{O}$ mesurés à échelle millimétrique.

Figure IV-20 : Mesures de $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) en fonction de la distance en μm effectuées à la sonde ionique. La zone grisée représente la gamme de variation de $\delta^{13}\text{C}$ mesuré à échelle millimétrique. Les barres d'erreur tiennent compte de l'erreur interne sur la mesure et de la reproductibilité des standards.

Figure IV-21 : Données de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) et de $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) en fonction de la distance en μm . La zone grisée représente la gamme de variation de $\delta^{13}\text{C}$ à l'échelle millimétrique.

Figure IV-22 : Relation $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) - $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) pour des mesures réalisées dans les mêmes trous de sonde.

Figure IV-23 : Mesures de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) et de $\delta^{11}\text{B}$ (‰, NBS 951) pour la zone 0-500 μm . Les barres d'erreur prennent en compte la précision de chaque mesure et la reproductibilité externe sur les standards.

Figure IV-24 : Relation entre $\delta^{11}\text{B}$ (‰, NBS 951) et $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) pour les mesures effectuées dans les mêmes trous de sonde.

Figure IV-25 : Relation entre $\delta^{11}\text{B}$ (‰, NBS 951) et $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) pour les mesures effectuées dans les mêmes trous de sonde.

Figure IV-26 : Localisation des points de sonde pour l'échantillon NC 36 PV 11.

Figure IV-27 : $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) en fonction de la distance en μm pour un *Porites* ancien NC 36 PV 11 d'âge compris entre $6\,090 \pm 90$ et $6\,330 \pm 110$ ans ^{14}C cal BP (Cabioch, 1988 et Castellaro, 1999). La zone en gris représente la gamme de variation mesurée pour cet échantillon par voie classique (Castellaro, 1999). Les barres d'erreur

sont de $\pm 1 \sigma$ et tiennent compte de l'erreur interne sur la mesure et de la reproductibilité des standards.

Figure IV-28 : $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) et $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) en fonction de la distance (μm) pour une coquille de *Tridacna*. Les barres d'erreur représentent $\pm 1 \sigma$ et tiennent compte de l'erreur interne sur la mesure et de la reproductibilité des standards.

Figure IV-29 : Effet cinétique chez un corail ahermatypique (*Tubastrea*). Modifié d'après McConnaughey (1989a).

Figure IV-30 : **a**) Variation du $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) en fonction du taux d'extension pour deux coraux *Pavona clavus* récoltés à l'île Santa Cruz et l'île San Cristobald (d'après McConnaughey, 1989a) et **b**) Variation du $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) en fonction du taux d'extension pour *Porites lutea* provenant de Phuket, Thaïlande (d'après Allison et al., 1996).

Figure IV-31 : Corrélation entre le $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) et le taux d'extension (mm/an) pour des colonies de *Pavona clavus* collectées à l'île de Santa Cruz et l'île de San Cristobal. D'après McConnaughey (1989a).

Figure IV-32 : Différentes sections d'un squelette de *Porites* de la macro-architecture à la micro-architecture (d'après Gvirtzman & Friedman, 1977 et Castellaro, 1999).

Figure IV-33 : $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) en fonction de la distance pour les 500 premiers μm . Les points correspondent aux trous de sonde de la photographie (MEB). Les barres d'erreur sont de $\pm 1 \sigma$ et tiennent compte de l'erreur sur la mesure et de celle sur le standard.

Figure IV-34 : Histogrammes des $\delta^{18}\text{O}$ mesurés à la sonde ionique en fonction de leur localisation sur des trabécules ou des synaptiques.

Figure IV-35 : Photographie MEB des centres de calcification de notre échantillon.

Figure IV-36 : Moyennes obtenues sur les $\delta^{18}\text{O}$ pour un intervalle de $\pm 200 \mu\text{m}$. Des cycles mensuels sont nettement visibles.

Figure IV-37 : $\delta^{18}\text{O}$ des différentes espèces carbonatées et $\delta^{18}\text{O}$ du carbonate précipité en fonction du pH. La gamme de variations de $\delta^{18}\text{O}$ mesurées à échelle micrométrique est reportée en grisée. Modifié d'après Usdowski & Hoefs (1993).

Figure IV-38 : $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) en fonction de $\delta^{11}\text{B}$ (‰, NBS 951) pour les mesures à l'échelle micrométrique et courbe théorique de la variation de pH entre 8,6 et 9,3 avec le coefficient de fractionnement de Palmer et al. (1987).

Figure IV-39 : Sources de carbone pour la calcification des coraux et $\delta^{13}\text{C}$ associés. D'après Zeebe et al. (1999) et Furla et al. (2000).

Figure V-1 : Schéma global des principaux résultats de cette étude pour les compositions isotopiques d'oxygène du squelette corallien. Les différentes valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des principales espèces mises en jeu sont notées (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} et CaCO_3). Sont également représentées la gamme de $\delta^{18}\text{O}$ mesurée par méthode "classique", ainsi que la gamme de $\delta^{18}\text{O}$ mesurés par sonde ionique. Ces $\delta^{18}\text{O}$ ont été séparés en fonction de leur localisation au niveau de la micro-architecture du corail (trabécule et synapticule).

Tableaux

Tableau II-1 : Mesures isotopiques de carbone et d'oxygène de trois carbonates. Les erreurs données représentent les écarts types sur trois mesures.

Tableau II-2 : **a)** Conditions analytiques pour les mesures isotopiques de bore, de carbone et d'oxygène sur carbonates en monocollection. **b)** Conditions analytiques pour les mesures isotopiques de carbone et d'oxygène sur carbonates en multicollecion.

Tableau III-1 : Fractionnement de l'oxygène en fonction de la température pour des calcites et des aragonites à l'équilibre isotopique et pour des squelettes de coraux (Porites). $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDBc}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOWe}}$ représentent les compositions isotopiques d'oxygène du corail par rapport au PDB et de l'eau par rapport au SMOW, respectivement. La température est exprimée en degré Celsius et la pente en $\text{‰}/^\circ\text{C}$.

Tableau IV-1 : Mesures de différents standards internationaux de calcite. Les $\delta^{13}\text{C}$ sont exprimés par rapport au PDB et les $\delta^{18}\text{O}$ par rapport au SMOW.

Tableau IV-2 : Données de $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) et $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) mesurées par spectrométrie de masse, conversion en échelle PDB et température correspondante (en $^\circ\text{C}$).

Tableau IV-3 : Valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ (‰ , PDB) mesurés par sonde ionique selon la distance en μm et $\delta^{18}\text{O}$ (‰ , SMOW) correspondant. Les erreurs tiennent compte de la précision de la mesure et de la reproductibilité externe sur les standards. Les erreurs de $\delta^{18}\text{O}$ sont grandes car elles sont issues de la première session d'analyses.

Tableau IV-4 : Mesures de $\delta^{11}\text{B}$ (‰ , NBS 951) par sonde ionique. La distance en μm a été reportée ainsi que les mesures correspondantes en $\delta^{13}\text{C}$ (‰ , PDB) et $\delta^{18}\text{O}$ (‰ , SMOW). Les erreurs sont de $\pm 1\sigma$ et tiennent compte des reproductibilités internes et externes.

Tableau IV-5 : $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) mesurés par sonde ionique sur un corail ancien (NC36 PV11 - Castellaro, 1999) en fonction de la distance en μm . Les points 1 et 3 ont arbitrairement été pris à une distance de 0. Les points 2 et 4 ne figurent pas dans ce tableau car ils correspondent à des mesures d'aragonite secondaire.

ANNEXE I

MESURES DES STANDARDS DE CARBONATE A LA SONDE IONIQUE

- a) Composition isotopique d'oxygène*
- b) Composition isotopique de carbone*
- c) Composition isotopique de bore*

Annexe I : Valeurs mesurées des compositions isotopiques d'oxygène, de carbone et de bore sur différents standards. Mex. et Carb. sont des calcites ; Arg. et WP22 sont des aragonites. GB4 et NBS 951 sont des verres.

a) Compositions isotopiques d'oxygène

Carb. (11,31 ‰)	erreur	Mex. (23,64 ‰)	erreur	Arg. (23,50 ‰)	erreur
11,33	0,27	22,89	0,36	23,56	0,20
11,52	0,40	24,11	0,20	22,76	0,16
11,13	0,19	23,82	0,24	24,18	0,13
11,43	0,57	23,13	0,23	22,47	0,29
11,80	0,24	24,55	0,35	23,96	0,34
10,88	0,20	22,81	0,17	24,08	0,35
10,99	0,65	23,03	0,17	23,28	0,35
11,09	0,51	23,88	0,46	23,44	0,21
12,08	0,68	23,69	0,28	23,77	0,09
10,48	0,38	23,72	0,21	23,90	0,13
10,53	0,62	23,52	0,22	23,21	0,24
11,33	0,68	23,46	0,22	23,36	0,23
11,78	0,59	23,89	0,31	24,20	0,19
12,19	0,54	23,46	0,36	22,70	0,27
10,99	0,17	23,48	0,53	22,91	0,18
10,80	0,29	24,00	0,36	24,54	0,18
12,15	0,25	24,59	0,23	23,31	0,37
11,47	0,24	23,08	0,18	23,82	0,10
11,38	0,32	23,58	0,13	23,69	0,13
11,17	0,31	23,29	0,19	23,00	0,15
11,05	0,21			23,61	0,16
11,54	0,19			23,92	0,17
11,34	0,12			22,98	0,17
11,95	0,17			22,62	0,13
10,21	0,17			23,98	0,22
10,75	0,20			24,00	0,16

Carb. (11,31 ‰)	erreur	Mex. (23,64 ‰)	erreur	Arg. (23,50 ‰)	erreur
11,73	0,22			22,93	0,15
11,89	0,36			23,11	0,18
10,84	0,26			23,47	0,47
11,25	0,17			24,06	0,49
11,71	0,12			24,03	0,46
11,50	0,17			23,11	0,43
11,23	0,21			22,82	0,45
11,73	0,22			23,50	0,50
11,89	0,36			23,80	0,29
11,18	0,14			23,80	0,17
11,57	0,18			22,85	0,25
10,32	0,18			23,57	0,27
11,89	0,17			23,48	0,26
10,92	0,37			23,40	0,25
10,88	0,33			23,72	0,35
10,37	0,47			23,39	0,26
10,96	0,24			23,55	0,20
11,28	0,23			23,90	0,23
12,03	0,34			22,40	0,35
12,05	0,24			24,27	0,23
11,82	0,15			23,83	0,52
11,35	0,36			23,27	0,25
11,90	0,067			22,68	0,40
10,61	0,20			24,11	0,31
11,43	0,10			23,07	0,35
10,91	0,25			23,40	0,28
11,04	0,33			24,02	0,32
12,00	0,56			23,80	0,32
11,14	0,36			23,93	0,30
11,53	0,30			23,33	0,27
11,40	0,23			22,94	0,21
11,41	0,009			22,95	0,23

Carb. (11,31 ‰)	erreur	Mex. (23,64 ‰)	erreur	Arg. (23,50 ‰)	erreur
10,94	0,23			23,61	0,14
11,65	0,32			23,45	0,18
11,29	0,26			23,59	0,40
				23,61	0,34
				23,80	0,28
				22,75	0,18
				23,35	0,17
				23,38	0,27
				24,25	0,25
				23,87	0,29
				23,36	0,38
				24,21	0,44
				23,16	0,53
				22,68	0,41
				23,23	0,35
				23,65	0,55
				24,09	0,38
				23,79	0,52
				23,29	0,43
				23,49	0,29
				23,63	0,26
				23,25	0,29
				23,56	0,31
				23,57	0,38
				23,31	0,28
				22,97	0,31
				24,14	0,34
				23,46	0,41

b) Compositions isotopiques de carbone

Carb. (-5,39 ‰)	erreur	Mex. (-6,37 ‰)	erreur	Arg. (8,17 ‰)	erreur
-5,12	0,23	-7,07	0,19	8,27	0,20
-5,78	0,16	-7,44	0,20	7,36	0,22
-4,24	0,18	-6,96	0,24	8,83	0,22
-5,38	0,15	-6,33	0,25	8,23	0,19
-4,68	0,16	-6,31	0,39	9,13	0,18
-4,83	0,25	-5,80	0,51	9,21	0,23
-5,23	0,15	-5,61	0,50	7,90	0,30
-5,06	0,17	-5,46	0,33	8,99	0,16
-5,11	0,19	-6,16	0,11	8,11	0,24
-5,00	0,26	-6,82	0,23	8,82	0,29
-5,70	0,56	-5,81	0,22	8,95	0,20
-6,04	0,56	-5,22	0,48	7,65	0,31
-6,77	0,66	-7,08	0,40	7,59	0,22
-6,09	0,39	-5,39	0,23	8,60	0,23
-5,93	0,18	-6,17	0,38	7,39	0,26
-5,92	0,24	-7,06	0,31		
		-5,63	0,22		
		-6,60	0,16		

c) Compositions isotopiques de bore

GB4 (-12,80 ‰)	erreur	NBS 951 (0 ‰)	erreur	WP 22 (23,00 ‰)	erreur
-12,99	0,38	-0,19	0,23	23,87	0,80
-11,94	0,25	-0,30	0,40	21,57	1,00
-13,35	0,27	-0,66	0,20	23,57	1,20
-12,93	0,36			22,14	0,94
-11,44	0,34			24,50	1,05
-12,55	0,24			23,64	0,87
-13,97	0,21			22,33	0,87
-12,66	0,14			23,03	0,59
-13,31	0,21			22,38	0,79
-12,84	0,27			22,36	0,90
-12,33	0,28				
-13,28	0,24				
-13,60	0,30				
-12,40	0,40				
-11,82	0,26				
-12,90	0,40				
-13,78	0,27				
-13,05	0,32				
-12,00	0,40				
-12,66	0,29				
-12,92	0,50				
-12,65	0,46				
-11,64	0,51				
-13,06	0,37				

ANNEXE II

*MESURES ISOTOPIQUES D'OXYGENE
PAR SONDE IONIQUE POUR LES
DIFFERENTES SESSIONS D'ANALYSES
SELON LA DISTANCE*

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This not only helps in tracking expenses but also ensures compliance with tax regulations.

In the second section, the author provides a detailed breakdown of the company's revenue streams. This includes sales from various product lines and services. The data shows a steady increase in revenue over the past year, which is attributed to strategic marketing efforts and product diversification.

The third section focuses on the company's operational costs. It details the expenses related to production, distribution, and administrative functions. The analysis reveals that while production costs have remained relatively stable, distribution costs have increased due to higher fuel prices and logistics challenges.

Finally, the document concludes with a summary of the overall financial performance. It highlights the company's strong profitability and its ability to manage costs effectively. The author also outlines key areas for future improvement, such as optimizing the supply chain and exploring new market opportunities.

Annexe II : Valeurs mesurés des $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) par sonde ionique selon la distance pour les différentes sessions d'analyses.

Session	Point	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)	Distance (μm)	erreur ($\pm 1\sigma$)
<i>Mars 1999</i>	1	21,12	220	0,86
	2	19,97	240	0,87
	3	28,93	270	0,92
	4	25,22	280	0,84
	5	24,07	357,5	0,83
	6	29,10	340	0,95
	7	29,54	340	0,84
	8	26,24	320	0,81
	9	28,79	250	0,83
	10	25,96	215	0,82
	11	26,03	205	0,83
	12	23,53	200	0,80
	13	27,20	205	0,81
	14	29,60	160	0,81
	15	28,76	90	0,84
	16	27,97	60	0,82
	17	26,21	35	0,87
	18	25,36	0	0,84
	19	25,37	0	0,83
	20	27,27	45	0,81
	21	29,82	60	0,83
	22	25,72	350	0,84
	23	25,73	380	0,85
	24	28,13	427,5	0,86
	25	26,27	472,5	0,82
	26	28,43	502,5	0,83
	27	22,11	500	0,86
	28	27,82	497,5	0,81
	29	24,51	490	0,89

Session	Point	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)	Distance (μm)	erreur ($\pm 1\sigma$)
<i>Mars 1999</i>	30	28,89	460	0,83
	31	27,03	425	0,85
	32	26,92	380	0,81
<i>Juillet 1999</i>	1	30,11	927,5	0,75
	2	29,13	950	0,79
	3	29,65	975	0,73
	4	29,40	1000	0,74
	5	29,33	1035	0,74
	6	28,51	1055	0,77
	7	28,62	1070	0,75
	8	30,65	1070	0,74
	9	29,89	1070	0,73
	10	28,11	1045	0,77
	11	29,76	1000	0,74
	12	28,41	937,5	0,75
	13	29,02	535	0,31
	14	28,18	540	0,30
	15	29,41	560	0,42
	16	28,30	600	0,31
	17	28,44	415	0,36
	18	28,14	380	0,35
	19	28,55	355	0,36
	20	27,24	660	0,44
	21	27,03	690	0,35
	22	26,80	710	0,41
	23	27,19	765	0,30
	24	26,39	816	0,33
	25	25,57	865	0,32
	26	25,97	892,5	0,33
	27	26,30	880	0,38
	28	25,80	805	0,32
	29	25,46	395	0,30

Session	Point	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)	Distance (μm)	erreur ($\pm 1\sigma$)
<i>Juillet 1999</i>	30	25,59	350	0,37
	31	25,52	345	0,37
	32	24,46	1130	0,27
	33	25,34	1175	0,30
	34	25,39	1195	0,36
	35	25,26	1195	0,35
	36	25,82	1255	0,41
<i>Janvier 2000</i>	1	28,69	120	0,40
	2	24,46	210	0,35
	3	23,25	472,5	0,33
	4	23,87	840	0,31
	5	23,20	1195	0,31
	6	22,14	1360	0,28
	7	25,47	2790	0,32
	8	24,69	3640	0,34
	9	28,50	3850	0,55
	10	27,74	892,5	1,05
	11	25,86	790,5	1,02
	12	28,23	600	1,00
	13	30,07	535	1,07
	14	26,26	345	1,02
	15	28,40	1000	1,12
	16	29,61	952,5	1,06
	17	27,86	937,5	1,02
	18	28,80	1000	0,97
	19	23,20	1152,5	1,12
	20	28,28	3720	0,50
<i>Février 2000</i>	1	23,88	5775	0,56
	2	23,52	5690	0,56
	3	25,95	5500	0,55
	4	25,39	5110	0,51
	5	30,29	4935	0,50

Session	Point	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)	Distance (μm)	erreur ($\pm 1\sigma$)
<i>Février 2000</i>	6	28,25	4915	0,57
	7	27,76	4680	0,59
	8	24,99	4450	0,51
	9	25,52	4330	0,50
	10	27,67	4025	0,60
	11	28,52	3960	0,50
	12	28,50	3850	0,55
	13	28,28	3720	0,50
	14	30,00	3590	0,51
	15	30,22	3500	0,58
	16	29,98	3430	0,50
	17	25,36	3450	0,56
	18	28,00	3220	0,51
	19	25,20	2720	0,52
	20	26,11	2560	0,85
	21	27,87	2460	0,48
<i>Juillet 2000</i>	1	23,07	4680	0,43
	2	26,66	4940	0,39
	3	25,57	5022,5	0,54
	4	25,60	5252,5	0,46
	5	25,20	5300	0,45
	6	24,79	5305	0,55
	7	24,40	5385	0,49
	8	24,46	5445	0,45
	9	23,43	5500	0,43
	10	25,65	5650	0,37
	11	26,13	5690	0,33
	12	26,87	5725	0,42
	13	25,47	5745	0,35
	14	26,45	5745	0,42
	15	24,18	5775	0,68
	16	25,35	5850	0,43

Session	Point	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)	Distance (μm)	erreur ($\pm 1\sigma$)
<i>Juillet 2000</i>	17	26,37	5930	0,48
	18	26,38	5960	0,67
	19	26,16	6110	0,49
	20	26,16	6195	0,36
	21	24,02	6315	0,49
	22	24,95	6375	0,55
	23	24,60	6545	0,77
	24	24,22	6660	0,58
	25	24,65	6745	0,41
	26	25,84	6775	0,46
	27	23,89	6845	0,40
	28	25,96	6910	0,37
	29	24,05	6975	0,58
	30	23,91	7045	0,43
	31	23,58	7100	0,47
	32	24,03	7155	0,57
	33	24,20	7225	0,31
	34	25,25	7120	0,31
	35	26,31	7095	0,29
	36	24,55	7020	0,50
	37	24,70	6975	0,45
	38	26,61	6550	0,40
	39	26,88	6440	0,29
	40	28,57	6490	0,30
	41	27,76	6300	0,45
	42	26,32	6245	0,50
	43	27,63	6185	0,40
	44	26,64	6095	0,35
	45	25,49	5990	0,40
	46	26,39	5725	0,56
	47	25,75	5540	0,48
	48	26,85	5280	0,33
	49	24,55	5110	0,61

Session	Point	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)	Distance (μm)	erreur ($\pm 1\sigma$)
<i>Juillet 2000</i>	50	24,77	5022,5	0,36
	51	25,88	4825	0,44
	52	25,69	4735	0,49
	53	25,04	4700	0,34
	54	26,60	4575	0,35
	55	25,73	4485	0,39
	56	24,88	4380	0,43
	57	25,69	4257,5	0,38
	58	26,84	4082,5	0,36
	59	27,64	3992,5	0,48
	60	26,08	3930	0,44
	61	25,69	3850	0,34
	62	26,67	3670	0,39
	63	26,35	3560	0,38
	64	26,48	472,5	0,49
	65	21,59	2410	0,37
<i>Novembre 2000</i>	1	27,61	1210	0,35
	2	28,58	1355	0,38
	3	26,29	1260	0,41
	4	27,69	1380	0,40
	5	26,70	1470	0,33
	6	27,55	1510	0,34
	7	25,38	1540	0,36
	8	26,48	1590	0,49
	9	25,57	1675	0,41
	10	27,56	1760	0,36
	11	28,06	1845	0,32
	12	26,70	1920	0,41
	13	26,37	1920	0,34
	14	26,43	1970	0,41
	15	24,90	2080	0,48
	16	23,95	2060	0,34
	17	24,64	2070	0,48

Session	Point	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)	Distance (μm)	erreur ($\pm 1\sigma$)
<i>Novembre 2000</i>	18	24,97	2145	0,42
	19	25,51	2240	0,49
	20	25,77	2310	0,40
	21	25,51	2545	0,42
	22	26,19	2590	0,48
	23	26,82	2690	0,36
	24	26,01	2775	0,38
	25	25,36	2875	0,37
	26	25,91	2985	0,33
	27	26,34	3195	0,32

ANNEXE III

MESURES ISOTOPIQUES D'OXYGENE

PAR SONDE IONIQUE

SELON LA DISTANCE

Annexe III : Valeurs mesurées des $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) par sonde ionique selon la distance (μm).

distance (μm)	$\delta^{18}\text{O}$	erreur ($\pm 1 \sigma$)
0	25,36	0,84
0	25,37	0,83
35	26,21	0,87
45	27,27	0,81
60	29,82	0,83
60	27,97	0,82
90	28,76	0,84
120	28,69	0,40
160	29,60	0,81
200	23,53	0,80
205	26,03	0,83
205	27,20	0,81
210	24,46	0,35
215	25,96	0,82
220	21,12	0,86
240	19,97	0,87
250	28,79	0,83
280	25,22	0,84
320	26,24	0,81
340	29,10	0,95
340	29,54	0,84
345	25,52	0,37
345	26,26	1,02
350	25,59	0,37
350	25,72	0,84
355	28,55	0,36
357,5	24,07	0,83
380	28,14	0,35
380	26,92	0,81
380	25,73	0,85
395	25,46	0,30
415	28,44	0,36

425	27,03	0,85
427,5	28,13	0,86
460	28,89	0,83
472,5	26,27	0,82
472,5	23,25	0,33
472,5	26,48	0,49
490	24,51	0,89
497,5	27,82	0,81
500	22,11	0,86
502,5	28,43	0,83
535	30,07	1,07
535	29,02	0,31
540	28,18	0,30
560	29,41	0,42
600	28,30	0,31
600	28,23	1,00
660	27,24	0,44
690	27,03	0,35
710	26,80	0,41
765	27,19	0,30
790,5	25,86	1,02
805	25,80	0,32
816	26,39	0,33
840	23,87	0,31
865	25,57	0,32
880	26,30	0,38
892,5	25,97	0,33
892,5	27,74	1,05
927,5	30,11	0,75
937,5	27,86	1,02
937,5	28,41	0,75
950	29,13	0,79
952,5	29,61	1,06
975	29,65	0,73
1000	29,40	0,74
1000	29,76	0,74
1000	28,80	0,97

1000	28,40	1,12
1035	29,33	0,74
1045	28,11	0,77
1055	28,51	0,77
1070	28,62	0,75
1070	29,89	0,73
1070	30,65	0,74
1130	24,46	0,27
1152,5	23,20	1,12
1175	25,34	0,30
1195	25,39	0,36
1195	25,26	0,35
1195	23,20	0,31
1210	27,61	0,35
1255	25,82	0,41
1260	26,29	0,41
1355	28,58	0,38
1360	22,14	0,28
1380	27,69	0,40
1470	26,70	0,33
1510	27,55	0,34
1540	25,38	0,36
1590	26,48	0,49
1675	25,57	0,41
1760	27,56	0,36
1845	28,06	0,32
1920	26,70	0,41
1920	26,37	0,34
1970	26,43	0,41
2060	23,95	0,34
2070	24,64	0,48
2080	24,90	0,48
2145	24,97	0,42
2240	25,51	0,49
2310	25,77	0,40
2410	21,59	0,37
2460	27,87	0,48

2545	25,51	0,42
2560	26,11	0,85
2590	26,19	0,48
2690	26,82	0,36
2720	25,20	0,52
2775	26,01	0,38
2790	25,47	0,32
2875	25,36	0,37
2985	25,91	0,33
3195	26,34	0,32
3220	28,00	0,51
3430	29,98	0,50
3450	25,36	0,56
3500	30,22	0,58
3560	26,35	0,38
3590	30,00	0,51
3640	24,69	0,34
3670	26,67	0,39
3720	28,28	0,50
3850	25,69	0,34
3850	28,50	0,55
3930	26,08	0,44
3960	28,52	0,55
3992,5	27,64	0,48
4025	27,67	0,60
4082,5	26,84	0,36
4257,5	25,69	0,38
4330	25,52	0,50
4380	24,88	0,43
4450	24,99	0,51
4485	25,73	0,39
4575	26,60	0,35
4680	27,76	0,59
4680	23,07	0,43
4700	25,04	0,34
4735	25,69	0,49
4825	25,88	0,44

4915	28,25	0,57
4935	30,29	0,50
4940	26,66	0,39
5022,5	25,57	0,54
5022,5	24,77	0,36
5110	24,55	0,61
5110	25,39	0,51
5252,5	25,60	0,46
5280	26,85	0,33
5300	25,20	0,45
5305	24,79	0,55
5385	24,40	0,49
5445	24,46	0,45
5500	23,43	0,43
5500	25,95	0,55
5540	25,75	0,48
5650	25,65	0,37
5690	26,13	0,33
5690	23,52	0,56
5725	26,87	0,42
5725	26,39	0,56
5745	25,47	0,35
5745	26,45	0,42
5775	24,18	0,68
5775	23,88	0,56
5850	23,35	0,43
5930	26,37	0,48
5960	26,38	0,67
5990	25,49	0,40
6095	26,64	0,35
6110	26,16	0,49
6185	27,63	0,40
6195	26,16	0,36
6245	26,32	0,50
6300	27,76	0,45
6315	24,02	0,49
6375	24,95	0,55

6440	26,88	0,29
6490	28,57	0,30
6545	24,60	0,77
6550	26,61	0,40
6660	24,22	0,58
6745	24,65	0,41
6775	25,84	0,46
6845	23,89	0,40
6910	25,96	0,37
6975	24,05	0,58
6975	24,70	0,45
7020	24,55	0,50
7045	23,91	0,43
7095	26,31	0,29
7100	23,58	0,47
7120	25,25	0,31
7155	24,03	0,57
7225	24,20	0,31

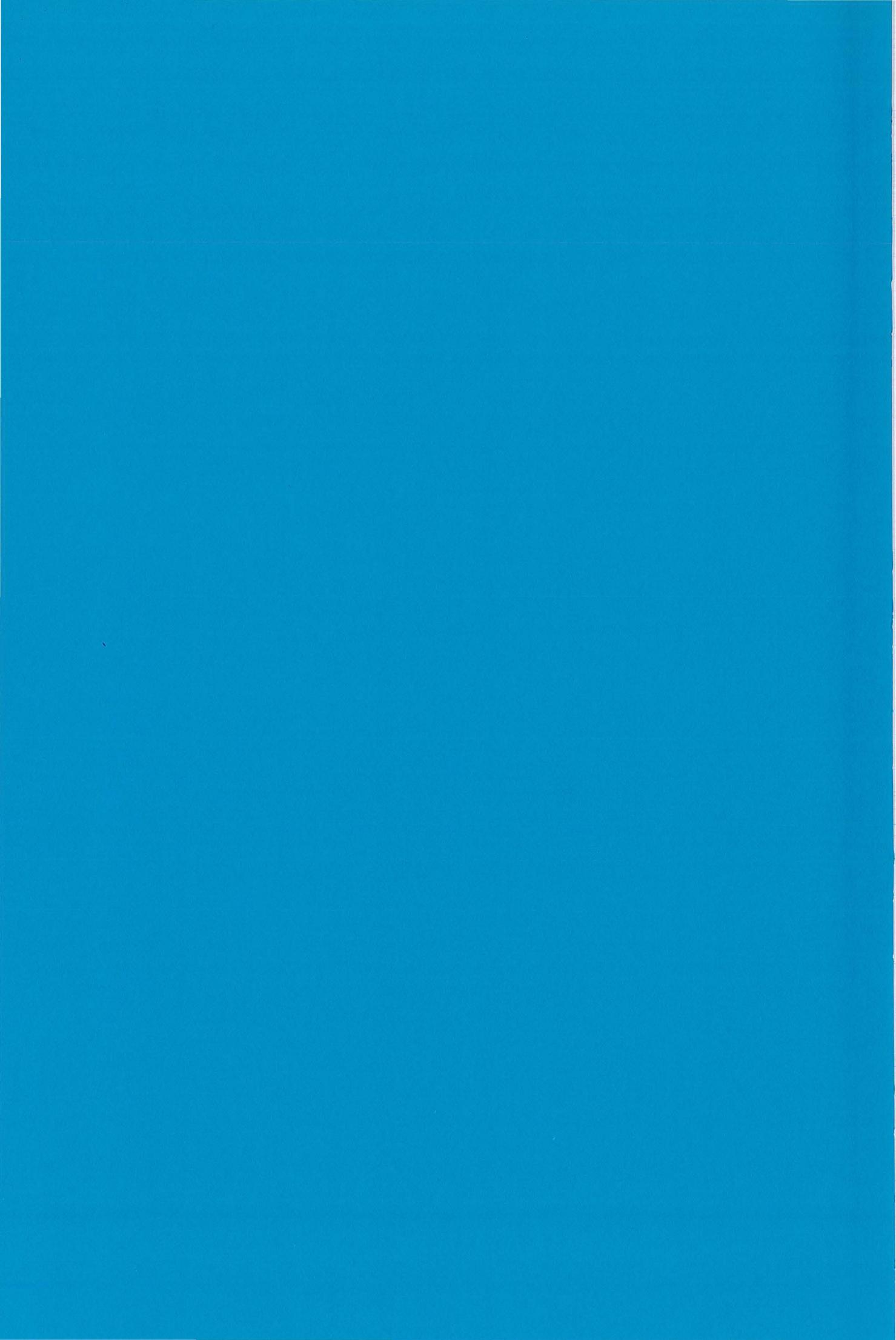
ANNEXE IV

MESURES ISOTOPIQUES D'OXYGENE

PAR SONDE IONIQUE

SELON LA DISTANCE

POUR LES ZONES 1 ET 2



Annexe IV : Mesures de $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) par sonde ionique et distance (μm) pour les zones 1 et 2.

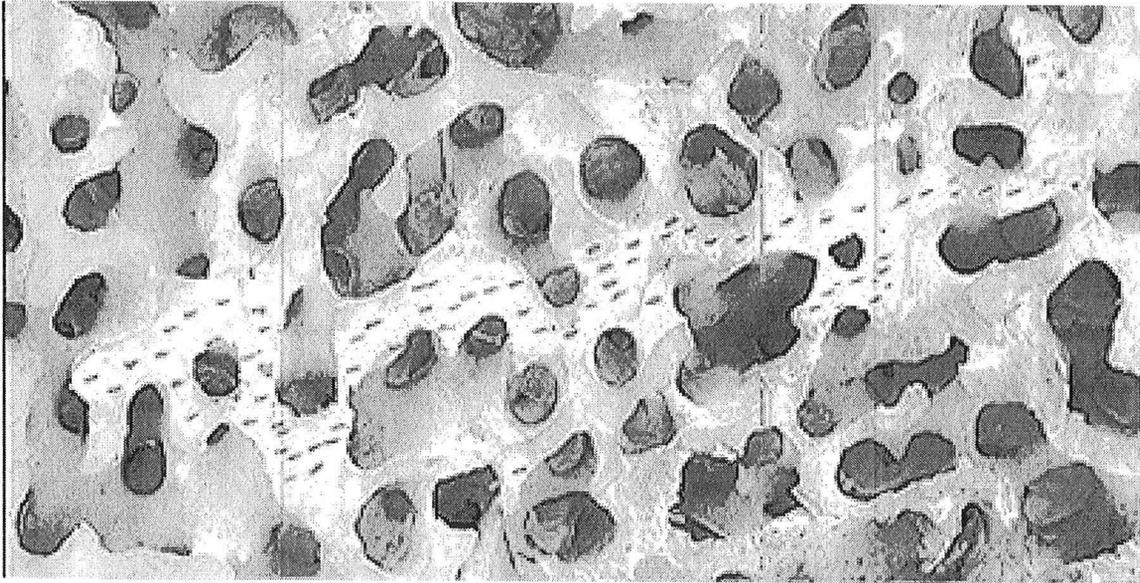
Zones	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)	distance (μm)	erreur ($\pm 1\sigma$)
Zone 1	22,63	0	0,54
	24,99	55	0,49
	23,81	140	0,59
	25,84	180	0,56
	23,80	215	0,53
	25,09	22,5	0,53
	22,06	242,5	0,61
	21,12	242,5	0,66
	23,48	262,5	0,56
	23,33	280	0,59
	23,15	310	0,50
	23,44	335	0,64
	22,95	335	0,62
	23,85	375	0,64
	25,31	417,5	0,50
	26,55	460	0,52
	24,93	485	0,54
	27,12	525	0,49
	21,77	575	0,50
	26,25	622,5	0,53
	25,17	667,5	0,49
	25,35	710	0,53
	23,06	750	0,52
	26,09	760	0,51
	25,37	760	0,48
	25,43	800	0,54
	21,38	835	0,53
	19,85	860	0,47
	19,44	885	0,59

Zones	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)	distance (μm)	erreur ($\pm 1\sigma$)
<i>Zone 1</i>	20,19	885	0,67
	19,16	900	0,62
	22,17	900	0,49
	26,75	980	0,41
	26,31	1010	0,56
	26,84	1030	0,44
	30,16	1085	0,51
	29,59	1100	0,60
	26,37	1125	0,57
	25,57	1135	0,57
	29,51	1135	0,52
	25,23	1155	0,54
	26,54	1165	0,60
	23,85	1170	0,52
	23,82	1170	0,51
	28,17	1170	0,48
	27,47	1170	0,46
	23,42	1195	0,51
	25,27	1215	0,56
	25,86	1250	0,49
	24,95	1260	0,49
	23,73	1260	0,48
	25,11	1265	0,41
	26,83	1310	0,41
	26,43	1345	0,40
	22,25	1372,5	0,44
<i>Zone 2</i>	24,80	0	0,21
	24,66	30	0,24
	24,54	60	0,22
	28,61	80	0,25
	27,83	110	0,19
	27,59	110	0,21

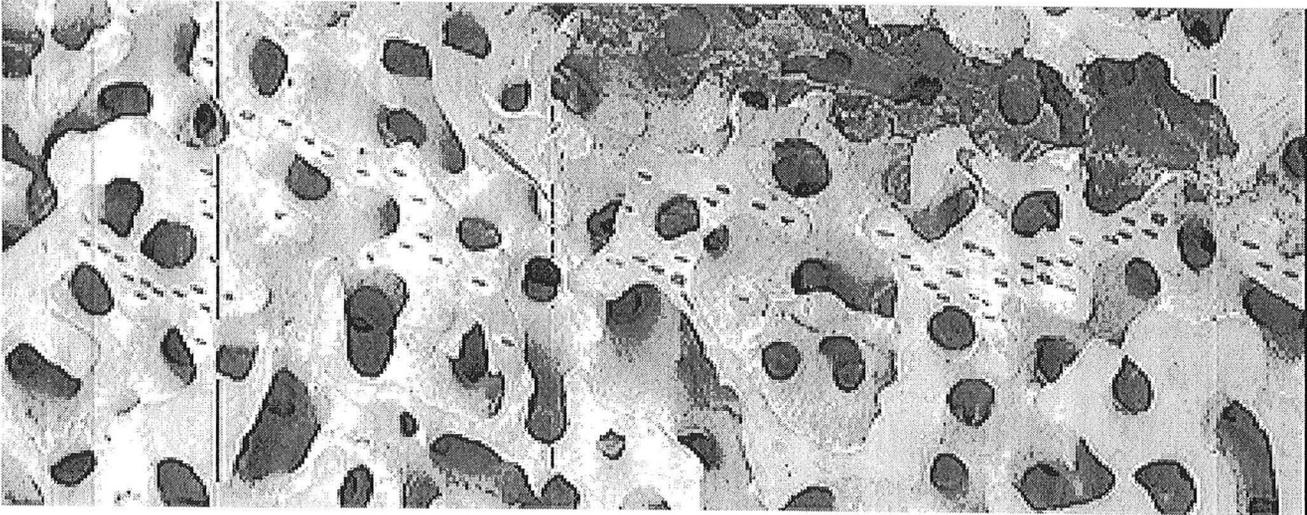
Zones	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)	distance (μm)	erreur ($\pm 1\sigma$)
<i>Zone 2</i>	24,35	110	0,21
	27,63	130	0,24
	27,84	160	0,25
	25,04	170	0,49
	26,51	190	0,21
	22,64	190	0,40
	24,53	190	0,32
	23,88	200	0,44
	22,00	200	0,37
	20,48	230	0,38
	22,78	280	0,33
	23,34	265	0,18
	22,87	305	0,33
	24,27	340	0,30
	25,82	400	0,28
	24,03	460	0,24
	26,63	485	0,42
	24,44	495	0,36
	23,41	515	0,22
	25,10	535	0,45
	21,76	625	0,25
	24,50	725	0,28
	29,31	885	0,30
	26,91	889	0,23
	28,17	899	0,20
	27,85	959	0,23
	27,07	999	0,22
	26,68	1039	0,26
	24,20	1119	0,21
	26,51	1119	0,40
	29,00	1489	0,21
	27,83	1524	0,22
	26,02	1554	0,27

Zones	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)	distance (μm)	erreur ($\pm 1\sigma$)
<i>Zone 2</i>	27,06	1594	0,23
	25,36	1594	0,39
	26,83	1634	0,20
	21,19	1634	0,45
	27,36	1714	0,31
	24,50	1714	0,32
	26,44	1809	0,27
	26,87	1859	0,20
	24,43	2049	0,26
	24,36	2079	0,21
	25,49	2139	0,27
	24,14	2189	0,27
	21,75	1169	0,46
	25,19	1029	0,44

ZONE 1



ZONE 2



ANNEXE V

Oxygen Isotopes and Emerald Trade Routes Since Antiquity

Giuliani G., Chaussidon M., Schubnel H.-J., Piat D. H., Rollion-Bard C., France-Lanord C., Giard D., de Narvaez D. & Rondeau B.

Science, Volume 287, pages 631-633

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial statements. This includes not only sales and purchases but also expenses, income, and transfers.

The second part of the document provides a detailed explanation of the accounting cycle. It outlines the ten steps involved in the process, from identifying the accounting entity to preparing financial statements. Each step is described in detail, with examples provided to illustrate the concepts.

The third part of the document discusses the various types of accounts used in accounting. It explains the difference between assets, liabilities, and equity accounts, and how they are classified. It also discusses the importance of understanding the normal balances for each type of account.

The fourth part of the document discusses the process of adjusting entries. It explains why adjusting entries are necessary and how they are prepared. It provides examples of adjusting entries for depreciation, amortization, and accrued expenses.

The fifth part of the document discusses the preparation of financial statements. It explains how the adjusted trial balance is used to prepare the income statement, balance sheet, and statement of owner's equity. It also discusses the importance of comparing the financial statements to the previous period to identify trends.

The sixth part of the document discusses the closing process. It explains how the temporary accounts (revenues, expenses, and dividends) are closed to the permanent accounts (retained earnings). It provides a step-by-step guide to the closing process.

The seventh part of the document discusses the importance of internal controls. It explains how internal controls help to prevent errors and fraud, and how they can be designed to ensure the accuracy and reliability of the financial statements.

The eighth part of the document discusses the role of the accountant. It explains the various responsibilities of an accountant, including recording transactions, preparing financial statements, and providing advice to management.

The ninth part of the document discusses the importance of ethics in accounting. It explains how accountants are expected to adhere to a code of ethics and how this helps to maintain the trust of the public.

The tenth part of the document discusses the future of accounting. It discusses the impact of technology on the profession and the need for accountants to stay current in their knowledge and skills.

28 January 2000

Science

Vol. 287 No. 5453
Pages 537-756 \$8



AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE

COVER An emerald in its gangue. This crystal (5 mm in length) is from the main Colombian mine of Coscuez. The oxygen isotopic ratio of Coscuez emeralds is diagnostic and can be used to trace the origin of historical gems, especially "old mine" emeralds that were cut in the 18th century in India. [Photograph: Hervé Conge; reprinted with permission from Association Française de Gemmologie, CNRS, IRD]

Oxygen Isotopes and Emerald Trade Routes Since Antiquity

Gaston Giuliani,^{1,2*} Marc Chaussidon,² Henri-Jean Schubnel,³ Daniel H. Piat,⁴ Claire Rollion-Bard,² Christian France-Lanord,² Didier Giard,⁴ Daniel de Narvaez,⁵ Benjamin Rondeau³

Oxygen isotopic compositions of historical emerald artifacts from the Gallo-Roman period to the 18th century indicate that during historical times, artisans worked emeralds originating from deposits supposedly discovered in the 20th century. In antiquity, Pakistani and Egyptian emeralds were traded by way of the Silk Route. Together with Austrian stones, they were the only source of gem-quality emeralds. Immediately after the discovery of the Colombian mines by Spaniards in the 16th century, a new trade route was established, first via Spain to Europe and India and then directly via the Philippines to India. Since then, Colombian emeralds have dominated the emerald trade, and most of the high-quality emeralds cut in the 18th century in India originated from Colombia.

Since Egyptian times, emeralds have played a key role in the history of civilizations, being a symbol of eternity and power and an artifact of legend (1, 2). Despite numerous studies based on historical records and on gemological characteristics such as color or mineral and fluid inclusions, the origin of most emeralds set in historical treasures remains uncertain or even enigmatic. This is the case for the so-called "old mine" emeralds (1, 3), which were distributed all over the world by Indian traders under the influence of the Bobur Moghul dynasty in the 16th century. It has been claimed that these famous emeralds came from old mines located somewhere in southeast Asia, although all the deposits in middle and far eastern Asia were officially discovered in the 20th century. Here we describe the results of an oxygen isotopic study of nine emeralds that have acquired an historical dimension and that were selected to cover a large period of time, from the Gallo-Roman epoch to the 18th century. The $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio of lattice oxygen in emeralds, added to more classical gemological characteristics, allow us to determine their provenance (4) and to

document the evolution of emerald trade routes.

The oldest dated artifact we studied is a Gallo-Roman earring (property of the Muséum National d'Histoire Naturelle in Paris) made of gold and emerald and discovered in Miribel (Ain, France) in 1997. We also analyzed four emeralds from the treasury of the Nizam of Hyderabad (India) cut in the 18th century A.D. They are classically called "old mine" emeralds, and their historical record could go back to Alexander the Great (~300 B.C.) (3). We also studied the emerald from the Holy Crown of France (51.5 carats, property of the Muséum National d'Histoire Naturelle in Paris), which was set on the central jewel lily of the crown of France by Louis IX (Saint Louis), king of France between 1226 and 1270 A.D. Finally, we studied two large emeralds (property of the Muséum National d'Histoire Naturelle in Paris) that were used by Abbé Hauy, the founder of mineralogy, to describe the mineral emerald in 1806. In addition, we analyzed a rough emerald (1.51 carats, property of the Mel Fisher Maritime Heritage Society in Key West, Florida, USA) that is one of the 2300 stones recovered from the wreck of the *Nuestra Señora de Atocha* Spanish galleon, which sank off the coast of Florida in 1622 A.D. (5).

Ion microprobe oxygen isotopic analysis (6) shows that these emeralds have variable $\delta^{18}\text{O}$ values ranging from 7.5 per mil (‰) to 24.7‰. This range covers nearly all of the range known to exist in emerald deposits worldwide, that is, from 6.2 to 24.8‰ (4). It reflects variations in the isotopic composition of the hydrothermal fluids from which emeralds crystallized, the

$\delta^{18}\text{O}$ value of the fluid being controlled by (i) the composition of the rocks through which the fluids were channeled (7), (ii) the intensity of the fluid-rock interactions, and (iii) the temperature of the fluid. Because the $\delta^{18}\text{O}$ values in each deposit typically span less than 1‰ (8), they are a good fingerprint of the origin of emeralds (Fig. 1). These can be combined with the gemological properties commonly used to characterize emeralds (9) in order to determine the origin of emeralds.

Egyptian pharaohs are supposed to have initiated the trade of emeralds by the exploitation of the Cleopatra mines (~1500 B.C.) (2). They traded emeralds to Asia, exchanging them for lapis lazuli from Afghanistan. Later, Habachtal emeralds in Austria, known by the Celts, were exploited by the Romans (1). Thus, on historical grounds, mines located in Egypt and Austria were the only sources of emerald in the world until 1545 A.D., when the Spaniards exploited the Colombian Chivor mines (10). This view is confirmed by the $\delta^{18}\text{O}$ value measured for the famous Saint

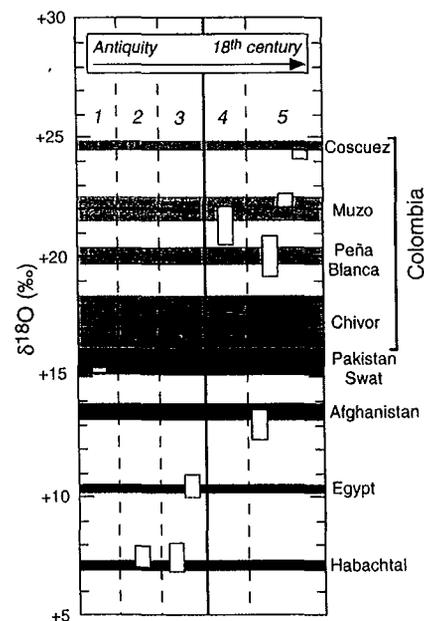


Fig. 1. The $\delta^{18}\text{O}$ values of the nine emeralds we analyzed (white boxes). This diagram shows the mining areas (black and gray fields) that are thought to have been exploited historically (4). The samples are ordered chronologically. All the samples have $\delta^{18}\text{O}$ values that are characteristic of a specific origin. 1: Gallo-Roman earring. 2: Holy Crown of France. 3: Hauy's emeralds. 4: Spanish galleon wreck. 5: old mine emeralds.

¹Institut de Recherche pour le Développement, ²Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG)-CNRS, Boîte Postale 20, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France. ³Laboratoire de Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle, 61 rue Buffon, 75005 Paris, France. ⁴Association Française de Gemmologie, 7 rue Cadet, 75009 Paris, France. ⁵Compania Mineira Rio Dulce, Carrera 11, Numero 89-38, Oficio 207, Bogotá, Colombia.

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: giuliani@crpg.cnrs-nancy.fr

Louis emerald of the crown of France, whose historical record goes back to 1226 A.D. (2). Its $\delta^{18}\text{O}$ value of $7.50 \pm 0.5\text{‰}$ (three analyses) is compatible with only three known emerald deposits, located in Austria ($\delta^{18}\text{O} = 7.1 \pm 0.1\text{‰}$), Zimbabwe ($\delta^{18}\text{O} = 7.5 \pm 0.5\text{‰}$), and Brazil ($\delta^{18}\text{O} = 6.8 \pm 0.4\text{‰}$). Because Brazil was discovered in the 16th century by the Portuguese and the Sandawana emerald deposit in Zimbabwe was discovered in 1956 (11), the $\delta^{18}\text{O}$ value of the Saint Louis emerald demonstrates its origin from the Habachtal mines in Austria. This is also in accordance with the observation that microscopic features characteristic of Sandawana emeralds—amphibole inclusions (actinolite, tremolite, and cummingtonite) and decrepitated fluid inclusions—are not observed in the Saint Louis emerald. In addition, mica crystals and aqueous-carbonic fluid inclusions comparable to those described for the Habachtal emeralds (12, 13) have been identified in the Saint Louis emerald. The two emeralds described by Abbé Hauy in 1806 have $\delta^{18}\text{O}$ values compatible with an origin from the Habachtal mines for sample H-3224 ($\delta^{18}\text{O} = 7.6$, one analysis) and from Egypt for sample H-3255 ($\delta^{18}\text{O} = 10.5$, one analysis).

The $\delta^{18}\text{O}$ value of the emerald from the Gallo-Roman earring discovered in Miribel shows that emerald sources other than Egypt

and Austria were exploited in the world during antiquity. This emerald has a $\delta^{18}\text{O}$ value of $15.2 \pm 0.3\text{‰}$ (two analyses). The only known occurrence of emeralds with such a $\delta^{18}\text{O}$ value is the Swat-Mingora district in Pakistan, which contains emerald with values of 15.1 to 16.2‰ (Fig. 1). Thus, emeralds were mined or picked up from the Peshawar and Swat valleys. This result is consistent with the independent development of wealthy kingdoms in years B.C., such as Gandhara (grouping the Kabul, Peshawar, and Swat valleys) in what is now Pakistan and Afghanistan (14). During this period, long-distance trade routes were developing, and part of the Silk Route ran from the northern areas of Pakistan through the Peshawar, Swat, and Kabul valleys (Fig. 2). Because of their location along the Swat river, which is the natural geographic way of communication between Pakistan and Afghanistan, the emerald deposits of Swat-Mingora could have been discovered and exploited temporarily.

The existence of emeralds of exceptional gem quality in Colombia completely modified world trade of emeralds. The first Colombian emeralds were known in Europe before 1520 A.D. (15, 16). Soon after, the most important deposits were exploited by the Spaniards, in 1545 A.D. for the Chivor mines and 1594 A.D. for the Muzo mines. The rapid development of the trade of Colombian em-

eralds is demonstrated by the $\delta^{18}\text{O}$ value of the emerald recovered from the wreck of the *Nuestra Señora de Atocha* Spanish galleon, which sank off the coast of Florida in 1622 A.D. With a $\delta^{18}\text{O}$ value of $21.0 \pm 0.8\text{‰}$ (14 analyses), the provenance of this stone is clearly from the Muzo district in the western emerald zone of Colombia; more precisely, from the Tequendama mine (Fig. 1). This provenance cannot be located more precisely because emeralds were not registered in the manifest of the galleon, but the Colombian origin is consistent with the observation of fluid inclusions bearing three phases (17, 18) in several of the stones recovered from the wreck.

The $\delta^{18}\text{O}$ values demonstrate that emeralds mined in Colombia were traded throughout Europe and the Middle East and into India. The best examples of such stones are the old mine emeralds, whose origins were previously unknown (1, 3). Three of four such old mine emeralds coming from the treasure of the Nizam of Hyderabad (India) have $\delta^{18}\text{O}$ values demonstrating a Colombian origin (Fig. 1). These three emeralds come from three different mines, all located in the western emerald zone of Colombia: the Peña Blanca mine (19) for emerald OM441 (4.41 carats; $\delta^{18}\text{O} = 20.0 \pm 0.8\text{‰}$, eight analyses), the Coscuez mine for emerald OM618 (4.92 carats; $\delta^{18}\text{O} = 24.3$, one analysis), and the Tequendama mine for emerald

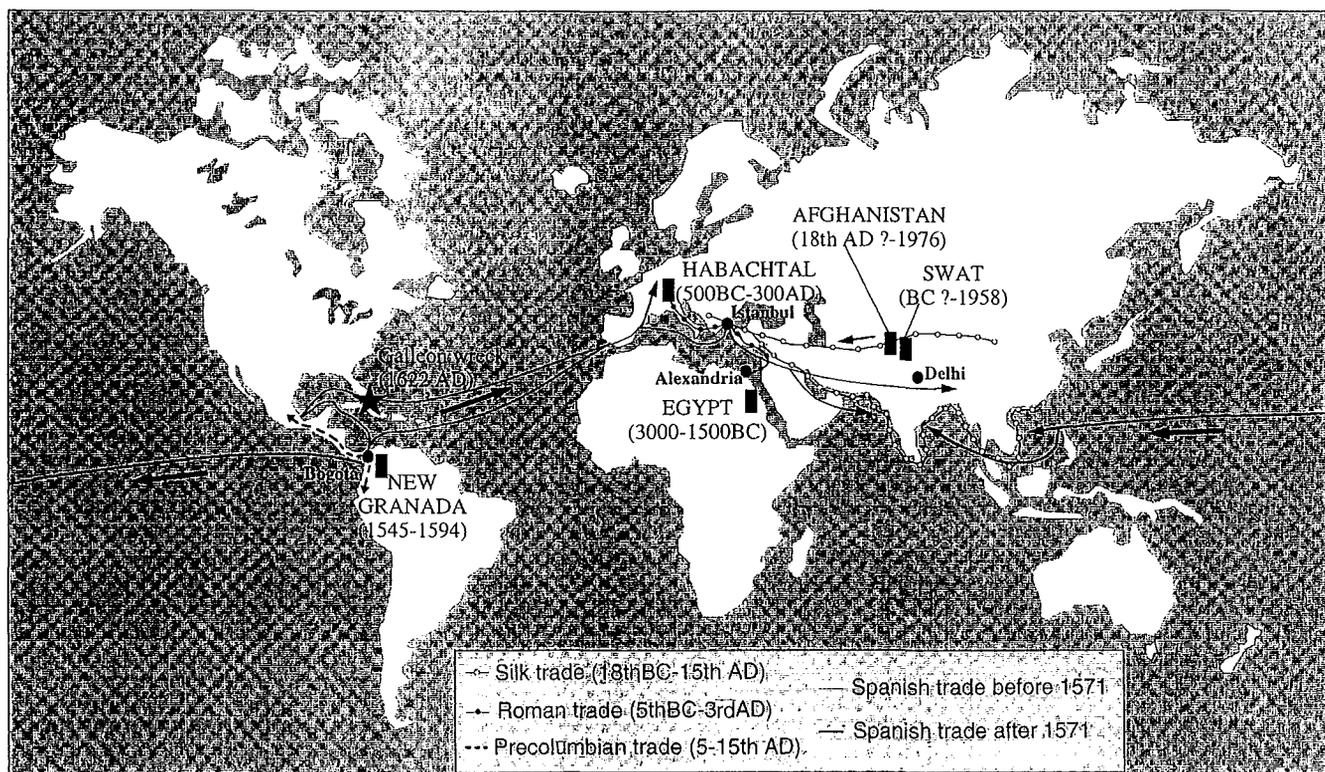


Fig. 2. Emerald trade routes. The five major routes claimed on historical grounds are indicated. The emerald deposits exploited historically are represented by black boxes and their supposed dates of exploitation are indicated in parentheses. The present $\delta^{18}\text{O}$ values of emerald demonstrate

that the Silk Route was used to trade emeralds from Egypt, Pakistan, and Habachtal between Asia and Europe, and that since the beginning of the 16th century, the Spanish established the trade of Colombian emeralds to Asia, first across the Atlantic and then across the Pacific Ocean.

OM1361 (13.61 carats; $\delta^{18}\text{O} = 22.3$, one analysis). This result contradicts the proposed origin of old mine emeralds from lost mines located in southeast Asia but validates gemological observations by Ward (1). The fourth old mine emerald analyzed (OM 451, 4.51 carats) has a value of $13.0 \pm 0.6\text{‰}$ (two analyses), which is suggestive of an origin in Afghanistan. Mines located in the Pansher valley in Afghanistan contain emeralds having $\delta^{18}\text{O}$ values ranging from 13.2 and 13.9‰ (4). These Afghan mines were mapped by the Soviets in 1976, but the $\delta^{18}\text{O}$ value of old mine emerald OM451 shows that these mines were already exploited at least as early as the 18th century.

The $\delta^{18}\text{O}$ values of old mine emeralds thus indicate that in the 17th and 18th centuries A.D., famous treasures found today in India, in the Topkapi Sarayi Palace and in the Markazi Bank, were constituted not only from New World stones (probably constituting the dominant fraction) but also, as previously proposed, from old Asian emeralds.

References and Notes

1. F. Ward, *Emeralds* (Gem Book Publishers, Bethesda, MD, 1993).
2. E. Gonthier, in *L'émeraude*, G. Giard, G. Giuliani, A. Cheillettz, E. Fritch, E. Gonthier, Eds. (Association Française de Gemmologie Press, Paris, 1998), pp. 27–32.
3. F. H. Forestier and D. H. Piat, in *L'émeraude*, G. Giard, G. Giuliani, A. Cheillettz, E. Fritch, E. Gonthier, Eds. (Association Française de Gemmologie Press, Paris, 1998), pp. 139–145. Indian traders use the terms old mine emeralds or Moghul emeralds to designate emeralds of exceptional color, carat weight, cut, and clarity. These stones were cut in the 17th and 18th centuries A.D., but some of them might originate from older treasures. These emeralds have an unknown origin, but they are classically advocated to come from old mines lost in the past. They are also called "Bactriane" emeralds by historians who think that they were picked up by Alexander the Great in 300 B.C. during his far eastern conquest via the Pansher Valley in Afghanistan.
4. G. Giuliani *et al.*, *Miner. Deposita* **33**, 513 (1998).
5. The *Nuestra Señora de Atocha* galleon sank on 4 September 1622 off the coast of Florida when ravaged by a hurricane [E. Lyon, *Natl. Geogr.* **149**, 786 (1976)]. In 1985, divers found the *Atocha* galleon and recovered gold, silver, and 2300 rough emeralds [E. Lyon, *Natl. Geogr.* **161**, 228 (1982)].
6. The oxygen isotopic ratios ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) of the emeralds were determined with the CRPG-CNRS Cameca 1270 ion microprobe, using a Cs^+ primary beam and electron bombardment and analyzing in monocollection mode the ^{16}O and ^{18}O secondary ions at a mass resolution of ≈ 4500 . Cut emeralds were oriented so that flat surfaces could be sputtered. The instrumental mass fractionation was calibrated on a set of emerald standards of different compositions and different crystallographic orientations previously measured in bulk by conventional mass spectrometry (4). The $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios were determined with a precision of $\approx \pm 0.6\text{‰}$ (1σ) and are reported here with $\delta^{18}\text{O}$ notation, in per mil variations relative to the international standard mean ocean water standard, whose $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio is 2.0052×10^{-2} . The craters produced on the emeralds were ≈ 10 to $20 \mu\text{m}$ in diameter and of a few angstroms depth ($\approx 2 \times 10^{-11}$ g of an emerald were sputtered for one analysis). These spots are invisible to the naked eye, so this method can be considered nearly nondestructive and can be applied to gems of high value.
7. Emerald is the mineral beryl, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, in which a minor amount of Cr(V) is present. Two main types of emerald deposits are recognized worldwide (4): Type I, which corresponds to most of the deposits, involves the intrusion of granitic pegmatites within Cr(V)-bearing

mafic-ultramafics. Type II emerald forms in thrusts, faults, and shear zones in Cr(V)-bearing rocks.

8. Emeralds can be classified in three groups according to their $\delta^{18}\text{O}$ values (4). The first group, with $6.2\text{‰} < \delta^{18}\text{O} < 7.9\text{‰}$, includes emeralds from Brazil (Quadrilátero Ferrífero and Anagé districts), Austria (Habachtal, $\delta^{18}\text{O} = 7.1 \pm 0.1\text{‰}$), Australia (Poonja), and Zimbabwe (Sandawana). The second group, with $8.0\text{‰} < \delta^{18}\text{O} < 12\text{‰}$, includes most of the deposits in the world; that is, those of Zambia, Tanzania, Russia, Madagascar, Egypt ($\delta^{18}\text{O} = 10.3 \pm 0.1\text{‰}$), Pakistan (Kaltharo), and Brazil (Carnaíba and Socotó). The third group, with $\delta^{18}\text{O} > 12\text{‰}$, includes the emerald deposits of Brazil (Santa Terezinha de Goiás), Afghanistan, Pakistan (the Swat-Mingora district), and Colombia (eastern zone, $\delta^{18}\text{O} = 16.8 \pm 0.1\text{‰}$; western zone, $\delta^{18}\text{O} = 21.2 \pm 0.5\text{‰}$).
9. The mineralogical and gemological data that are normally used to determine the origin of natural emeralds are the optical features (refractive indices and birefringence), density, adsorption spectra (ultraviolet and near-infrared), internal characteristics (growth phenomena and solid and fluid inclusions), and the chemical composition. However, the diagnostic value of these data is often restricted, because there may be an overlap for emeralds originating from different localities. On the other hand, the combination of mineralogical and gemological properties can be used, in many cases, to accurately identify emeralds from specific localities. Sometimes, even certain isolated data are highly characteristic. For example, emeralds from the Brazilian deposits of Salininha and Santa Terezinha, as well those from central Nigeria, can be identified by their spectroscopic data.
10. R. Dominguez, in *Historia de las esmeraldas de Colombia* (Graficas Ducal Edition, Bogotá, Colombia, 1965), pp. 131–169.
11. J. C. H. Zwaan, J. Kanis, E. J. Petsch, *Gems Gemol.* **33**, 80 (1997).
12. D. Schwarz, in *Esmeraldas—Inclusões em gemas*, D. Schwarz and Universidade Federal Ouro Preto

(UFOP), Eds. (Imprensa Universitária UFOP, Ouro Preto Publishers, 1987), pp. 304–305.

13. Y. Y. Nwe and G. Grundmann, *Lithos* **25**, 281 (1990).
14. C. Beurdeley, in *Sur les routes de la soie* (Edition Seuil, Fribourg, 1985), pp. 14–35.
15. The first Colombian emeralds in Europe were given to Hernán Cortés by the Aztec emperor Moctezuma II. These gifts were given to Charles Quint and were described by Albrecht Dürer in 1520. Some of these great samples, which were traded through Mesoamerica from the 10th century onward, are now curated at Vienna and Dresden (16).
16. P. Bariand and J.-P. Poirot, in *Larousse des pierres précieuses* (Librairie Larousse, Paris, 1985), pp. 133–142.
17. Primary fluid inclusions trapped in Colombian emeralds are typically brines. At room temperature, the degree of filling of the cavities is fairly constant. The inclusions typically contain a cubic crystal of halite (12 to 15 volume %), a brine (75 volume %), a vapor bubble (10 volume %), and sometimes a liquid carbonic phase (CO_2 liquid up to 3 volume %), which is easily visible in flat and large inclusions. These halite-bearing fluid inclusions are commonly used as the main criteria for diagnosis of Colombian emeralds, but they cannot be used to determine the origin more precisely to find the mine locality.
18. R. E. Kane *et al.*, *Gems Gemol.* **25**, 196 (1989).
19. Oxygen isotope analyses made with the classical fluorination technique (4) on the old mine emerald OM 441 gave a $\delta^{18}\text{O}$ value of $20.5 \pm 0.3\text{‰}$ (three analyses), which overlaps the value range defined by ion microprobe [$\delta^{18}\text{O} = 20.0 \pm 0.8\text{‰}$ (eight analyses)].
20. We thank the Mel Fisher Maritime Heritage Society in Key West, Florida, for providing a rough crystal from the *Nuestra Señora de Atocha* galleon. This is contribution CRPG-CNRS no. 1444.

6 October 1999; accepted 22 November 1999

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame JULLET-LECLERC Anne, Chargé de Recherche CNRS, Laboratoire des Sciences
du Climat et de l'Environnement, Gif sur Yvette**

Monsieur LECUYER Christophe, Professeur, Université de Lyon 1, Villeurbanne

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame ROLLION-BARD Claire

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**«Variabilité des isotopes de l'oxygène dans les coraux porites : développement et
implications des microanalyses d'isotopes stables (B, C, et O) par sonde».**

en vue de l'obtention du titre de

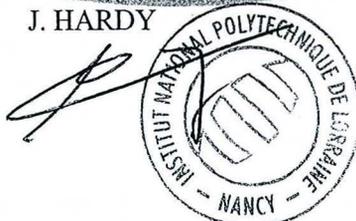
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **«GEOSCIENCES»**

Fait à Vandoeuvre le, 09 mai 2001

Le Président de l'INPL

J. HARDY



Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDOEUVRE CEDEX

Variabilité des isotopes de l'oxygène dans les coraux *Porites*

Des mesures des compositions isotopiques de bore, de carbone et d'oxygène par sonde ionique ont été développées sur des carbonates avec des reproductibilités internes de l'ordre 0,2 ‰ et des reproductibilités externes de l'ordre de 0,9 ‰ pour le bore, 0,65 ‰ pour le carbone et 0,4 ‰ pour l'oxygène. Les volumes analysés sont compris entre $3,5 \cdot 10^{-7}$ et $58,9 \cdot 10^{-7}$ mm³.

Les coraux fournissent un enregistrement des conditions chimiques et physiques de l'eau de mer environnante au moment de la précipitation de leur squelette carbonaté. Leurs $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ apparaissent en déséquilibre par rapport aux fractionnements isotopiques entre l'aragonite inorganique et l'eau. Cet écart est appelé effet "vital". Les mécanismes actuellement proposés pour expliquer cet effet "vital" sont, pour l'oxygène, une variation de pH dans le fluide de calcification (Adkins, 2000) ou un effet cinétique lors de la précipitation de l'aragonite du squelette (McConnaughey, 1989), et pour le carbone, un effet cinétique ou une forte contribution de CO₂ métabolique venant de la respiration du corail qui est appauvri en ¹³C. Les résultats pour les compositions isotopiques de bore, carbone et d'oxygène à l'échelle micrométrique ont plusieurs implications. Le déséquilibre des mesures de $\delta^{13}\text{C}$ reflète sans doute le mélange des deux sources dont provient le CID (Carbone Inorganique Dissous) : le CO₂ métabolique issu de la respiration du corail et le CID venant directement de l'eau de mer. Les variations du $\delta^{18}\text{O}$ à échelle micrométrique sont le résultat de plusieurs processus : (1) des variations de pH de l'ordre de 1 unité montrées par les données de $\delta^{11}\text{B}$; (2) un processus qui fractionnerait les isotopes de l'oxygène et qui s'exprimerait plus à pH basique qu'à pH acide ; (3) des changements biologiques liés à la mise en place des dissépiments ; (4) des hétérogénéités des $\delta^{18}\text{O}$ au niveau des différentes parties du squelette avec notamment les synapticules avec un $\delta^{18}\text{O}$ plus appauvri que les trabécules.

Oxygen isotope variability in corals *Porites*

Ion probe measurements of boron, carbon and oxygen isotope compositions were developed on carbonates with internal reproducibility of about 0.2 ‰ and external reproducibility of about 0.9 ‰ for boron, 0.65 ‰ for carbon and less than 0.5 ‰ for oxygen. Ion probe spots are between 30 and 50 μm long, 15 and 50 μm wide and less than 1 μm and 3 μm in depth according to the number of analyses in the same spot. Thus analysed volumes are between $3,5 \cdot 10^{-7}$ and $58,9 \cdot 10^{-7}$ mm³.

Corals are proxies of chemical and physical conditions of the surrounding seawater at the time of the precipitation of their aragonitic skeleton. Coral $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ appear in disequilibrium relative to isotopic fractionations between inorganic aragonite and seawater. This deviation seems to be systematic and is known as "vital" effect. Several mechanisms are actually proposed to explain the "vital" effect : for oxygen, pH variation in the calcifying fluid (Adkins, 2000) or kinetic effect during aragonite precipitation (McConnaughey, 1989), for carbon, the same kinetic effect as for oxygen or a strong contribution of ¹³C depleted metabolic CO₂ (respiration). Boron, carbon and oxygen isotope compositions of coral skeleton at micrometer scale have several implications. The $\delta^{13}\text{C}$ apparent disequilibrium would reflect the mixing between two sources of DIC (Dissolved Inorganic Carbon) : respiration CO₂ and DIC coming directly from seawater. $\delta^{18}\text{O}$ variation at micrometer scale results from different process : (1) 1 unity pH variation as revealed by $\delta^{11}\text{B}$ data ; (2) a process which would fractionate oxygen isotope and would be more important at basic pH ; (3) biologic changes linked to the dissepiments creation ; (4) $\delta^{18}\text{O}$ heterogeneity of the different parts of the skeleton with ¹⁸O depleted synapticulae relative to trabeculae.